

rufen darf. Erst nach etwa einer Viertelstunde zeigt sich in der Regel eine ganz geringe Trübung, ein Zeichen, daß schwefelsaures Benzidin doch an Schwerlöslichkeit vom Baryumsulfat noch übertrifft wird. Aber die Mengen, welche sich auf diese Weise der Bestimmung entziehen, sind ganz außerordentlich klein; sie belaufen sich meiner Schätzung nach auf 0,2% des Schwefelgehaltes und liegen damit weit innerhalb der Fehlergrenzen, welche für die Baryumfällung festgestellt sind. Einigermaßen kompensiert wird dieser Verlust dadurch, daß zur Rötung eines Breies von Filterfasern und Wasser mit Phenolphthalein, wie er hier vorliegt, 2—3 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, wieder entsprechend 0,12 bis 0,2% Schwefel erforderlich sind. Um so viel ist man also geneigt, den Schwefelgehalt zu hoch zu finden.

In der Tat ergab die Untersuchung eines Pyritmusters, welches ich dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim verdanke, und das nach Angabe des Herrn Direktor Lüty einen Schwefelgehalt von 49,3% besaß, stets 49,2—49,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin gelingt nicht jedermann gleich das erste Mal; sie verlangt, daß man sich liebevoll mit ihr beschäftigt, und daß man sich der Eigenschaften des Benzidinsulfats, wie ich sie im vorstehenden gesucht habe auseinander zu setzen, der Löslichkeit in reinem Wasser, der Neigung zum Zusammenballen, stets bewußt bleibt. Wer aber einmal gelernt hat, die Methode zu beherrschen, der macht, außer in Fällen, wo das Benzidinverfahren sich verbietet, nie mehr eine Chlorbaryumfällung.

Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser.

Von Dr. F. RASCHIG - Ludwigshafen a. Rh.
(Eingeg. d. 27./1. 1906.)

Als zur Ausführung der vorstehenden Untersuchungen eine gewisse Menge verdünnter Benzidinlösung hergestellt werden sollte durch Verdünnen der starken Urlösung (40 g Benzidin im Liter) auf das Zwanzigfache, wollte es der Zufall, daß an Stelle von destilliertem Wasser zum Wasser der hiesigen Wasserleitung gegriffen wurde. Mein Erstaunen war nicht gering, als ich sah, daß die hergestellte schwache Benzidinlösung sich nach wenigen Augenblicken trübe und eine recht erhebliche Menge von Benzidinsulfat abschied; denn das hiesige Wasser gibt, uneingedampft, mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit eine Trübung und gehört daher keineswegs zu den schwefelsäurerichen Wässern. Und wenn ich auch von den vielen Schwefelsäurebestimmungen her, die ich schon mittels Benzidin gemacht habe, mit der großen Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats gerade in Benzidinlösungen vertraut war, so hätte ich doch nie geglaubt, dieselbe würde so weit gehen, daß schon in gewöhnlichem Trinkwasser Abscheidungen stattfänden.

Der aus 2 Litern Leitungswasser auf Zugabe von 100 ccm konz. Benzidinlösung entstehende Niederschlag wurde 15 Minuten nach Fällung abgesogen, in der üblichen Weise ausgewaschen und titriert. Er verbrauchte 10,4 ccm, in einem zweiten Fall 10,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, was einem Gehalt von 20,8 mg SO₃ im Liter Wasser entsprechen würde. Das Filtrat zeigte auf Chlorbaryumzusatz nach längerer Zeit eine sehr geringe Trübung; ein Teil der Schwefelsäure hatte sich also der Benzidinbestimmung entzogen. Um ein Urteil darüber zu erhalten, wie groß dieser Teil sei, wurde aus 2 Litern destilliertem Wasser und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure eine dem untersuchten Leitungswasser ähnliche Flüssigkeit hergestellt und in ihr durch 100 ccm konz. Benzidinlösung der Niederschlag hervorgerufen. Seine Titration ergab 9,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge entsprechend 37 mg SO₃ an Stelle von 10 ccm entsprechend 40 mg SO₃, welche hinein gegeben waren. 1,5 mg SO₃ im Liter Wasser entziehen sich also der Bestimmung durch Benzidin; das untersuchte Ludwigshafener Leitungswasser enthält demnach $20,8 + 1,5 = 22,3$ mg SO₃ im Liter.

Damit ist eine einfache und schnell ausführbare Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser gegeben.

Man fügt zu der Wassermenge, die man in Untersuchung nehmen will, und die man, je nach dem Schwefelsäuregehalt, von 5 Litern bis auf $\frac{1}{2}$ Liter abstufen wird, den zwanzigsten Teil ihres Volumens an konz. Benzidinlösung, röhrt um und läßt 15 Minuten stehen. Entsteht kein Niederschlag, so hat das Wasser im Liter 1,5 mg SO₃ oder weniger. Entsteht ein Niederschlag, so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig Wasser nach und titriert ihn mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Das Ergebnis rechnet man in mg SO₃ per Liter Wasser um — 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht 4 mg SO₃ — und fügt für den Benzidinverlust 1,5 mg hinzu.

Sparsame Leute werden sich die klaren Filtrate, welche ja die verdünnte, sonst für Schwefelsäurebestimmungen, etwa im Pyrit, dienende Benzidinlösung vorstellen, aufheben.

Wie bei allen Benzidinfällungen stört auch hier ein im Wasser etwa vorhandener Eisengehalt. Aber auch hier kann man ihn unschädlich machen, indem man dem Wasser vor der Benzidinfällung 1—2 ccm einer 1%igen Lösung von salzsaurer Hydroxylamin zufügt.

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik
Ludwigshafen a. Rh.

Zu dem Aufsatz des Herrn Dr. Winteler in dieser Z. 19, 237 (1906) erhalten wir von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik folgende Erklärung:

Da Herr Winteler sich offenbar das Ziel gesetzt hat, die meisten Errungenschaften der letzten Jahrzehnte auf dem Schwefelsäuregebiet überhaupt als längst bekannt hinzustellen, und auch

in obigem Aufsatz nichts maßgebend Neues vorzubringen vermag, so könnten wir uns eigentlich damit begnügen, einfach auf die im Schlußsatz unserer ersten Erwiderung ausgesprochene Warnung zu verweisen. Immerhin sei noch folgendes bemerkt. Die von Herrn Winteler beliebte Bekrittelung der Originalität und Tragweite unseres Patents 113 933 muß wirkungslos abprallen an der Tatsache, daß die darin niedergelegte Erfahrung bei Gelegenheit des Einspruchsverfahrens eingehend geprüft worden ist, und daß das Patentamt die Einsprüche und Beschwerden als völlig unberechtigt abgewiesen hat. Darin, daß alle Interessenten auch noch die fünfjährige Frist zur Erhebung einer Nichtigkeitsklage unbenutzt haben verstreichen lassen, liegt ein weiterer Beweis dafür, daß gegen die Patentfähigkeit unserer Erfahrung mit Erfolg nicht anzukämpfen war. Es muß daher sehr seltsam berühren, wenn heute von einer an den seitherigen Erörterungen gar nicht beteiligten und damit auch wohl kaum genügend vertrauten Seite — der allerdings eigentümlicherweise ein Privatbrief der Firma Grillo zur Verfügung steht — diese res judicata nachträglich nochmals „im Interesse der historischen Wahrheit“ zur Diskussion gestellt wird. Die neuerlichen Äußerungen des Herrn Winteler bringen statt einer sachlichen Widerlegung unserer Erwiderung in dieser Z. 18, 1902 (1905) und unter Außerachtlassung der Tatsache, daß die erste Notiz in der Deutschen Industrie-Ztg. durch eine weitere Veröffentlichung von der Muldener Hütte selbst in der selben 1877, 437 dementiert worden ist, als Neues zwei Punkte: Erstens enthalten sie die schon wegen dieser Dementierung gänzlich gegenstandslose Bemühung, das Wort „Platinröhre“ in „Röhre mit Platinasbest“ umzudeuteln, obwohl es in der ersten Notiz in der Deutschen Industrie-Ztg. 1877, 405 klar und deutlich heißt, „daß die Platinröhren, in denen der Asbest zum Glühen erhitzt wird..... sehr bald angegriffen und zerstört werden“. Daß jenes Verfahren tatsächlich in mit Kontaktmasse gefüllten Platinröhren ausgeführt wurde, wird bestätigt durch eine Stelle in Muspratt's Chemie 6, 155 (1879), III. Aufl., wo es nach Besprechung des Winklerschen Verfahrens bezüglich der diesem ganz entsprechenden Arbeitsweise von Messel und Quire wörtlich heißt:

„Messel und Quire führen den Prozeß in nachstehender Weise aus: Durchleiten des Schwefelsäuredampfes durch ein weißglühendes Platinrohr, Kondensation des Wasserdampfes aus dem Gasgemisch erst in einer Bleischlange, dann in einem Koksturm, in welchem konz. Schwefelsäure herabfließt, Durchführung der getrockneten Gase durch ein mit platiniertem Bimsstein gefülltes Platinrohr bei schwacher Rotglut und Auffangen des Schwefelsäureanhydrids in Woulffschen Flaschen. Eisen darf für Zersetzungsgefäße nicht angewendet werden, wohl aber Ton und Platin.“

Zweitens teilt Herr Winteler einen — allerdings etwas unvollständig angeführten — Auszug aus dem oben erwähnten Brief der Firma Grillo mit. Wir geben denselben — lediglich unter Weglassung der am Schlusse angeführten Verkaufspreise — hier wörtlich wieder:

„Unter höfl. Bezugnahme auf die mit meinem Herrn Julius Grillo stattgehabte Unterredung erlaube ich mir hiermit, die dem selben gestellten Fragen zu beantworten.

I. Die nach dem patentierten Verfahren darstellte komprimierte flüssige SO₂ oder 100% SO₂-Gase, oder das zur Anhydridfabrikation nötige Gasgemisch ist in jedem Falle vollständig arsenfrei, ganz gleich, ob die angewandten Schwefelerze stark arsenhaltig sind oder nicht.

II. Die vorteilhafte Anwendung dieser reinen schwefeligen Säure zur Anhydridfabrikation begründet sich in folgender Weise:

a) gegenüber direkter Anwendung von Röstgasen oder Verbrennungsgasen von Schwefel.

1. Absolute Reinheit von Sublimationsprodukten, welche den Platinasbest versetzen und unwirksam machen.

2. Bedeutend höheres Ausbringen an Anhydrid, da das zur Anwendung kommende Gasgemisch viel konzentrierter ist. Die Röstgase haben höchstens ca. 8% SO₂ neben 8—9% O und 83—84% N; während das durch Mischen von reinem SO₂ und Luft erzeugte Gasgemisch theoretisch 29,6 Vol. SO₂ neben 14,8 Vol. O und 55,6 Vol. N enthalten muß.

3. Das gewonnene Anhydrid ist infolge der Reinheit der angewandten Gase chemisch rein.

4. Die nicht durch die Kontaktsubstanz in SO₃ übergeführten Gase bilden ein Gasgemisch, welches nach Zuführung der entsprechenden Menge Luft zur Kammersäurefabrikation in bezug auf den SO₂- und O-Gehalt noch weit günstiger zusammengesetzt ist, als die Röstgase von Pyrit. Außerdem ist diese Kammersäure wasserhell und frei von Arsen und Eisen.

b) gegenüber den durch Zersetzung von Schwefelsäure oder Sulfaten gewonnenen Gasen:

1. Wegfall der beiden von Debrey erwähnten Übelstände, welche die Schwierigkeit der Zersetzung von Schwefelsäure bei hoher Temperatur und die schlechte Haltbarkeit der hierzu verwandten Gefäße betreffen.

2. Wegfall der mechanischen und chemischen Einflüsse, welche der Platinasbest durch die mit übergerissenen Verunreinigungen der Schwefelsäure erleidet.

3. Konstanter Betrieb bei gleichmäßiger Ausbeute, da die aus der flüssigen SO₂ entwickelten Gase absolut frei von Verunreinigungen sind.

4. Billigere Herstellung des Anhydrids infolge der bereits erwiesenen billigen Herstellung der flüssigen, schwefeligen Säure im Großbetrieb.“

Zu diesem Brief, der die Antwort auf eine von unserer Seite gestellte Anfrage war, ob die schwefelige Säure der Firma Grillo frei von Arsen sei, bemerken wir, daß wir denselben im Einspruchsverfahren seinem vollen Wortlaut nach (wie oben) dem Kaiserlichen Patentamt gerade zum Beweise dafür mitgeteilt haben, daß die genannte Firma, die nur einzelne Stellen aus dem Brief bekannt gab, zu Unrecht aus demselben abzuleiten versuchte, sie habe die giftartige Schädlichkeit des Arsen für die Kontaktmasse damals (1886) schon erkannt gehabt.

Die Firma Grillo verwechselte hierbei, wie dies nunmehr auch Herr Winteler wieder tut, die bereits früher bekannte und recht selbstverständliche Schädlichkeit von Sublimationsprodukten, welche geeignet sind, die Kontaktmasse mechanisch zu verstopfen, und deren Entfernung von jeher selbstverständlich war (siehe z. B. Lunge, Handbuch der Soda industrie S. 601 (1879); S. 785 (1893), sowie obigen Brief unter IIa 1.) mit der spezifischen Wirkung des Arsen als Kontaktgift, welche erst R. Knietsch hier erkannt hat, und welche schon durch solche Mengen des in den vorbehandelten Gasen noch enthaltenen Arsens eintritt, die mechanisch ohne Wirkung sind, und deren Entfernung vor unserer Erfindung nach Ausweis der Literatur weder als notwendig, noch gar als möglich galt. Die in dieser neuen Erkenntnis liegende Bedeutung des Patents 113 933 ist im übrigen von den wissenschaftlichen und technischen Autoritäten längst anerkannt (vgl. Lunge, Soda industrie 1, 893 [1903]). Daß die Firma Grillo die Arsenfreiheit ihrer Gase nur in dem Sinne als Vorteil hervorhob, daß mit Hilfe derselben, wie von uns gewünscht, arsenfreie Schwefelsäure gewonnen werden kann (vgl. Brief unter IIa 3. und 4.), und daß sie auch nicht etwa bereits mit der Stelle im Briefe unter IIb 2. „unter den chemischen Einflüssen“ eine spezifische Schädlichkeit des Arsen gemeint haben konnte, von der sie doch andernfalls zweifellos ausdrücklich gesprochen hätte, geht u. a. mit absoluter Sicherheit daraus hervor, daß die genannte Firma auch im Einspruchsverfahren noch (1900!) die Schädlichkeit des Arsen direkt bestritten hat und als wahren Feind der Kontaktmasse die Kieselsäure (die, beiläufig bemerkt, auch bei unserem Verfahren entfernt wird) bezeichnete. Es wurde deshalb auch seitens der Beschwerdeabteilung des Kaiserlichen Patentamts in der Begründung für die definitive Zurückweisung des Grilloschen Einspruchs (besonders auch mit Rücksicht auf Arsen) ausdrücklich gesagt:

„Ferner konnte nicht als erwiesen erachtet werden, daß die Notwendigkeit der vollständigen Reinigung der zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid zu benutzenden Gase vor dem Tage der Anmeldung bekannt gewesen ist.“

Daß die Firma Grillo die spezifische Schädlichkeit des Arsen überhaupt erst lange nach Einreichung unseres Patents 113 933 (vom 22./7. 1898)

zugegeben hat, geht aus den Darlegungen von G. C. Stone, der mit der Firma Grillo in Beziehung steht, in dem J. Soc. Chem. Ind. 1903 klar hervor. Es heißt dortselbst S. 350, Spalte 2, Abs. 2 in deutscher Übersetzung:

„Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, die mit spanischen Pyriten arbeitete und fand, daß das darin enthaltene Arsen die Kontaktmasse sehr schnell ruinierte, arbeitete ein Reinigungsverfahren aus, dessen Hauptzweck die Entfernung des Arsen war. In Hamborn (d. h. auf den Werken der Firma Grillo), wo arsenfreie Zinkblende als Schwefelquelle benutzt wurde, war man auf diese Schwierigkeit nicht gestoßen, und lange Zeit glaubte Schröder¹⁾ nicht, daß Arsenik genierte. Er stützte seine Ansicht auf einen kurzen Versuch, der in Hamborn angestellt wurde mit Gas, das teilweise aus arsenhaltigen Pyriten gewonnen wurde, wobei die Zeit nicht genügend lang war, um dem Arsen einen schädlichen Einfluß auf die Kontaktmasse zu ermöglichen. Als Schröders Verfahren in Amerika versucht wurde, ergab sich bald der zerstörende Einfluß des Arsen, und ein Verfahren zur Entfernung derselben wurde gefunden.“

Wir müssen sonach mit aller Entschiedenheit gegen die Art und Weise protestieren, wie Herr Winteler die „historische Wahrheit“ festzu stellen sucht, und können es im übrigen jedem objektiven Leser füglich überlassen, nach dem mitgeteilten „historischen“ Material zu beurteilen, wer zuerst die giftartige Wirkung des Arsen auf die Kontaktmasse erkannt und Mittel zu dessen möglichst vollkommener Beseitigung aufgefunden hat.

Über die geradezu unglaubliche Verkennung patentrechtlicher Verhältnisse, welche darin liegt, daß Herr Winteler meint, der Schutz des Patents 113 933 erstrecke sich nur auf die „absolute“ Entfernung aller Verunreinigungen der Röstgase, nicht aber auf die Entfernung solcher Verunreinigungen bis auf „Spuren“, die nicht mehr schädlich wirken, braucht hier kein Wort verloren zu werden. Es muß nur sehr eigentümlich erscheinen, daß sich jemand dazu bereit findet, die schwere Verantwortung zu übernehmen, die darin liegt, andere öffentlich zur Verletzung von Patentrechten und damit zu Handlungen förmlich aufzufordern, welche von unserer Seite selbstverständlich mit aller Strenge gerichtlich verfolgt werden müßten.

Die Angelegenheit ist damit an dieser Stelle für uns abgeschlossen.

Referate.

I. I. Allgemeines.

Paul Diergart. *'Ορείχαλκος und ψευδάργυρος in chemischer Beleuchtung.* (Philologus, Zschr. f. d. klass. Altertum, Jahrg. 64, 1, 150—153, 1905. Lpzg.-Dieterich.)

Auf Anregung von alphilologischer Seite werden die Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen mitgeteilt, die in der Z. f. ang. Chem. 1901, H. 52 bis 1903, H. 15, sowie im J. prakt. Chem. 1902, 339 bis 1903, 432 ausgeführt wurden und in den Mitt. z. Gesch. d. Med. u. d. Naturwissenschaften 1903, 36.

174 verschiedenerseits eingehende Besprechung erfahren haben, ferner in E. v. Meyers Gesch. d. Chemie 3. Aufl. 1905, Fr. Strunz' Naturbetrachtung und Naturerkennnis im Altertum 1904, u. a. Gesamtergebnis von alle dem ist: *όρείχαλκος* —aurichalcum ist erst vom 1. vorchristlichen Jahrh. ab aufwärts mit Sicherheit als das, was wir heute Messing nennen, zu erkennen. Was *όρείχαλκος* in

¹⁾ Chemiker jener Werke und Miterfinder des in dem oben citierten Briefe der Firma Grillo uns angebotenen Verfahrens.