

schen Reiche eine jährliche Einnahme von mehr als 25 Mill. M.

Ein großer Teil der Hochofenschlacken hat auch mannigfache Verwendung in Form von Schlackenziegel, Zement, Bau- und Schottermaterial gefunden und stellt einen nicht unbeträchtlichen Wert dar.

Die Gichtgase hat Bunsen in Veckerhagen zum ersten Male chemisch untersucht und zugleich den Maschinenbauern durch seine sorgfältigen Studien das theoretische Material geliefert (Poggendorffs Annalen 1834 „Über die gasförmigen Produkte des Hochofens und ihre Benutzung als Brennmaterial“. Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877), welches zur praktischen Lösung der Gichtgasmaschinenkonstruktion erforderlich war. Diese Gase bringen nach Lürmann bei ihrer Ausnutzung im Gaskraftmotor auf 1 t jährliche Roheisenerzeugung einen Gewinn von M 5,91; es würde daher der theoretische jährliche Gewinn bei der Roheisenerzeugung im abgelaufenen Jahre 59 Mill. M betragen.

Diese und ähnliche Erfolge der angewandten Chemie trugen wesentlich zur Hebung des Ansehens des Chemikerstandes bei. Sie führten den thoretischen Chemiker aus dem Dunkel des Laboratoriums, wo er subalterne, schlecht bezahlte Handlangerdienste zu leisten hatte, hinein in das praktische Leben, in welchem er die Kritik der Wissenschaft an die bislang wenig geklärten Vorgänge anlegte, und neue Wege für weitere Forschungen eröffnete. Es ist wohl die logische Konsequenz, daß die neuesten Fakultäten der technischen Hochschulen — das Eisen- und Metallhüttenwesen — den chemischen Abteilungen angegliedert wurden, in welchen erfreulicherweise auf die konstruktiv-mechanische Ausbildung des Hörers gleichfalls hohes Gewicht gelegt wird. Denn hatte ehemals der Wirkungskreis des Chemikers beim Walzwerksbetrieb oder beim Abstich des Stahl aus dem Ofen sein Ende, so hat das jüngste Kind der Eisenhüttenwissenschaft — die Metallographie — auch darin Wandel geschaffen. Die chemisch-physikalischen Vorgänge beim Erstarren flüssigen Stahls, beim Erwärmen, beim Abschrecken oder langsamen Abkühlen desselben, waren in den letzten Jahren der Gegenstand eingehender Studien, und die Namen der eifrigsten Forscher sind in den Bezeichnungen der verschiedenen Eisenkohlenstofflegierungen verewigt, welche im Stahl bei der Behandlung desselben bei verschiedenen Temperaturen entstehen. Neben Ferrit und Perlit hören wir seit einigen Jahren die Namen: Sorbit, Martensit, Troostit,

Austenit usw. Von deutschen Gelehrten haben in diesem Wissenszweige Martens, Heyn, Jüptner v. Johnstorff u. a. m. besonders erfolgreich gearbeitet. (Schluß folgt.)

Die Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd.

Von HEINRICH BAMBERGER.

(Eingeg. d. 6./7. 1904.)

Auf Seite 673 Jahrgang 1904 dieser Zeitschrift beschreiben R. Gnehm und F. Kaufler eine neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd, wobei sie mit Recht auf die Umständlichkeit der vom „Verein für chemische Industrie Mainz“ früher vorgeschlagenen Verfahren¹⁾ für technische Zwecke hinweisen. Ob letztere Verfahren auch an anderen Orten angewandt worden sind, ist mir nicht bekannt. Dagegen war schon im Jahre 1898 bei der analytischen Kontrolle der Formaldehydfabrikation im Laboratorium der A.-G. für Trebertrocknung, Kassel, eine andere Methode im Gebrauch, deren Prinzip auf Bindung des Formaldehyds durch Kondensation mit Natriumbisulfit beruht. Diese habe ich jetzt in ihrer ursprünglichen Form und nach Anbringung einer Modifikation mit der Sulfanilsäuremethode von Gnehm und Kaufler verglichen. Dabei zeigte sich, daß die Resultate um 3–4 % voneinander abwichen, indem die Bisulfitmethode die höheren Werte an Methylalkohol ergab.

Um die Ursachen dieser Differenz zu finden, kontrollierte ich beide Verfahren und fand, daß der Bisulfitmethode in bezug auf Genauigkeit und Billigkeit der Vorzug zu geben ist.

Die Versuche wurden mit 38 % igem Formaldehyd (von der hiesigen Firma Gehe & Co. als Pharmakopöware bezogen) ausgeführt und das Gnehm-Kauflersche Verfahren genau nach den Angaben der Erfinder mit 50 ccm Aldehyd nachgearbeitet.

105 ccm Wasser werden in einem Halbliterkolben zum Sieden erhitzt, dann portionenweise 225 g sulfanilsaures Natrium eingetragen und nach dem Erkalten 50 ccm Formaldehyd zugegeben. Sodann wurde mit Kork verschlossen, bis zur Verflüssigung umgeschwenkt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen wurden durch einen mit Glasperlen versehenen Destillieraufsatz und einen langen Kühler (aus Ölbad von 135–145°) in einen 100 ccm Meßkolben ca. 75 ccm destilliert, der Kühler mit Wasser nachgespült, bei 15° zur Marke aufgefüllt und das spez. Gew. des Destillats mit der Mohrschen Wage, die die vierte Stelle anzeigt, bei 15° bestimmt.

Zu Versuch I. wurde techn. sulfanilsaures Natrium mit 83,3 % $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, zu Versuch II. und III. reines kristallisiertes Natriumsalz verwendet.

¹⁾ Z. anal. Chem. 39, 63.

Gefunden:

- I. 100 ccm Destillat vom spez. Gew. 0,9898 = 11,4 g Methylalkohol in 100 ccm Aldehyd
- II. 100 ccm Destillat vom spez. Gew. 0,9892 = 12,2 g Methylalkohol in 100 ccm Aldehyd
- III. 100 ccm Destillat vom spez. Gew. 0,9894 = 12,0 g Methylalkohol in 100 ccm Aldehyd.

Die Prüfung der Destillate mit ammoniakalischer Silberlösung ergab jedoch im Gegensatz zu den Befunden Gnehm-Kaufers starken Silber Spiegel. Ferner wurde nach Beendigung der Destillation im Aufsatzrohr und Destillationskolben deutlich Formaldehydgeruch wahrgenommen. Deshalb wurde im Destillat der Formaldehyd mit Jodlösung titriert²⁾.

10 ccm Destillat wurden nach Zusatz von 30 ccm normaler Natronlauge mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bis zur Gelbfärbung versetzt und nach dem Ansäuern mit normaler H_2SO_4 -Lösung das überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zurücktitriert. Da die Flüssigkeit beim Einlaufen der Jodlösung vollkommen klar blieb, war die Anwesenheit jodoformbildender Substanzen — Aceton, Äthylalkohol, Acetaldehyd — ausgeschlossen.

Verbraucht:

- II. 37,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, d. s. 0,56 g Formaldehyd in 100 ccm Destillat.
- III. 35,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, d. s. 0,53 g Formaldehyd in 100 ccm Destillat.

Ich fand also im Gegensatz zu den Angaben der Erfinder, daß das Kondensationsprodukt von Formaldehyd und sulfanilsaurem Natrium bei der Destillation in geringem Maße zersetzt wird. Der übergehende Formaldehyd, ca. $\frac{1}{2}$ g, beeinflußt die Resultate um 3—4 %.

In kaum wahrnehmbarer Weise ist dies bei der Bisulfitmethode der Fall, welche daher den wahren Methylalkoholgehalt anzeigt.

A. Altes Verfahren:

50 ccm Formaldehyd werden mit 140 ccm Natriumbisulfitlösung, welche 1 Mol. $NaHSO_3$ in 200 ccm enthält (also ein kleiner Überschuß), gemischt, der Kolben mit dicht schließendem Kork verschlossen und 4—5 Stunden zur Beendigung der Kondensation, Bildung der Oxymethylensulfosäure, stehen gelassen. Dann wird mit Kühler verbunden und ca. $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Kühler nachgewaschen, das SO_2 -haltige Destillat mit Natronlauge alkalisch gestellt und dieses nochmals durch einen mit Glasperlen beschickten Aufsatz destilliert. Man fängt im 100 ccm-Meßkolben ca. 75 ccm auf und ermittelt nach dem Auffüllen bei 15° das spez. Gew. mit der Mohrschen Wage.

Gefunden:

100 ccm Destillat vom spez. Gew. 0,9868 = 15,2 g Methylalkohol in 100 ccm Aldehyd.

Das Destillat zeigt mit Silberlösung erst nach längerem Stehen geringe Schwärzung.

Um die Ausführung der Methode auf eine Destillation zu beschränken, habe ich folgende praktische Abänderung vorgenommen.

²⁾ Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethode III, 684.

B. Neues Verfahren:

50 ccm Formaldehyd werden wie vorher mit 140 ccm Bisulfitlösung gemischt und nach Beendigung der Kondensation mit Natronlauge genau neutralisiert: Da man in diesem Fall nicht alkoholische Phenolphthaleinlösung zusetzen darf, wurde gegen Brillantgelbpapier (oder Phenolphthaleinpapier) getüpfelt, welche den ersten Tropfen überschüssiger Lauge genau anzeigen. Hat man aus Versehen etwas übertitriert, so kann man ohne jede Gefahr mit verd. Schwefelsäure oder Bisulfitlösung zurückgehen, bis eben schwach alkalische Reaktion vorhanden ist.

Nach der Neutralisierung wird der Kolben mit Aufsatzrohr und Kühler verbunden, und dann werden aus dem Ölbad ca. 75 ccm Destillat übergetrieben.

Erkalten:

100 ccm Destillat vom spez. Gew. 0,9874 = 14,4 g Alkohol in 100 ccm Aldehyd.

Das Destillat gab mit Silberlösung erst nach längerem Stehen geringe Schwärzung.

10 ccm desselben verbrauchten 1,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, d. s. 0,024 g Formaldehyd im Gesamtdestillat.

Zum Nachweis der großen Beständigkeit des oxymethylensulfosauren Natriums wurden 50 ccm Aldehyd wie vorher mit 140 ccm Bisulfitlösung gemischt und nach Beendigung der Kondensation an einem gut wirkenden Rückflußkühler 3 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge genau neutral gestellt und wie vorher 75 ccm Destillat übergetrieben.

Erhalten:

100 ccm Destillat vom spez. Gew. 0,9878 = 14,0 g Methylalkohol in 100 ccm Aldehyd.

Das Destillat schwärzt Silberlösung ebenfalls erst nach längerem Stehen.

10 ccm desselben verbrauchten 5,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, d. s. 0,084 g Formaldehyd in 100 ccm Destillat.

Zusammenstellung der Resultate.

A. Sulfanilsäuremethode.

Gefunden: 1. 11,4 g Methylalkohol

2. 12,2 g „ mit 0,56 Formaldehyd im Destillat.

3. 12,0 g „ mit 0,53 Formaldehyd im Destillat.

B. Bisulfitmethode.

a) Neues Verfahren.

Gefunden: 1. 14,6 g Methylalkohol mit 0,024 g Formaldehyd im Destillat.

2. 14,0 g Methylalkohol mit 0,084 g Formaldehyd im Destillat.

β) Altes Verfahren.

Gefunden: 15,0 g Methylalkohol.

Schlußfolgerung.

Aus meinen Versuchen schließe ich, daß bei der Sulfanilsäuremethode eine geringe Spaltung des Kondensationsproduktes in seine Komponenten bei der Destillation nicht zu vermeiden ist, und daß der übergehende Aldehyd, ca. 0,5 g, infolge seines hohen spez. Gewichtes schon in diesen Mengen das Resultat erheblich beeinflußt.

Bei der Bisulfitmethode ist die Zersetzung des oxymethylensulfosauren Natriums in neutraler Lösung fast gleich Null. Die Resultate sind daher höher und richtiger.

Bedenkt man ferner, daß bei Untersuchung größerer Mengen Aldehyd — und dies ist der Fall, wenn es sich um Bestimmung kleiner Quantitäten Methylalkohol handelt — große Mengen sulfanilsauren Natriums notwendig sind, so ist erstere Methode für die Betriebskontrolle zu teuer, während der Preis des Bisulfits nicht in Betracht kommt.

Dresden, Juni 1904.

Laboratorium
für Farbenchemie und Färbereitechnik
der Technischen Hochschule.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes in Rohzucker und Melasse für die Verzollung.

Von Dr. H. Schweitzer, Neu-York.

Seit Jahren schweben eine Anzahl Prozesse hiesiger Zuckerimporteure gegen die Bundesregierung, bei welchen es sich um die Methode der Bestimmung des Zuckergehaltes in importiertem Zucker handelt. Diese Prozesse sind am 2./6. durch den Circuit Court of Appeals (die höchste Instanz) entschieden worden, und zwar in einem von Richter Lacombe abgefaßten Urteile.

Der streitige Paragraph des Tarifs lautet wie folgt: „Zuckerarten nicht über Nr. 16 ‚Dutch Standard‘ in Farbe, die nach polariskopischem Befunde nicht über 75° Zuckergehalt zeigen, zahlen 0,95 ¢ Zoll per Pfund und für jeden höheren Grad, der durch polariskopische Bestimmung angezeigt wird, 0,35 ¢ per Pfund mehr, wobei Teile eines Grades in demselben Verhältnis berechnet werden.“

Das Beweismaterial, das dem Gerichtshof vorlag, war ein überaus ausgedehntes. Eine Entscheidung verlangt jedoch nur der folgende Punkt: „Hat der Kongreß, als er im obigen Paragraph des Tarifs die Worte gebrauchte ‚nach polariskopischem Befunde‘ und ‚durch polariskopische Bestimmung angezeigt‘ eine bestimmte handelsanalytische Methode im Auge gehabt, nach der die polariskopische Bestimmung ausgeführt werden muß?“

Die Importeure behaupten, daß zurzeit, als der Tarif in Kraft trat, im Zuckerhandel eine bestimmte Methode angewandt wurde, um den Wert des Zuckers zu bestimmen, und daß diese Methode vom Zollamt angewendet werden muß.

Die Regierung behauptet dagegen, daß jener Paragraph sich auf keine bestimmte Handelsmethode bezieht, sondern, daß es dem Schatzamt überlassen bleiben muß, die wissenschaftlich zuverlässigste Methode auszuwählen, um den Zuckergehalt so genau als möglich zu bestimmen.

Die Importeure verlangen, daß zwei, voneinander unabhängige polariskopische Bestimmungen ausgeführt werden sollen, und daß das Mittel dieser beiden Bestimmungen als wahrer Zuckergehalt angesehen werden soll. Falls aber

der Unterschied zwischen beiden Analysen eine gewisse Grenze übersteigt, dann soll eine dritte Schiedsrichteranalyse gemacht werden, die dann ausschlaggebend sein soll.

Die Regierung dagegen ordnete an, daß Chemiker des Zollamtes die Bestimmungen ausführen sollen, und daß bei denselben Korrekturen für die Temperatur, bei der polarisiert wird, angewandt werden müssen, so daß für jede 10 Grade höher als die Temperatur, bei der das Polariskop geeicht ist, 0,3% zum abgelesenen Zuckergehalt zuaddiert werden müssen.

Gegen die Korrekturen richtete sich hauptsächlich der Angriff der Importeure, welche dieselben als unwissenschaftlich bezeichnen, da bei ihrer Anwendung Raffinade z. B. häufig 0,1—0,3% über 100% Zuckergehalt zeigen würde.

Nachdem der Richter in dieser Weise den Sachverhalt klar gelegt hat, fährt er wie folgt fort: Die Ausdrücke, welche im Tarife benutzt werden: „testing by the polariscope“ oder „shown by the polariscopic test“, haben keine bestimmte handelsanalytische Bedeutung. Im Gegenteil es scheint, daß der Kongreß, als er diese Ausdrücke wählte, im Auge hatte, daß die wissenschaftlich genauesten Methoden für die Zuckerbestimmung anzuwenden seien. Wenn dies zugestanden wird, dann muß die Frage untersucht werden, ob die vom Schatzamt endgültig angenommene Analysenmethode wirklich zu den verlässlichsten Resultaten führt, wobei es ganz gleichgültig ist, ob die Chemiker vor dem Erlassen des Tarifs andere Bestimmungsweisen gebrauchten. Die Zeugenaussagen haben bewiesen, daß bis zum heutigen Tage kein Instrument und keine Methoden bekannt sind, welche ein absolut genaues Resultat auf Grund der Polarisation ergeben. Angenommen nun, daß jemand einen Apparat und eine Bestimmungsmethode auffinden würde, welche alle Ungenauigkeiten der Zuckeranalysen aus dem Wege räumen würden, und ferner, daß alle Sachverständigen diese neue Methode als absolut genau anerkennen würden, könnte dann die Regierung daran verhindert werden, diese Analysenmethode für importierten Zucker anzuwenden, weil die Bestimmung unbekannt war zurzeit, als der Tarif erlassen wurde? Das Polariskop ist ein wissenschaftliches Laboratoriumsinstrument, dessen Benutzung spezielle Kenntnisse und Erfahrung verlangt. Die Bedingungen, unter welchen das Instrument benutzt wird, ändern in gewisser Weise die Ablesungen. Daher ist es notwendig, genaue Ausführungsbestimmungen festzulegen. Da der Kongreß im Tarif dies nicht getan, so muß das Schatzamt dafür sorgen, daß genaue Bestimmungen über die Analyse mittels des Polariskops getroffen werden. Das Schatzamt muß bestimmen, welche Polariskopkonstruktion zur Verwendung kommen soll, welche Ausbildung und Erfahrung die haben müssen, welchen die Ausführung der Analyse anvertraut wird, welche wissenschaftlich anerkannte Verbesserungen angenommen werden sollen und schließlich, falls zwei Analysenmethoden existieren sollten, bestimmen, welche im Regierungslaboratorium ausgeführt werden sollen.