

und etwa 75 000 tons aus Blende etc. gemacht wurde. Das bedeutet seit 10 Jahren gerade eine Verdoppelung, und man muß annehmen, daß die Vereinigten Staaten auch auf diesem Gebiete ihr Mutterland in Bälde überholt haben werden.

Aber auch Deutschland ist schon auf dem Wege hierzu. Für 1882 veranschlagte Hasenclever die hier gewonnene Schwefelsäure (als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) auf 279 356 tons; für 1898 auf 659 554 tons; für 1901 berechne ich 878 000 tons. Dann kommt Frankreich, wo 1899 492 000 tons  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt wurde; Italien und Österreich mit je ungefähr 200 000 tons, Belgien mit 164 000 tons, Rußland mit 125 000 tons, Japan mit ca. 50 000 tons. Die Produktionsziffern der übrigen Länder, von denen wohl nur noch Spanien und die drei skandinavischen Länder mit größeren Zahlen in Betracht kommen, lassen sich nicht einmal annähernd schätzen. Ich sehe daher davon ab, eine Zahl zu nennen, welche die Gesamtproduktion von Schwefelsäure auf der Erde bezeichnen soll. Fraglos überragt diese Produktion der Menge nach weitaus alle übrigen chemischen Industrien. Daß die Schwefelsäure-Industrie aber auch in Bezug auf ihre stete Fortentwicklung in technischer Beziehung keiner andern nachsteht, das werden Ihnen die hier gegebenen kurzen Mitteilungen wohl erwiesen haben.

### Die fraktionierte Verbrennung von Gasen mittels Palladiumasbest.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium  
der Kgl. Bergakademie Freiberg i. S.)

Von O. Brunck.

Vor einiger Zeit veröffentlichte K. Charitschkow im Journal der russ. phys. chem. Gesellschaft zwei Abhandlungen<sup>1)</sup> über die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Isopentan und Methan mittels Palladiumasbest nach der Methode von Cl. Winkler. Praktische Bedeutung kommt nur der Bestimmung von Wasserstoff bei Gegenwart von Methan auf dem Wege der fraktionierten Verbrennung zu, da Kohlenoxyd leicht durch Absorption mit Kupferchlorür entfernt werden kann und Isopentan doch nur höchst selten Gegenstand der technischen Gasanalyse sein dürfte. Für diesen Zweck allein ist auch die Methode von Cl. Winkler empfohlen worden, während er für andere brennbare Gase nur die Möglichkeit ihrer

quantitativen Bestimmung durch Verbrennung mittels erhitzten Palladiumasbestes angedeutet hat. Ich werde mich daher in der Folge ausschließlich mit demjenigen Teile der Arbeit Charitschkows befassen, der von dem Verhalten eines Gemisches von Wasserstoff und Methan gegen erhitzten Palladiumasbest handelt.

Auf Grund seiner Versuche kommt der russische Forscher zu dem Resultate, daß die Methode von Winkler zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan unbrauchbar sei, da infolge der bedeutenden Verbrennungswärme des Wasserstoffs die Temperatur des Palladiumasbestes, auch wenn dieser vorher nur auf die zur Verbrennung des Wasserstoffs genügende Temperatur von  $90^\circ$  erhitzt worden war, so hoch steige, daß stets eine beträchtliche Menge des Methans mitverbrenne. Diese Erklärung, so plausibel sie auf den ersten Blick dem mit der Methode nicht näher Vertrauten erscheinen mag, überraschte mich aufs höchste, da sie im strikten Gegensatze zu den Erfahrungen stand, die ich im Laufe von etwa 10 Jahren bei zahllosen Gasanalysen mit der Methode gemacht hatte. Ich hielt es daher für geboten, die Versuche Charitschkows und die von ihm daraus gezogenen Schlußfolgerungen einer eingehenden Nachprüfung zu unterziehen.

Bei Durchsicht der Originalabhandlung, die mir anfangs nur im Auszuge<sup>2)</sup> bekannt geworden war, ersah ich, daß jener Forscher zu seinem Urteile über die Brauchbarkeit der Winklerschen Methode auf Grund von zwei Versuchen gekommen war, die unter ganz andern als den von ihrem Urheber vorgeschriebenen Bedingungen ausgeführt waren. Eine Abweichung prinzipieller Natur besteht in der Anwendung von reinem Sauerstoff zur Verbrennung an Stelle von Luft. Hierbei ist es, wie ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann, allerdings unmöglich, ein teilweises Mitverbrennen des Methans hintan zu halten. Selbst bei langsamem Überleiten der mit Sauerstoff gemengten brennbaren Gase über ganz schwach erhitzten Palladiumasbest gerät dieser in helle Rotglut, so daß die Entzündungstemperatur des Methans leicht erreicht werden kann, die für das reine Gas bei  $740^\circ$  liegt. Tatsächlich enthielt der verbliebene Gasrest stets beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd. Bei Abwesenheit von Wasserstoff findet hingegen nicht die geringste Volumabnahme statt, wenn man Methan mit reinem Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnisse gemischt über schwach erhitzten Palladiumasbest leitet. Schienen hierdurch

<sup>1)</sup> Journ. phys. chem. Ges. 34, 461 und 710, 1902.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralblatt 1903, I, 195.

allein schon die auffälligen Ergebnisse der Versuche Charitschkows eine genügende Erklärung gefunden zu haben, so habe ich doch, um alle Zweifel zu beseitigen, die Methode der fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff und Methan mittels Palladiumasbest auf ihre Brauchbarkeit für die technische Gasanalyse an einer größeren Reihe von Versuchen geprüft, die ich nachstehend mitteile.

Der verwandte Wasserstoff war durch Elektrolyse von verdünnter Kalilauge, das Methan aus Jodmethyl nach der Methode von Gladstone und Tribedargestellt worden. Das Methan wurde durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure und Kalilauge gereinigt. Etwas Luftsauerstoff wurde ihm durch Phosphor entzogen. Methan hindert auch in großen Mengen die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor nicht im mindesten. Die entgegengesetzten Angaben vieler Lehr- und Handbücher sind offenbar darauf zurück zu führen, daß das zu den Versuchen verwendete Methan ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, von denen bereits 0,05 Volumprocente genügen, um die Wirkung des Phosphors gegenüber Sauerstoff vollständig aufzuheben. Behandelt man aber ein solches Gasgemisch vorher mit rauchender Schwefelsäure, wobei oft eine sichtbare Volumabnahme gar nicht wahrzunehmen ist, so findet völlige Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor statt. Das so gereinigte Methan war frei von Wasserstoff und enthielt nur noch etwas Stickstoff, der vernachlässigt werden konnte, da in dem Gemische von Wasserstoff und Methan stets nur der erstere quantitativ bestimmt wurde.

Die Gase wurden in einer Hempelschen Bürette in wechselndem Verhältnisse zur Abmessung gebracht, wobei das Volumen des Gemisches in der Regel 25 ccm nicht überschritt. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff wurde in Form von Luft zugesetzt, indem man die Gase mit Luft bis auf ein Gesamtvolumen von nahezu 100 ccm verdünnte.

Vor jeder Ablesung wurde 5 Minuten gewartet. Die den Palladiumasbest enthaltende Verbrennungskapillare wurde mit einem ganz kleinen Flämmchen, dessen Spitze etwa 2 bis 3 cm von der Kapillare entfernt war, erhitzt und das Gasgemisch so langsam über den Palladiumasbestfaden geführt, daß nur das dem Gasstrom zugewendete Ende desselben in schwaches Glühen geriet. Ist die Menge des Wasserstoffs nur gering, so beobachtet man häufig gar kein Erglühen, trotzdem vollständige Verbrennung stattfindet. Dasselbe ist mitunter der Fall bei Benutzung einer Verbrennungskapillare, die bereits lange im Gebrauche war. Das Überleiten des Gases

wurde wiederholt, bis keine Volumenabnahme mehr stattfand; doch erwies sich die Verbrennung des Methans stets schon nach einmaligem Ausführen der Operation als vollständig. Bei Wiederholung derselben kann man das Gasgemisch rascher über den Palladiumasbest führen. Nach Bestimmung der Kontraktion wurde der Gasrest stets in eine Kalipipette übergeführt behufs Absorption eventuell durch Mitverbrennen von Methan gebildeten Kohlendioxyds.

Nachstehend seien die Resultate einer Versuchsserie mitgeteilt, bei welcher namentlich der nach Angabe von Charitschkow ungünstigste Fall berücksichtigt wurde, nämlich wenn die Menge des Wasserstoffs gegenüber der des Methans bedeutend überwiegt. Die Angaben sind in ccm gemacht.

No.	Angewandt				Zur Verbrennung des H erforderliche O	Ge-funden H	Ge-bildet CO <sub>2</sub>
	H	CH <sub>4</sub>	Luft	darin O			
1	8,5	15,6	73,0	15,3	4,25	8,4	—
2	11,1	10,7	66,3	13,9	5,55	11,0	—
3	14,5	11,3	70,0	14,7	7,25	14,4	—
4	16,1	9,6	71,8	15,1	8,05	15,8	—
5	17,8	6,2	72,8	15,3	8,9	17,6	—
6	18,4	5,1	75,2	15,8	9,2	18,2	—
7	19,5	5,5	71,5	15,1	9,75	19,5	0,2
8	19,6	6,8	71,4	15,0	9,8	19,4	—
9	8,2	23,1	68,1	14,3	4,1	8,2	—
10	9,5	22,7	65,1	13,8	4,75	9,6	0,7
11	10,6	21,1	65,9	13,9	5,3	10,5	—
12	16,0	18,0	58,3	12,2	8,0	15,8	—
13	20,4	12,0	65,5	13,8	10,2	19,8	—
14	24,4	5,1	68,6	14,4	12,2	24,1	0,1

Bei Versuch 1—6 betrug das Gesamtvolumen beider Gase weniger als 25 ccm. Die Verbrennung des Wasserstoffs war stets nach einmaligem Überleiten des Gasgemisches über den Palladiumasbest eine vollständige; Kohlensäure fand sich in dem verbliebenen Gasrest in keinem Falle. Bei Versuch 7—14 wurden 25 ccm und mehr von beiden Gasen zusammen angewandt. Auch in diesen Fällen verlief die Verbrennung des Wasserstoffs häufig ganz normal (Versuch 8, 11 und 12). Mitunter, insbesondere wenn eine bereits lange Zeit im Gebrauche befindliche Verbrennungskapillare benutzt wurde, verlief die Wasserstoffverbrennung so träge, daß erst nach mehrfach wiederholtem Überleiten des Gases über den schwach erhitzten Asbestfaden Volumkonstanz eintrat. Dabei wurde dann oft die aus der Volum-Kontraktion berechnete Wasserstoffmenge etwas zu niedrig gefunden. Es müssen sich also geringe Mengen von Wasserstoff der Verbrennung entzogen haben. Erhitzte man die Verbrennungskapillare etwas stärker, so war auch in solchen Fällen schon bei einmaligem Über-

leiten die Verbrennung des Wasserstoffs eine vollständige; aber der verbliebene Gasrest enthielt dann häufig etwas Kohlendioxyd (Vers. 7, 10 u. 14).

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende bei Ausführung der Methode einzuhaltende Bedingungen:

1. Man verwende zur Untersuchung nicht mehr als 25 ccm des brennbaren Gasgemisches.

2. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff muß in Form von Luft zugesetzt werden. Nur in dem seltenen Falle, daß die brennbaren Gase sehr stark durch Stickstoff verdünnt sind, ist die Anwendung reinen Sauerstoffs zulässig.

3. Der Palladiumasbest darf durch das unter der Kapillare befindliche Flämmchen nur ganz schwach erhitzt werden.

4. Die Überführung des Gasgemisches hat so langsam zu erfolgen, daß der Asbestfaden nur an dem der Eintrittsstelle des Gases zugewendeten Ende in schwaches Glühen gerät.

Unter diesen Bedingungen ist die Verbrennung des Wasserstoffs eine vollständige, ohne daß die geringste Menge Methan mit verbrennt, selbst wenn die Menge des ersteren diesem gegenüber stark überwiegt. Doch ist es ratsam, den Gasrest nach der Verbrennung zur Kontrolle mit Kalilauge zu behandeln, um sich von der Abwesenheit von Kohlendioxyd zu überzeugen. Das Methan kann dann in derselben Portion nach Zusatz von reinem Sauerstoff in der Drehschmidt'schen Kapillare verbrannt werden.

Vergleicht man die ermittelten Versuchsbedingungen mit den von Cl. Winkler für die Ausführung der Methode gegebenen Vorschriften, so zeigt sich, daß sich dieselben mit diesen vollständig decken. Richtig ausgeführt, was keineswegs besondere Erfahrung oder Übung erfordert, kommt diese Methode den übrigen, in der technischen Gasanalyse zur Bestimmung brennbarer Gase gebräuchlichen, an Genauigkeit vollständig gleich, übertrifft jedoch die meisten an Einfachheit hinsichtlich der Ausführung und Apparatur.

Um die Brauchbarkeit der Methode darzutun, seien noch die Ergebnisse je zweier Wasserstoffbestimmungen in praktischen Fällen mitgeteilt.

1. Bestimmung des Wasserstoffs in Leuchtgas.

Angewandt . . . . .	100,0 ccm
Nicht absorbierbarer Gasrest . . . . .	83,0 -
Hiervon zur H-Bestimmung verwendet . . . . .	22,8—24,7 ccm
Wasserstoff gefunden . . . . .	13,94—15,14 ccm
Entsprechend . . . . .	50,7—50,9 Vol.-Proz.

2. Bestimmung des Wasserstoffs in aus Natriumacetat und Ätznatron entwickeltem Methan.

Angewandt . . . . .	100,0 ccm
Nicht absorbierbarer Gasrest . . . . .	95,7 -
Hiervon zur H-Bestimmung verwendet . . . . .	19,2—20,4 ccm
Wasserstoff gefunden . . . . .	2,20—2,34 ccm
Entsprechend . . . . .	11,0—11,0 Vol.-Proz.

Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen besser, als man mit Rücksicht darauf, daß die unvermeidlichen Versuchsfehler sich bei der Umrechnung erheblich vergrößern, überhaupt erwarten darf.

Die Versuche Charitschkows beweisen also nur, daß die Methode der fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff und Methan nach Winkler in der von ihrem Urheber vorgeschriebenen Weise ausgeführt werden muß und daß es nicht statthaft ist, von dieser Vorschrift in wesentlichen Punkten willkürlich abzuweichen. Es muß aber entschieden dagegen Einspruch erhoben werden, wenn auf Grund weniger Versuche (es werden nur zwei mitgeteilt), die unter Außerachtlassung aller vorgeschriebenen Bedingungen ausgeführt wurden, über eine analytische Methode von bewährter Brauchbarkeit das Urteil gesprochen und dieselbe in den Augen der Fachgenossen in Mißkredit gebracht wird.

## Zur Theorie der Lederbildung.

Von Dr. W. Fahrion.

[Schluß von S. 680.]

Die lange Dauer der Lohgerbung war von jeher ein Schmerzenskind der Lederindustrie und es ist schon eine Unzahl von Vorschlägen zu ihrer Abkürzung gemacht worden. Am meisten von sich reden machten im letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts die elektrische Gerbung<sup>72)</sup> und das Durio-Verfahren<sup>73)</sup>. Bei der ersteren wird durch die Gerbeflüssigkeit ein elektrischer Strom geleitet, welcher die Aufnahme des Gerbstoffs durch die Haut beschleunigen soll. Nach Procter<sup>74)</sup> bewirkt er eine Erhöhung der Diffusion und gleichzeitig eine Erwärmung der Gerbeflüssigkeit, wobei allerdings auch ein Teil des Gerbstoffs durch Zersetzung verloren geht. Jedenfalls spielt die Anwendung des früher nicht so allgemein benutzten rotierenden Fasses eine große Rolle bei dem Verfahren. Vom Standpunkt der neuen Gerbethorie ist von besonderem Interesse ein von Worms und Balé<sup>75)</sup> vor-

<sup>72)</sup> Vergl. d. Z. 1891, S. 562; 1894, S. 67, 278, 402, 563.

<sup>73)</sup> D. R. P. 75 324.

<sup>74)</sup> Cantor lectures, S. 35.

<sup>75)</sup> D. R. P. 41 516.