

nügend verdünnt war. Verfährt man in gleicher Weise mit einer Zinnchloridlösung, so erhält man eine nahezu vollständige Fällung des Zinns in Form eines dicken weissen Niederschlages, der sich verhältnissmässig leicht abfiltriren, aber allerdings in Folge seiner etwas schleimigen Beschaffenheit nicht besonders gut auswaschen lässt. Zu bemerken ist, dass es schwieriger als bei Antimonchlorür ist, durch Übersättigen einer Zinnchloridlösung mit Natronlauge eine klare Lösung zu erhalten, und ferner, dass der Zinnphosphatniederschlag aus concentrirter Lösung mitunter erst nach einigem Erhitzen kommt, daher genügende Verdünnung der Mischung wesentlich ist. Die Übersättigung mit Natronlauge ist in beiden Fällen vorwiegend deshalb nöthig, weil sie den bequemsten Weg bildet, die freie Salzsäure der ursprünglichen Lösungen zu beseitigen und das Quantum der freien Salpetersäure (etwa mit Hilfe eines Indicators) auf den eben nöthigen Betrag zu bringen. Ein starker Salpetersäureüberschuss führt auch kleine Mengen von Zinn in Lösung.

Führt man die beschriebene Arbeit mit einem Gemisch von Antimonchlorür und Zinnchlorid durch, so ist leider der Zinnphosphatniederschlag antimonhaltig; das Filtrat von diesem Niederschlage ist dagegen zinnfrei und gibt mit Schwefelwasserstoff rein orangene Fällungen oder Trübungen durch Schwefelantimon. Es ist mir noch nicht gelungen, die Scheidung quantitativ auszubilden; wohl aber halte ich sie für qualitative Zwecke geeignet, da sie den Vorzug bietet, die Gegenwart von Zinn durch Bildung des Phosphatniederschlages sicher nachzuweisen, und dabei weit schneller durchzuführen ist als die übliche Fällung von Zinn und Antimon mit Zink bei nachfolgender Trennung der Metalle durch Lösen des Zinns in Salzsäure. Die Ausführung der qualitativen Scheidung geschieht am besten, wie folgt.

Die zu verwendende Lösung muss das Zinn in Form des Chlorids enthalten. Ist man dessen nicht sicher, so wird die salzsaure Lösung mit so viel chloresaurem Kalium versetzt, dass sie schliesslich schwach nach Chlor riecht. Hierauf gibt man einen Tropfen Phenolphthalein- oder Lackmuslösung als Indicator zu und vermischt mit so viel Natronlauge, dass eine klare Auflösung bei stark alkalischer Reaction erhalten wird. Ist Zinn vorhanden, so wird die Lösung etwas schwerer, als bei Antimon allein, und in der Regel erst in der Wärme klar. Nunmehr wird ein ausreichender Überschuss einer Lösung von phosphorsaurem Natrium zugesetzt und das Ganze schwach mit Salpetersäure angesäuert.

Man kocht einige Zeit und lässt einige Zeit absitzen. Sollte kein Niederschlag entstanden sein, so verdünnt man und kocht abermals. Gänzliches Ausbleiben eines Niederschlages deutet Abwesenheit von Zinn an. Man filtrirt schliesslich vom Zinnphosphat ab und versetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser, wobei orangene Trübung oder Fällung die Gegenwart von Antimon beweist.

Da ich ursprünglich hoffte, das Verfahren für quantitative Zwecke nutzbar machen zu können und für diesen Fall wichtig war, zu wissen, ob das so oder in anderer Weise erhaltene Zinnphosphat eine constante Zusammensetzung besitzt, habe ich eine Reihe von Analysen solcher Phosphate ausgeführt. Es ergab sich dabei, dass die Menge des erhaltenen Zinnphosphats in keiner festen Beziehung zur Menge des angewendeten Zinns steht, weder wenn man das Phosphat im getrockneten, noch wenn man es im geglühten Zustande wägt. Von 5 genauer untersuchten geglühten Zinnphosphaten ergaben 2 die Durchschnittszusammensetzung 22,21 Proc. P_2O_5 + 77,80 Proc. SnO_2 , die drei anderen 29,53 Proc. P_2O_5 + 70,47 Proc. SnO_2 . Die ersten beiden Phosphate würden der Formel $10 SnO_2, 3 P_2O_5$ oder $3 SnP_2O_7, 7 SnO_2$ und die letzten drei der Formel $9 SnO_2, 4 P_2O_5$ oder $4 SnP_2O_7, 5 SnO_2$ entsprechen. Die geglühten Stanniphosphate sind also wohl als basische Pyrophosphate oder als Gemische von Pyrophosphat mit Zinnoxid anzusprechen, jedoch von wechselnder Zusammensetzung.

Noch sei bemerkt, dass aus salzsaurer Zinnphosphatlösung durch Zink das Zinn nicht abgeschieden wurde. Ebenso verhielt sich eine salzsaure Antimonphosphatlösung gegen Zink wie Eisen. Das Antimonphosphat ist bisher noch nicht weiter untersucht worden.

Laboratorium der Technischen Staatslehranstalten
in Chemnitz, Juni 1899.

Zur Säurebestimmung in sauren Gerbebrühen.

Von

Dr. Paessler und Dr. Spanjer.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. S.

Zur Controlle des Gerbereibetriebes ist es von grossem Werthe, den Säuregehalt der Gerbebrühen schnell und exact bestimmen zu können. In der Fachliteratur finden sich auch mehrere Methoden verzeichnet, die zur Ausführung der Säurebestimmung in Gerbebrühen vorgeschlagen worden sind.

Procter¹⁾ bestimmt den Säuregehalt der Gerbebrühen in der Weise, dass er die Brühen mit Kalkwasser von bekanntem Gehalte titirt, bis sich eine Abscheidung von gerbsaurem Kalk bildet. Diese Methode ist aber nach Simand und Kohnstein²⁾ durchaus ungenügend und wird um so ungenauer, je höher der Gerbstoffgehalt und je niedriger der Säuregehalt ist. Der Vorschlag von Simand und Kohnstein geht dahin, die Sauerbrühe mit MgO im Überschuss zu behandeln. Dabei bilden sich die den Säuren der Brühe entsprechenden Magnesiumsalze, welche in Wasser löslich sind. Dieselben werden von dem überschüssigen MgO abfiltrirt und in einem aliquoten Theil des Filtrates wird das Magnesium als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Aus dem ermittelten Magnesiumgehalt berechnet man den Säuregehalt der Brühe, (auf Essigsäure berechnet). Diese Methode liefert zweifellos Resultate, welche der Wirklichkeit sehr nahe kommen, zumal dann, wenn man den ursprünglichen Magnesiumgehalt der Brühe berücksichtigt; dieselbe lässt sich aber wegen ihrer Umständlichkeit und wegen der verhältnissmässig langen Zeitdauer, die ihre Ausführung in Anspruch nimmt, zur Betriebskontrolle nicht verwenden. Koch³⁾ bestimmt den Säuregehalt der Sauerbrühen, indem er nach dem Ausfällen des Gerbstoffes mit Leimlösung (ursprünglich hat er Eiweisslösung vorgeschlagen) und nach dem Abfiltriren des Niederschlages mit $Ba(OH)_2$ -Lösung titirt, wobei er als Indicator den Gerbstoff der Brühe selbst verwendet. Koch gibt an, dass man Barytlösung so lange zufließen lässt, bis man an einen Punkt kommt, wo ein intensives Dunkelwerden eintritt, bez. bei Fichtenbrühe eine grüne Farbe auftritt. Die Resultate sollen nach Meerkatz⁴⁾ sehr ungenau ausfallen und nur bei Fichtenbrühen einigermaassen befriedigend sein. Nach unseren Erfahrungen gehört zur sicheren Erkennung des Neutralisationspunktes einige Übung; am besten lässt sich der Umschlag bei Fichtenbrühen erkennen, bei welchen der Neutralisationspunkt sich thatsächlich durch eine grüne Farbe kenntlich macht; die Genauigkeit dieser Methode ist für die Bedürfnisse der Praxis vollständig genügend, vor allen Dingen hat dieselbe den Vorzug der schnellen Ausführbarkeit. Man wird diese Methode aber noch verbessern können, wenn man sie in der Weise modificirt, dass man als Indicator nicht den Gerb-

stoff der Brühe verwendet, sondern dass man den Neutralisationspunkt durch Tüpfeln unter Anwendung eines empfindlichen Reagenspapiers ermittelt. Wir haben diesbezügliche Versuche ausgeführt und ausserordentlich befriedigende Resultate erhalten; als Reagenspapier haben wir das von Dieterich-Helfenberg hergestellte Lackmuspapier verwendet.

Die Bestimmung führt man am besten so aus, dass man 25 cc Brühe in ein Becherglas bringt und mit 25 cc Leimlösung versetzt (2 g Gelatine auf 1 l Wasser ist meist die richtige Verdünnung; bei gerbstoffreicheren Brühen nimmt man entsprechend mehr von der Leimlösung oder verwendet stärkere Leimconcentrationen). Man lässt alsdann titrirte $Ba(OH)_2$ -Lösung zufließen und bestimmt den Neutralisationspunkt durch Tüpfeln auf dem genannten Reagenspapiere. Aus den verbrauchten cc $Ba(OH)_2$ -Lösung berechnet man den Säuregehalt der Brühe und drückt denselben in Gramm Essigsäure in 100 cc Brühe aus. Die zum Ausfällen des Gerbstoffes dienende Leimlösung reagirt zuweilen schwach sauer, es ist deswegen der Säurewerth derselben durch Anstellung eines blinden Versuches zu ermitteln und dieser bei der Analyse der Brühen zu berücksichtigen. Häufig bleibt beim Zusammenbringen der gerbstoffhaltigen Sauerbrühe und der Leimlösung die Flüssigkeit klar, der Gerbstoff scheidet sich erst dann flockig aus, wenn die Flüssigkeit annähernd neutral geworden ist; es hängt dies damit zusammen, dass der gerbsaure Leim in sauren Flüssigkeiten löslicher als in neutralen ist. Es lässt sich selbstverständlich statt der $Ba(OH)_2$ -Lösung zum Titriren auch KOH - oder $NaOH$ -Lösung von bestimmtem Gehalt verwenden. Dass diese so modificirte Methode thatsächlich zuverlässige Resultate gibt, zeigen die Ergebnisse von Analysen, die wir nach dieser Richtung hin ausgeführt haben. Zu diesem Zwecke stellten wir uns Sauerbrühen her, die durch Zusatz einer bestimmten Säuremenge zu vollständig süssen Gerbbrühen (durch Extraction von frischem Gerbmateriale) erhalten worden waren. Für den Säurezusatz wählten wir Essigsäure oder Milchsäure; in letzterem Falle wurde der auf Milchsäure berechnete Titer des Barythydrates zu Grunde gelegt. Die zum Ausfällen des Gerbstoffes verwendete Leimlösung reagirte so schwach sauer, dass sich hierfür überhaupt keine Correctur nothwendig machte. Bei 13 derartigen Analysen ergaben sich umstehende Resultate.

Die angeführten Beleganalysen zeigen, dass die grösste Differenz zwischen dem wahren und dem ermittelten Säuregehalt einmal — 2,35 Proc., das andere Mal + 2,38 Proc.

¹⁾ Sitzungsberichte der chem. Gesellschaft zu Newcastle on Tyne, 27. März 1879.

²⁾ Dingler, 1885, Bd. 256.

³⁾ Dingler, 1886, Bd. 264, 395.

⁴⁾ Gerber, 1887, 245.

(in Procenten der vorhandenen Säuremenge ausgedrückt) beträgt; es ist dies ein Analysenfehler, der bei den niedrigen absoluten Säuregehalten der Gerbebrühen für die gerberische Praxis gar nicht in Betracht kommt; im Säuregehalt ist die Abweichung im ungünstigsten Falle noch nicht 0,01 Proc.

Gramm Säure in 100 cc Brühe

vorhanden	gefunden	Differenz	Proc.
0,090	0,088	— 0,002	97,78
0,200	0,199	— 0,001	99,50
0,213	0,208	— 0,005	97,65
0,226	0,223	— 0,003	98,67
0,226	0,228	+ 0,002	100,89
0,378	0,387	+ 0,009	102,38
0,400	0,404	+ 0,004	101,00
0,452	0,450	— 0,002	99,56
0,480	0,487	+ 0,007	101,46
0,542	0,536	— 0,006	98,89
0,599	0,594	— 0,005	99,17
0,618	0,622	+ 0,004	100,65
0,699	0,696	— 0,003	99,57
		— 0,001	99,78

Legt man den Durchschnitt der gefundenen Säuremenge, der 99,78 Proc. des wahren Säuregehaltes beträgt, zu Grunde, so sieht man, dass die geringen Abweichungen lediglich unvermeidliche Analysenfehler sind; dieselben sind aber so geringfügig, dass sie unmöglich die Verwendbarkeit der Methode in Frage stellen können.

Es genügt übrigens für die gerberische Praxis vollständig, die Säuregehalte nur bis auf die 2. Decimale anzugeben; geschieht dies bei den oben angeführten Fällen, so verschwinden die ursprünglichen Differenzen fast vollständig, nur in einigen Fällen tritt eine Differenz von 0,01 Proc. auf, die aber bei der Beurtheilung des Säuregehaltes in Gerbebrühen vollständig belanglos ist.

Wir werden demnächst weitere Mittheilungen über die Trennung von Essigsäure und Milchsäure in Gerbebrühen und über die Gerbstoffbestimmung in sauren Gerbebrühen machen.

Elektrochemie.

Kohlenelektroden. Versuche von J. Zellner (Z. Elektr. 1899, 450) führten zu folgenden Ergebnissen: Die Güte einer Kohle hängt nicht von ihrem spec. Gewicht ab, sondern bloss von ihrer Structur, d. h. von dem Widerstand, den die einzelnen Theilchen der Trennung durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase entgegensetzen; geringe Porosität ist im Allgemeinen günstig, bietet aber auch kein unmittelbares Maass für die Haltbarkeit. — Neutrale oder alkalische Elektrolyte begünstigen die Haltbarkeit der

Elektroden, Sauerstoffentwicklung in saurer Lösung wirkt besonders schädlich, Chlor für sich greift verhältnissmässig wenig an. — Der Verbrauch eines Kohlenkörpers hängt innerhalb gewisser Grenzen nur von der Spannung und Stärke des Stromes ab, d. h. er ist unabhängig von der Gestalt und der wirksamen Oberfläche der Elektrode, d. h.: Stromdichte und Kohlenverbrauch sind (gleiche Elektrolyte vorausgesetzt) einander proportional. — Die Kohlenkörper dauern um so länger aus, je grösser das Leitungsvermögen des Elektrolyten, je niedriger daher die Spannung und die Temperatur des Bades ist. — Richtiges Verhältniss zwischen dem Widerstand der Kohle und dem des Bades verlängert die Lebensdauer der Kohlen.

Zur Herstellung von Carbiden wurden nach J. Landin (D.R.P. No. 104 568) die mit Theer u. dgl. gemischten Rohstoffe bis zur Bildung einer gleichmässig gesinterten Masse auf 300 bis 500° erhitzt. Es werden z. B. für Calciumcarbid 60 Th. Kalk oder 105 Th. Kalkstein und 40 Th. Kohle in pulverförmigem Zustande mit 5 bis 10 Proc. Theer o. dgl. vermischt. Die Mischung wird zu Briquettes gepresst und am besten unter Druck einer Erhitzung von etwa 450° ausgesetzt, wobei die Briquettes gleichförmig gesintert werden und in den elektrischen Ofen eingeführt werden können. Für die Vorwärmung, für welche die gesinterte Masse ihrer grösseren Haltbarkeit wegen geeignet ist, kann man das bei der Carbidbildung entwickelte Kohlenoxyd verwenden. Die Einführung der gesinterten Masse kann durch einen hohlen Cylinder geschehen, welcher zugleich eine der Kohlenelektroden bilden kann. Um eine gleichmässige Abnutzung der Elektroden zu erzielen und die durch zwischen diesen entstehende Schlackenbildung hervorgerufenen Übelstände zu vermeiden, können dieselben um ihre Längsrichtung beweglich gemacht werden, abgesehen davon, dass sie auf bekannte Weise in Bezug auf den Elektrodenabstand stellbar sind. Durch Zusatz von Graphit und dergl. kann das Leitungsvermögen der Masse erhöht werden. — Auf analoge Weise verfährt man bei der Darstellung anderer Carbide.

Elektrolytische Gewinnung von Zink. Nach W. Hentschel und P. W. Hofmann (D.R.P. No. 104 110) hätte einen maassgebenden Fortschritt das auf Elektrolyse von Chlorzinklösung unter Anwendung löslicher Eisenanoden beruhende Patent No. 67 303 gebracht, wenn es wirklich möglich wäre, unter den dort angegebenen Verhältnissen