

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 besprechen<sup>11)</sup>, 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 Atomgewichtswerth bevorzugen soll<sup>12)</sup>.

### Verfahren zur Bestimmung von Guanidin.

Von Dr. A. Vozárik, Hamm a. d. Sieg.

Zum qualitativen Nachweis von Guanidin hat Franz Emich<sup>1)</sup> eine Reaction angegeben, die auf der Fällbarkeit des Guanidins durch Pikrinsäure beruht, wobei im Sinne der Gleichung

$$\text{CH}_5\text{N}_3 + \text{OHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 = \text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{OHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$$

pikrinsaures Guanidin entsteht.

Diese Reaction lässt sich auch zur quantitativen Bestimmung von Guanidin benutzen<sup>2)</sup>, 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 Waschflüssigkeit dieselbe Lösung, die auch zum Füllen 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.

<sup>11)</sup> Vgl. diese Zeitschrift 1901, 841 und 1902, 8.

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

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1891. 15. 183. Sitzungsbericht der Wiener Akad. d. Wissensch. 22. Jan. 1891.

<sup>2)</sup> 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. Productes verhindert<sup>3)</sup>, dann auch eine vollkommenere Abscheidung des Guanidins erzielt.

Löslichkeit des Guanidinpikrats. 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. Guanidinpikrat<sup>4)</sup>. Die Löslichkeit des Guanidin-

<sup>3)</sup> Technische Guanidinproducte enthalten zuweilen eine Verunreinigung, die wie das Guanidin durch Pikrinsäure fällbar ist. Die Fällung sieht dem Guanidinpikrat ähnlich aus, ist gelb und krystallinisch. Die Krystallnadeln der fgl. 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 fgl. Verunreinigung. In einem Guanidinproduct fanden sich bis 12 Proc. der letzteren vor.

<sup>4)</sup> Die Ermittlung 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 Guanidinpikrats 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. Ammonpikratlösung. Hiernach wird 1 Th. Guanidinpikrat von etwa 13000 Th. einer 0,8-proc. Ammonpikratlösung 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 Ammonpikratlösung kein Salz ab, bei sehr langer Dauer (nach einigen Monaten) dagegen scheiden auch 0,005 g Guanidinpikrat in 100 ccm der Ammonlösung 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 Guanidinniederschlags<sup>5)</sup>.

Concentration der Guanidinlösung. Ich untersuchte Lösungen 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 Ammonpikrat verwendet wird, so nehmen der Niederschlag sowohl wie auch das Filter etwas Ammonpikrat aus der Waschflüssigkeit auf, dessen Gewicht an dem Bruttogewicht des Niederschlags corrigirt werden muss.

Die Menge des aufgenommenen Ammonpikrats habe ich in besonderen Versuchen, im Niederschlag zu 1 Proc. vom Gewichte des Niederschlags<sup>6)</sup>, in der Asbestfüllung

<sup>5)</sup> 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.

<sup>6)</sup> Zu seiner Ermittlung 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 Umkrystallisiren 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 g<sup>7)</sup> Guanidinnitrat in 0,8-proc. Lösung.

Erhalten:

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

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

Zur Ermittlung der von dem Filter allein aufgenommenen Salzmenge wurde in ähnlicher Weise durch das gewogene aber leere Filter die Waschflüssigkeit 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 Guanidinipikrat und die obigen Asbestmengen des Filters nahmen aus der Waschflüssigkeit 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 Guanidinipikrats.

<sup>7)</sup> Wasser- und aschenfrei.

Angewandt: 0,3997 g<sup>7)</sup> Guanidinnitrat in 0,8-proc. Lösung.

Erhalten:

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

Angewandt: 0,2498 g<sup>7)</sup> Guanidinnitrat in 1-proc. Lösung.

Erhalten:

7. Guanidinipikrat, Brutto . . . . . 0,6046 g  
Niederschlags-Correction . . . . . 0,0060 "  
Asbest-Correction für 0,27 g . . . 0,0067 "  
Guanidinipikrat, Netto . . . . . 0,5919 g =  
100,44 Proc. Nitrat.
8. Guanidinipikrat, Brutto . . . . . 0,6037 g  
Niederschlags-Correction . . . . . 0,0060 "  
Asbest-Correction für 0,25 g . . . 0,0062 "  
Guanidinipikrat, 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