

Name	Zeichen	Probetafel	Amerikan. Commission
Calcium	Ca	39,76	39,8
Cer	Ce	138,00	138,0
Chlor	Cl	35,18	35,18
Chrom	Cr	51,74	51,7
Eisen	Fe	55,47	55,5
Erbium	Er	164,70	164,7
Fluor	F	18,91	18,9
Gadolinium	Gd	155,57	155,2
Gallium	Ga	69,50	69,5
Germanium	Ge	71,93	71,9
Gold	Au	195,74	195,7
Helium	He	4,00	3,93
Indium	In	113,10	113,1
Iridium	Ir	191,66	191,7
Jod	J	125,89	125,89
Kalium	K	38,82	38,82
Kobalt	Co	58,80	58,55
Kohlenstoff	C	11,91	11,9
Krypton	Kr	81,00	81,15
Kupfer	Cu	63,12	63,1
Lanthan	La	137,59	137,6
Lithium	Li	6,97	6,97
Magnesium	Mg	24,10	24,1
Mangan	Mn	54,57	54,6
Molybdän	Mo	95,26	59,3
Natrium	Na	22,88	22,88
Neodym	Nd	142,52	142,5
Neon	Ne	19,86	19,8
Nickel	Ni	58,30	58,25
Niob (Kolumbium) .	Nb	93,02	93,0
Osmium	Os	189,55	189,6
Palladium	Pd	106,00	106,2
Phosphor	P	30,75	30,75
Platin	Pt	193,41	193,4
Praseodym	Pr	139,41	139,4
Quecksilber	Hg	198,50	198,50
Rhodium	Rh	102,23	102,2
Rubidium	Rb	84,75	84,75
Ruthenium	Ru	100,91	100,9
Samarium	Sa	149,20	149,2
Sauerstoff	O	15,88	15,88
Scandium	Sc	43,78	43,8
Schwefel	S	31,83	31,83
Selen	Se	78,58	78,6
Silber	Ag	107,11	107,11
Silicium	Si	28,18	28,2
Stickstoff	N	13,92	13,93
Strontium	Sr	86,95	86,95
Tantal	Ta	181,45	181,5
Tellur	Te	126,73	126,1?
Terbium	Tb	158,80	158,8
Thallium	Tl	202,61	202,61
Thor	Th	230,80	230,8
Thulium	Tu	169,40	169,4
Titan	Ti	47,79	47,8
Uran	U	237,77	237,8
Vanadin	V	50,99	51,0
Wasserstoff	H	1,00	1,00
Wismuth	Bi	206,54	206,5

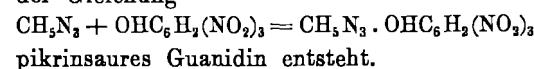
Name	Zeichen	Probetafel	Amerikan. Commission
Wolfram	W	182,60	182,6
Xenon	Xe	127,10	127
Ytterbium	Yb	171,88	171,9
Yttrium	Y	88,35	88,3
Zink	Zn	64,91	64,9
Zinn	Sn	118,10	118,1
Zirkon	Zr	89,72	89,7

Die von der Commission der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorgeschlagenen abweichenden Werthe hier nochmals zu besprechen¹¹⁾), liegt keine Veranlassung vor, da trotz einiger in ihrer heurigen Tabelle angebrachten sehr nothwendigen und nun auch theilweise motivirten Verbesserungen für die überraschendsten Zahlen dieser Commission noch immer jeder Commentar fehlt. Der Analytiker hat aber ein Recht darauf zu wissen, warum er einen bestimmten Atomgewichtswert bevorzugen soll¹²⁾.

Verfahren zur Bestimmung von Guanidin.

Von Dr. A. Vozárik, Hamm a. d. Sieg.

Zum qualitativen Nachweis von Guanidin hat Franz Emich¹⁾ eine Reaction angegeben, die auf der Fällbarkeit des Guanidins durch Pikrinsäure beruht, wobei im Sinne der Gleichung



Diese Reaction lässt sich auch zur quantitativen Bestimmung von Guanidin benutzen²⁾, wenn bei dem Ausfällen und Waschen des Guanidinniederschlags seinen Löslichkeitsverhältnissen Rechnung getragen wird. So zunächst muss die Fällung nicht in (pikrin-)saurer Lösung wie bei Emich, sondern in alkalischer vorgenommen werden, es müssen ferner bei den Arbeitslösungen bestimmte Concentrationen innegehalten werden, endlich hat auch das Auswaschen des Guanidinniederschlags nicht mit reinem Wasser zu geschehen. Ich benutze als Waschlüssigkeit dieselbe Lösung, die auch zum Fällen dient. Allerdings wird dadurch an dem Gewicht des Filters wie auch des Niederschlags eine Correction nöthig, dieselbe ist aber nicht derart, dass sie die Brauchbarkeit der Resultate beeinträchtigen würde.

¹¹⁾ Vgl. diese Zeitschrift 1901, 841 und 1902, 8.

¹²⁾ Vgl. F. W. Clarke, The Calculation of Atomic Weights, American Chemical Journal 1902, XXVII, 321.

¹⁾ Chemiker-Ztg. 1891, 15, 183. Sitzungsbericht der Wiener Akad. d. Wissensch. 22. Jan. 1891.

²⁾ Hierauf wurde auch schon von Prof. Emich hingewiesen.

Die Fällung des Guanidins aus alkalischer (ammoniakalischer) Lösung bietet doppelten Vortheil, einmal wird so das Mitfallen gewisser Verunreinigungen des techn. Products verhindert³⁾, dann auch eine vollkommenere Abscheidung des Guanidins erzielt.

Löslichkeit des Guanidinpikratis. In heissem destill. Wasser löst sich das Pikrat reichlich auf, beim Erkalten der gesättigten Lösung auf Zimmertemperatur scheidet es sich jedoch grösstentheils wieder aus.

Bei Zimmertemperatur (18—20° Cels.) wird ein Theil Guanidinpikrat von 1280 Thl. dest. Wassers gelöst.

Erheblich geringer ist seine Löslichkeit in Lösungen von Ammonpikrat. Ich habe deshalb versucht, eine kaltgesättigte Lösung von Ammonpikrat, die 1,2 Proc. an Salz gelöst enthält, zur Fällung zu verwenden. Diese Lösung ist aber nicht genügend haltbar, denn sie setzt schon nach wenigen Tagen ruhigen Stehens Salz ab, auch wird sie durch Lösungen anderer Salze z. B. durch eine 1-proc. Ammonnitrat-Lösung direct gefällt.

Genügend haltbar erwies sich erst eine 0,8-proc. Lösung, die nur zu etwa $\frac{2}{3}$ mit Ammonpikrat gesättigt ist. Von dieser Lösung lösen etwa 13000 Th. 1 Th. Guanidinpikrat⁴⁾. Die Löslichkeit des Guanidin-

³⁾ Technische Guanidinprodukte enthalten zuweilen eine Verunreinigung, die wie das Guanidin durch Pikrinsäure fallbar ist. Die Fällung sieht dem Guanidinpikrat ähnlich aus, ist gelb und kristallisch. Die Krystallnadeln der frgl. Verunreinigung werden aber erheblich länger und sind auch nur in sauren (pikrin-, phosphor- oder essigsäuren) Lösungen unlöslich, von alkalischen dagegen werden sie leicht gelöst. Diese Löslichkeitsunterschiede machen auch eine getrennte Bestimmung beider Körper möglich. Man fällt zunächst aus ammoniakalischer Lösung das Guanidin aus, dann aus dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die frgl. Verunreinigung. In einem Guanidinproduct fanden sich bis 12 Proc. der letzteren vor.

⁴⁾ Die Ermittelung der Löslichkeit geschah hier durch warmes Auflösen verschieden grosser Mengen von Guanidinpikrat in der 0,8-proc. Ammoniumpikratlösung. Nach dem Abkühlen auf Zimmerwärme schieden die Lösungen mehr oder weniger schnell einen Theil des Guanidinpikratis wieder aus. Es wurde die Gehaltsgrenze ermittelt, bei der in 2 Tagen keine Ausscheidung von Guanidinpikrat erfolgt war, und als Löslichkeitsgrenze angesehen. Diese Grenze lag bei 0,0100 g und 0,0050 g Guanidinpikrat in 100 ccm der 0,8-proc. Ammoniumpikratlösung. Hiernach wird 1 Th. Guanidinpikrat von etwa 13000 Th. einer 0,8-proc. Ammoniumpikratlösung von Zimmertemperatur gelöst. Diese Zahl ist nur annähernd richtig, denn es hängt ja von der Versuchsdauer ab, was man als Grenzgehalt findet. Bei weniger als 2 Tagen setzen 0,01 g Guanidinpikrat in 100 ccm der Ammoniumpikratlösung kein Salz ab, bei sehr langer Dauer (nach einigen Monaten) dagegen scheiden auch 0,005 g Guanidinpikrat in 100 ccm der Ammoniumpikratlösung noch etwas Salz aus.

pikrats beträgt hier also nur etwa $\frac{1}{10}$ von der in reinem Wasser.

Fällungs- und Waschflüssigkeit. Diese Ammonpikratlösung, mit Guanidinpikrat gesättigt und mit Ammoniak alkalisch gemacht, wird als Fällungsflüssigkeit benutzt. Sie wird bereitet durch Auflösen von 8 g Ammonpikrat, 0,075 g Guanidinpikrat und 5 ccm Ammoniak von 0,91 spec. Gewicht in 1 l destill. Wassers.

Die Lösung dient, wie schon erwähnt, auch als Waschflüssigkeit zum Auswaschen des Guanidinniederschlags⁵⁾.

Concentration der Guanidinlösung. Ich untersuchte Lösungen mit 0,4 Proc., 0,8 Proc. und 1 Proc. an Guanidinsalz. Bei Lösungen mit 0,8—1 Proc. an Guanidinsalz fand ich die Resultate gleich gut, bei der 0,4-proc. Lösung rund 2 Proc. (98 Proc. statt 100 Proc.) zu niedrig.

Die Guanidinlösung wird ebenfalls ammoniakalisch gemacht und, wenn sie dabei trüb geworden (Bleigehalt), filtrirt. Man verfährt bei der Bestimmung wie folgt. 8 g des Guanidinsalzes werden in destill. Wasser, das ammoniakalisch gemacht wird, gelöst und die Lösung auf 1 l gebracht. Nach 2—3-stündigem Stehen und Entfernen von etwa ausgeschiedenem Blei werden 25 ccm der Lösung mit 100 ccm der Ammoniumpikratlösung durch tropfenweisen Zusatz ausgefällt. Nach 6—12 Stunden wird der Niederschlag in den Gooch-Tiegel gebracht, mit reiner Fällungsflüssigkeit wie üblich ausgewaschen, die Flüssigkeit so weit als möglich abgesaugt, bei 110° C. getrocknet und gewogen.

Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht der Formel



Correction der Niederschlag- und Filtergewichte. Da zum Auswaschen des Niederschlags kein reines Wasser, sondern die Lösung von Ammoniumpikrat verwendet wird, so nehmen der Niederschlag sowohl wie auch das Filter etwas Ammoniumpikrat aus der Waschflüssigkeit auf, dessen Gewicht an dem Bruttogewicht des Niederschlags corrigirt werden muss.

Die Menge des aufgenommenen Ammoniumpikratis habe ich in besonderen Versuchen, im Niederschlag zu 1 Proc. vom Gewichte des Niederschlags⁶⁾, in der Asbestfüllung

⁵⁾ Ihre Haltbarkeit hängt von der Gleichmässigkeit der Temperatur des Aufbewahrungsraumes ab. Im hiesigen Laboratorium hielt sie sich etwa $\frac{1}{2}$ Jahr lang unverändert, später setzte sie Salz ab. Ihr Salzgehalt ging dabei von 0,8 Proc. auf 0,66 Proc. zurück.

⁶⁾ Zu seiner Ermittelung wurde eine passende Menge an Guanidinpikrat in den Gooch-Tiegel

des Gooch-Tiegels zu 2,4—2,6 Proc. vom Gewichte der Asbestfüllung ermittelt. Diese Mengen sind also von dem Bruttogewicht des Niederschlags in Abzug zu bringen.

Beleganalysen. Das Guanidinnitrat, mit welchem diese Analysen ausgeführt wurden, war aus weissem Handelsproduct durch wiederholtes Umkristallisiren aus mässig verdünnten Lösungen dargestellt worden. Das Salz war frei von Rhodanverbindungen; an mineralischen Verunreinigungen (Asche) enthielt es nur 0,008 Proc. und an Feuchtigkeit 0,07 Proc.

Angewandt: 0,1998 g⁷⁾) Guanidinnitrat in 0,8-proc. Lösung.

Erhalten:

1. Guanidinpikrat, Brutto	0,4844 g
Niederschlags-Correction	0,0048 "
Asbest-Correction für 0,37 g	<u>0,0092</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,4704 g =
	99,79 Proc. Nitrat.
2. Guanidinpikrat, Brutto	0,4830 g
Niederschlags-Correction	0,0048 "
Asbest-Correction für 0,39 g	<u>0,0097</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,4685 g =
	99,38 Proc. Nitrat.
3. Guanidinpikrat, Brutto	0,4854 g
Niederschlags-Correction	0,0048 "
Asbest-Correction für 0,32 g	<u>0,0077</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,4729 g =
	100,30 Proc. Nitrat.
4. Guanidinpikrat, Brutto	0,4886 g
Niederschlags-Correction	0,0049 "
Asbest-Correction für 0,33 g	<u>0,0082</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,4755 g =
	100,90 Proc. Nitrat.

gebracht, mit reinem destill. Wasser ausgewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Durch dieses Guanidinpikrat wurde dann so viel der Ammoninpikratlösung durchfiltrirt, wie bei der Analyse zum Auswaschen des Niederschlags nöthig war. Das Guanidinpikrat wurde dann wieder getrocknet und gewogen. Seine Gewichtszunahme entsprach der aus der Ammoninpikratlösung durch den Niederschlag und das Filter zusammen aufgenommenen Salzmenge.

Zur Ermittelung der von dem Filter allein aufgenommenen Salzmenge wurde in ähnlicher Weise durch das gewogene aber leere Filter die Waschlüssigkeit durchfiltrirt und dann die Gewichtszunahme des Filters festgestellt.

0,43 g und 0,45 g der Asbestfüllung des Gooch-Tiegels nahmen 0,0100 g resp. 0,0120 g an Gewicht zu, entsprechend 2,4 Proc. und 2,6 Proc. vom Gewicht des Asbestes.

0,8670 g und 1,2480 g reines Guanidinpikrat und die obigen Asbestmengen des Filters nahmen aus der Waschlüssigkeit an Salz zusammen 0,0190 g und 0,0240 g auf.

Hiervon entfallen auf die Asbestfüllung . . . 0,0100 g , 0,0120 g es verbleiben für

den Niederschlag . 0,0090 g , 0,0120 g entsprechend rund 1 Proc. vom Gewicht des Guanidinpikratis.

⁷⁾ Wasser- und aschenfrei.

Angewandt: 0,3997 g⁷⁾) Guanidinnitrat in 0,8-proc. Lösung.

Erhalten:

5. Guanidinpikrat, Brutto	0,9611 g
Niederschlags-Correction	0,0096 "
Asbest-Correction für 0,40 g	<u>0,0099</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,9425 g =
	99,95 Proc. Nitrat.
6. Guanidinpikrat, Brutto	0,9544 g
Niederschlags-Correction	0,0095 "
Asbest-Correction für 0,34 g	<u>0,0085</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,9364 g =
	99,31 Proc. Nitrat.

Angewandt: 0,2498 g⁷⁾) Guanidinnitrat in 1-proc. Lösung.

Erhalten:

7. Guanidinpikrat, Brutto	0,6046 g
Niederschlags-Correction	0,0060 "
Asbest-Correction für 0,27 g	<u>0,0067</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,5919 g =
	100,44 Proc. Nitrat.
8. Guanidinpikrat, Brutto	0,6037 g
Niederschlags-Correction	0,0060 "
Asbest-Correction für 0,25 g	<u>0,0062</u> "
Guanidinpikrat, Netto	0,5915 g =
	100,40 Proc. Nitrat.

Der Mittelwerth beträgt 100,06 Proc., mit einem Fehler von \pm 0,55 Proc. der einzelnen Bestimmung.

Der Ventilator im Schwefelsäurebetriebe, ein Beitrag zur Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.

Von Dr. Otto Mühlhäuser.

Bekanntlich entsteht beim Abrösten von Kies oder Blende ein Verbrennungsgas, das in Folge der Erhitzung leichter als ein gleiches Volum atmosphärischer Luft ist, darum in den Rostöfen einen Auftrieb erleidet und die Erscheinung des Zuges hervorbringt, welch letzterer durch die in den Bleikammern stattfindende Condensation wesentlich verstärkt wird. Die Abgase der Fabrikation liess man früher von der letzten Kammer, später vom Gay-Lussac-Thurm aus, einfach ins Freie entweichen. Es ist klar, dass unter derartigen Betriebsverhältnissen der Zug sehr häufig durch die Druckschwankungen der Atmosphäre u. s. w. beeinträchtigt wurde und ein flotter Betrieb im Sinne von heute ausgeschlossen war.

Zur Verstärkung des Zuges hat man sich dann auch in der Schwefelsäurefabrikation ziemlich allgemein des Schornsteins bedient, der ja noch bis vor Kurzem, bei allen zu Verbrennungen dienenden Apparaten, das einzige Mittel zum Ansaugen der Luft und