

$$\frac{[H'] \cdot [X_2']}{[HX_2]} = \frac{[H']^2}{0,25 - [H']} = 0,000\,204 \text{ (K}_a\text{)}.$$

$$[H']^2 + 0,000\,204 [H'] - 0,00005104 = 0$$

$$[H'] = \frac{-0,000\,204 \pm \sqrt{\frac{0,000\,204^2}{4} + 0,000\,051\,04}}{2}$$

Nur die positive Wurzel hat reellen Wert; $\frac{0,000\,204^2}{4}$ ist als verschwindend zu vernachlässigen. Also

$$[H'] = \frac{0,000\,204}{2} + \sqrt{0,00\,005\,104}$$

$$[H'] = \text{rund } 0,007.$$

Die Summe der H'-Konzentrationen beider Lösungen ist

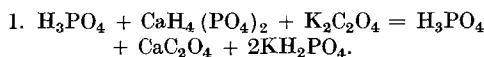
$$[H'] = 0,667.$$

Bei der Verminderung von X'_1 und HX_2 von 0,5 auf 0,25 hat also die Summe der H'-Konzentrationen beider Lösungen von 0,51 auf 0,667 zugenommen.

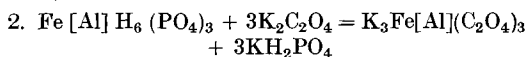
Qualitativ gleich, quantitativ aber etwas komplizierter liegen die Dinge in der Lösung der Phosphorsäure, wo wir zwei verschieden starke Säuren, H_3PO_4 und H_2PO_4' in gemeinsamer Lösung haben. Das obige Beispiel lehrt, daß durch $[H_2PO_4']$ -Verminderung eine Erhöhung der H'-Ionenkonzentration auftritt.

Es werden also durch die in Lösung befindlichen H_2PO_4 -Ionen die H-Ionen zurückgedrängt, wodurch die Menge der nicht ausgetitrierten H_3PO_4 bedingt wird. Hierauf beruht auch die Tatsache, daß in der nach der Oxalatmethode vorbereiteten Superphosphatlösung die durch Kochsalz bewirkte Rotfärbung bedeutend stärker ist. In der reinen H_3PO_4 -Lösung tritt beim Titrieren erst Bildung von H_2PO_4 -Ionen ein, während in der Superphosphatlösung diese schon in großem Maße durch das aus den vorhandenen sauren Ca-, Fe- und Al-Phosphaten gebildete KH_2PO_4 vorhanden sind. Hierdurch ist von vornherein die Konzentration der H-Ionen zurückgedrängt, und dieselbe wird durch NaCl-Zusatz in weit größerem Maße aufgehoben.

Zur Oxalatmethode sei noch folgendes bemerkt. Kaliumoxalat ruft folgende Reaktionen hervor:



Da ein Überschuß von $K_2C_2O_4$ nicht gegeben, und CaC_2O_4 durch Filtration aus der Flüssigkeit entfernt wird, kommt für uns nur die Reaktion



in Betracht.

Man könnte nun einwerfen, daß Oxalsäure in einer Lösung nicht titriert werden kann, weil die aus den entstehenden, in Lösung bleibenden Oxalationen C_2O_4'' die Ionisation des letzten Restes der noch freien Oxalsäure erschweren. Der Fall liegt aber hier nicht vor, denn es wird ja ausdrücklich eine zur Umsetzung der gelösten Salze des Ca, Fe und Al ungenügende Menge Oxalat zugesetzt, so daß die Oxalsäure praktisch vollständig verbraucht wird für das ausfallende CaC_2O_4 und die sehr stark zur Komplexbildung neigenden Oxalate des Fe und

Al. Unlöslichkeit und Komplexbildung verhindern aber gleichmäßig, daß eine sich bemerkbar machende Konzentration von C_2O_4'' gegen Schluß der Titration in Lösung ist, so daß die Erkennung des Schlusses der Titration auch nicht durch Oxalsäureionen erschwert werden kann.

Eine zusammenhängende und abgeschlossene Arbeit über „die Phosphorsäure und ihre Bestimmung“ folgt, mit vollständigen Angaben meiner Stützen und Quellen versehen, nach.

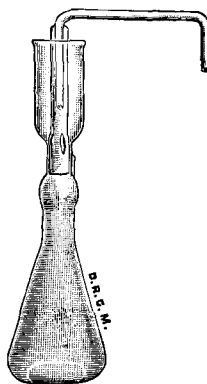
Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung.

Von A. KLEINE.

(Eingeg. d. 26./7. 1906.)

Schwefelbestimmungsapparat.

Über die in meiner ersten Veröffentlichung¹⁾ angekündigten Versuche, den dort abgebildeten Apparat auch für Schwefelbestimmungen brauchbar zu machen, kann ich folgende Mitteilung bekannt geben. Auf nebenstehender Abbildung ist dieser einfache und dabei sicher wirkende Apparat dargestellt. In den Hals eines Lösungskolbens, welcher mit einem angeschmolzenen Scheidetrichter versehen ist, wird ein Hohlstopfen eingesetzt, der mit einem Rohr versehen ist, das bis über den Scheidetrichter hinausgeführt und dann in geeigneter Weise gebogen ist. Soll die Säure dem in den Kolben gebrachten zu untersuchenden Material zugeführt werden, so wird sie zuerst, nachdem der Stopfen in den Kolbenhals eingesetzt ist, in den Trichter gebracht, welcher mit die Raumgröße angehenden Marken, bis zu denen die Füllung erfolgt, versehen ist. Hierauf wird der Stopfen ein wenig gedreht, so daß die im Kolbenhals und Stopfen angebrachte Rille verbunden ist, und die Säure langsam in den Kolben fließt. Nach dem Einfließen wird der Stopfen wieder zurückgedreht, und hierauf der Scheidetrichter mit kaltem Wasser gefüllt, wodurch nicht nur ein dichter Verschuß des Kolbens durch den Stopfen herbeigeführt, sondern auch gleichzeitig das Rohr gekühlt wird, durch das die sich entwickelnden Gase abziehen. Erfahrungsgemäß genügt diese Kühlung vollständig; eine Kühlung mit fließendem Wasser ist nicht allein teuer und umständlich, sondern auch überflüssig. In das Rohr ist ein Röhrchen angeschmolzen, an dem das sich verdichtende Wasser herunterfließt. Soll das an dem Rohre angeschmolzene Röhrchen zum Durchleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff dienen, so wird es zweckmäßig nach unten und oben hin so verlängert, daß es einerseits ungefähr bis zum Boden des Kolbens reicht, und andererseits oben aus



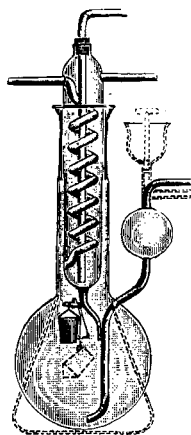
¹⁾ Stahl und Eisen 1906, 664; diese Z. 19, 1364.

dem Rohr hervortritt, wo es zweckmäßig seitwärts gebogen wird. Der Apparat ist in vielen Laboratorien eingeführt und hat sich außerordentlich bewährt; er kann auch zur Bestimmung des Arsens verwandt werden. Die Herstellungskosten, was ich nicht unerwähnt lassen möchte, sind um die Hälfte billiger als die des früheren Schwefelbestimmungsapparates.

Kohlenstoffbestimmungsapparat.

Da der Wirkungswert der Chromschwefelsäurelösung für mehrere Bestimmungen ausreicht, habe ich seit ca. zwei Jahren den ebenfalls in der Abbildung wiedergegebenen Kohlenstoffkolben im Gebrauch, welcher sich sehr bewährt hat.

Der Kühler ist unten in einen Dorn ausgezogen, welcher so gebogen ist, daß er sich an das Luftrohr anlehnt; infolgedessen fließt das verdichtete Wasser an dem Luftrohr herunter. An dem Dorn ist ein Häkchen angeschmolzen, welches oben in der Mitte einen Nocken trägt. Nachdem die Chromschwefelsäurelösung 10 Minuten vorgekocht ist, wird das Eimerchen mit der Substanz in folgender Weise



eingeführt; das Eimerchen ist mit zwei Platindrähten versehen, der längere wird mittels der am Ende befindlichen Öse über den Nocken geschoben, dann wird das Eimerchen an der Spitze des Häkchens aufgehängt und der Kühler eingesetzt. Nachdem kohlenstofffreie Luft durch den Apparat geleitet ist, und die Natronkalkröhren eingeschaltet sind, läßt man durch entsprechende Bewegungen und Neigen des Kolbens das Eimerchen von der Spitze des Häkchens gleiten. Das Eimerchen entleert sich hierbei und bleibt mit dem längeren Draht an dem Häk-

chen hängen, so daß es nach beendigtem Lösen der Probe aus dem Kolben entfernt, und die nächste Probe mit derselben Chromschwefelsäurelösung analysiert werden kann. Nach meinen Erfahrungen kann man die Lösung bei einer Einwage von 0,5 g sechsmal, bei einer Einwage von 3 g, je nach der Beschaffenheit der Späne, zwei- bis dreimal benutzen. Auf besonderen Wunsch können die Kolben Rundkolben oder Erlenmeyerform haben, am besten geeignet sind Rundkolben mit flachem Boden; diese werden, wenn nichts anderes bemerkt wird, geliefert. Die Apparate sind der Firma Ströhlein & Co. in Düsseldorf gesetzlich geschützt und können von dieser unter „neues Modell“ bezogen werden. Soll der Schwefelbestimmungsapparat zum Durchleiten von Kohlensäure eingerichtet sein, so muß dieses ebenfalls bemerkt werden.

Zum Schluß kann ich es nicht unterlassen, dem Herrn Chefchemiker Wolff-Dortmund, der mich bei der Konstruktion des Schwefelkolbens mit Rat unterstützte, an dieser Stelle herzlich zu danken.

Die Membranfilterpresse.

Von Dr. M. HANKEL-Offenbach a. M.

(Eingeg. d. 15./7. 1906.)

Einer der für den chemischen Betrieb unentbehrlichsten Apparate ist die Filterpresse. Infolge ihrer großen auf kleinem Raume untergebrachten Filterfläche und der Einfachheit und Schnelligkeit, mit der sie gefüllt und entleert wird, steht sie an der Spitze aller sonstigen Vorrichtungen zum Filtrieren. Dennoch gelangt sie sehr bald an die Grenzen ihrer Verwendbarkeit, wenn es sich darum handelt, sehr voluminöse, oder „schleimige“ Niederschläge zu filtrieren. Derartige Substanzen kommen meist nicht als feste Kuchen, sondern als halb breiige Masse aus der Filterpresse, und mancher Chemiker wird schon den Wunsch gehegt haben, diese noch sehr wasserreichen Massen nach der Filtration nochmals auspressen zu können. Man hat zu hydraulischen Pressen oder Saugfiltern seine Zuflucht genommen, den gewünschten Zweck aber meist nur unvollkommen oder durch außerordentlich umständliche Manipulationen erreicht. In überaus einfacher und gründlicher Weise wird nun dieses Nachpressen in der patentierten Membranfilterpresse erreicht, welche in folgendem beschrieben sei. Die Membranfilterpresse ist eine Kammerfilterpresse, deren Platten abwechselnd Kanäle für das Preßgut (Platten A s. Skizze) und für Druckwasser (Platten B) enthalten, und bei welcher die Hälfte der Filtertücher durch elastische, undurchlässige Membranen M ersetzt ist. Die Wirkungsweise ist folgende: Das Preßgut wird durch den Kanal E eingepumpt. Es steigt in den Kanälen der Platten A auf und tritt durch die Tuchmutter in die Kammer ein. Das Filtrat verläßt die Kammer durch das Tuch, die kannelierten Platten A und die in diesen angebrachten Hähne, während die Membranen an die ebenfalls kannelierten Platten B gedrückt werden (s. Kammern I und II). Ist die Presse gefüllt, d. h. läuft kein Filtrat mehr ab, so schließt man E und die Hähne der Platten B und drückt durch den Kanal F Gas, Luft oder Wasser ein. Dieses Druckmittel tritt hinter die Membranen und drückt diese auf die Kuchen, deren Volumen dadurch verringert wird, während das Filtrat auf demselben Wege, wie vorher abläuft. Je nach dem hierbei angewandten Druck und der Komprimierbarkeit der Kuchen wird nur eine mehr oder weniger starke Entwässerung erzielt. In der Kammer III der Abbildung ist der Kuchen auf die Hälfte, in IV noch stärker zusammengedrückt. Sollten sich einige Kammern nicht ganz oder garnicht gefüllt haben, so legen sich die Membranen wie in V und VI. Ein Zerreißen der Membranen kann selbst bei dem stärksten Druck niemals eintreten, da dieselben nirgends scharfen Kanten oder Hohlräumen begegnen, sondern sich stets nach geringer Ausdehnung an die Kammerwände anlegen. In Betreff der anzuwendenden Druckhöhe ist man ziemlich unbeschränkt, nur muß bei Drucken über 12 Atmosphären statt der gewöhnlichen Schraubenspindel zum Zusammenpressen der Platten eine hydraulische Vorrichtung angebracht werden.

Die Wirkung der Presse mögen folgende Versuchsergebnisse zeigen. Es wurden mehrere künst-