

Ir	Iridium	193,0	Ru	Ruthenium	101,7
J	Jod	126,97	S	Schwefel	32,06
K	Kalium	39,15	Sb	Antimon	120,2
Kr	Krypton	81,8	Sc	Skandium	44,1
La	Lanthan	138,9	Se	Selen	79,2
Li	Lithium	7,03	Si	Silicium	28,4
Mg	Magnesium	24,36	Sm	Samarium	150,3
Mn	Mangan	55,0	Sn	Zinn	119,0
Mo	Molybdän	96,0	Sr	Strontium	87,6
N	Stickstoff	14,01	Ta	Tantal	181
Na	Natrium	23,05	Tb	Terbium	159,2
Nb	Niobium	94	Te	Tellur	127,6
Nd	Neodymium	143,6	Th	Thor	232,5
Ne	Neon	20	Ti	Titan	48,1
Ni	Nickel	58,7	Tl	Thallium	204,1
O	Sauerstoff	16,000	Tu	Thulium	171
Os	Osmium	191	U	Uran	238,5
P	Phosphor	31,0	V	Vanadium	51,2
Pb	Blei	206,9	W	Wolfram	184
Pd	Palladium	106,5	X	Xenon	128
Pr	Praseodymium	140,5	Y	Yttrium	89,9
Pt	Platin	194,8	Yb	Ytterbium	173,0
Ra	Radium	225	Zn	Zink	65,4
Rb	Rubidium	85,5	Zr	Zirkonium	90,6
Rh	Rhodium	103,0			

F. W. Clarke. W. Ostwald.
H. Moissan. T. E. Thorpe.

Über verlorene Wärme in der Schwefelsäurefabrikation und deren Nutzbarmachung.

Von Dr. A. ZANNER-Brüssel¹⁾.

(Eingeg. d. 24./11. 1906.)

Die nachfolgenden Ausführungen beruhen nicht auf theoretischen Studien in dem hochinteressanten Gebiete der verlorenen Wärme, sondern auf praktischen Erfahrungen und Beobachtungen, wie sie sich täglich dem Fachmanne aufdrängen. Da solch ein Thema vielfach Anregung zu weiteren Schlüssen und Erfolgen bietet, da es durch Analogien auch auf andere Zweige unserer Industrie übergreift, da es endlich in Verbindung mit den in ökonomischer Beziehung sehr aktuellen Fragen des Brennstoffmaterials, der Handarbeit und des Gestehungspreises von chemischen Produkten von Interesse sein dürfte, so wird seine Behandlung an dieser Stelle vielleicht nicht unangebracht erscheinen.

In der Schwefelsäurefabrikation hat die verlorene Wärme und ihre Ausnutzung schon lange wohl Interesse gefunden, jedoch hat man sie nie planmäßig zu konzentrieren versucht, um ihre Intensivausnutzung zu ermöglichen. Und doch ist das Prinzip einer möglichst Wärmesammlung nicht nur in der Richtung der direkten Ausnutzung zu empfehlen, sondern bei näherer Betrachtung begleiten sie noch andere Vorteile.

Zunächst wird es verständlich sein, daß in früherer Zeit dem Röstungsprozeß in bezug auf Wärmesammlung keine besondere Beachtung ge-

schenkt wurde, einmal, da die Schwefelkiesabbrände von keinem oder geringem Werte waren, zweitens, weil die Aufmerksamkeit mehr auf die viel interessanteren in Kammern und Türmen sich abspielenden Prozesse gelenkt war, und schließlich, weil der in alten gewohnten Geleisen marschierende Schwefelsäuremeister, welcher für Neuerungen nicht zugänglich war, noch eine viel zu bedeutende Rolle in dem Betriebe spielte.

Die neueren Zeiten stellen aber in dieser Beziehung ganz andere Anforderungen und Aufgaben, und demnach muß es vor allem erforderlich erscheinen, durch Zusammenhalten der Wärme in den Röstöfen eine möglichst vollkommene Ab-röstung des Erzes zu erzielen, d. h. durch gute Entschwefelung nicht nur den meist teuer bezahlten Schwefel nach Möglichkeit auszunutzen, sondern auch ein allen Wünschen entsprechendes Röstgut herzustellen und außerdem außerhalb der eigentlichen Schwefelsäurefabrikation die uns später beschäftigende Wärmeverwertung zu befördern.

Schon bei der Konstruktion der Röstöfen ist auf dieses heutige Erfordernis der Wärmesammlung von vornherein Rücksicht zu nehmen, um Verluste möglichst zu vermeiden, sei es die durch Strahlung, sei es die durch direkte Abkühlung durch Eintreten „falscher Luft“. Ich halte es deshalb für notwendig, die Röstöfen gleich den Dampfkesseln in geeigneter und erprobter Weise gegen Wärmestrahlung oder -leitung zu isolieren. Sodann dürfte es sich empfehlen, manche Eisenteile, die keinen besonderen Druck auszuhalten haben, wie Panzerplatten, Ofentüren usw. hohl zu nehmen und mit schlechten Wärmeleitern zu versehen. Das Gleiche gilt ebenso wie für den Ofen selbst, für den Röstgassammel- und Leitungskanal, für die Feuertüren bei Blende-

¹⁾ Vortrag gehalten im Bezirksverein Belgien am 20./10. 1906.

röstöfen usw. Es dürfte auch nicht unangebracht erscheinen, sowohl die Ofen- wie Feuertüren (bzw. Schieber) federnd anzubringen, so daß ein nur geringer Kraftaufwand zum Spannen der Feder beim Öffnen genügen würde, während der Arbeiter nach getaner Arbeit durch einen leichten Stoß oder Schlag die Feder wieder auslösen könnte. Auf eine solche Weise würde in bezug auf Wärmeschonung die Zeit gewonnen, welche jetzt unnütz verfließt zwischen dem Wegstellen des in der Hand befindlichen Werkzeuges und dem Türschließen mit der Hand.

Nicht zu vergessen ist auch eine rationelle Ofenarbeit in der Weise, daß die Arbeitstüren nur während der absolut nötigen Arbeitszeit offen bleiben, was übrigens im eigenen Interesse der Arbeiter liegt und deshalb leicht sich durchsetzen läßt. Erst wenn man gezwungen ist, arme Blenden abzurösten, und dennoch allen Anforderungen genügen soll, lernt man den Wert solcher Kleinigkeiten schätzen.

Weiter ist auf die Unsitte hinzuweisen, daß man versucht ist, beim zeitweise schlechten Abköhlen armer Erze im Etagenofen mehr zu „rühren“ als notwendig ist. Dabei bleiben natürlich die Arbeitstüren dementsprechend länger offen, der Ofen wird kälter, und anstatt daß die Röstung sich bessert, verschlechtert sie sich noch weiter. Dieses intensive Rühren, aus den früheren Perioden der Röstung wertvoller Schwefelerze in Flammöfen überkommen, wo das Gut ja vielfach nur auf einer Sohle blieb oder doch relativ wenig bewegt wurde, ist hier gar nicht am Platze, ja geradezu verkehrt. Bei einem modernen Etageröstofen ist für genügende Durchmischung und Oberflächenwechsel des Erzes durch das Passieren der vorhandenen Etagen gesorgt.

Das regulative und aufs Notwendigste beschränkte Öffnen der Arbeitstüren bewirkt auch, daß nicht allzuviel falsche Luft in die Kammern gelangen und deren Gang ungünstig beeinflussen kann.

Von zu großen Staubkammern ist man vernünftigerweise mehr und mehr abgekommen. Wieviel früher in dieser Beziehung gesündigt wurde, möge das Faktum beweisen, daß man es noch unlängst fertig bekommen, in unseren Breitengraden Staubkammern von 500 cbm Rauminhalt zu errichten und in Betrieb zu setzen. Daß diese dann direkt Säure „schwitzten“ kann gewiß nicht Wunder nehmen! Heutzutage bricht sich immer mehr die Erkenntnis Bahn, daß möglichst kleinen Staubkammern mit leichter Reinigungsart, Staubkammern mit tangentialer Führung der Gase, Gasfiltern und Abscheiderapparaten des Staubes der Vorzug zu geben sei.

Fern liegt mir, behaupten zu wollen, daß damit die Mittel zum Zusammenhalten der Wärme im Röstofen erschöpft seien; Spezialkonstruktionen verlangen natürlich spezielle Beurteilung; ich wollte nur die mir am wichtigsten erscheinenden Punkte berühren und möchte nun auch auf einige unmittelbare Vorteile der erwähnten Maßnahmen zu sprechen kommen.

Zunächst werden die Ofenarbeiter weniger von der Hitze zu leiden haben, ein Umstand, der in der heutigen Zeit nicht gering zu veranschlagen ist.

Alsdann gestatten beim Kammerprozeß heißere Gase relativ längere Leitungskanäle zum Glover, wodurch neben gutem Absetzen des Flugstaubes eine später zu besprechende leichte Wärmeausnutzung ermöglicht wird. Schließlich ergibt sich eine bessere Abröstung bzw. Kohlensparnis bei Erzen, welche mit Zuhilfenahme von Feuerung abgeröstet werden.

Ich ging vom Handofen als Typus aus mit der Voraussetzung, daß auch für den mechanischen Ofen Veranlassung und Gelegenheit zu Verbesserungen in dieser Richtung gegeben ist. Ebenso möchte ich meine Ausführungen auf den Kammerprozeß beschränken, ohne für heute auf das Gebiet der Kontaktprozesse näher einzugehen.

Die Wärmemengen der Röstgase gelangen mit diesen durch den Leitungskanal in den Glover und werden innerhalb desselben durch die Bildungswärme von Schwefelsäure verstärkt. Um zum Vorteile eines langen Leitungskanals zwischen Röstöfen und Glover die Wärme in diesem mehr als bisher zusammenzuhalten, müßte zwischen seinem Blei- und Steinmantel eine (event. doppelte) Isolierschicht für Säure und Wärme vorgesehen werden, eine Isolierschicht, die ja auch der Haltbarkeit des Bleimantels zugute kommen würde. In diesem Sinne könnte z. B. auch Lavaglovern das Wort geredet werden, die ganz ohne Bleiverschalung von unbegrenzter Haltbarkeit sein sollen.

In den Kammern, sowie im Gay-Lussacurn hätte ein Zusammenhalten von Wärme nicht nur keinen Zweck, sondern sie würde direkt schädlich wirken; es könnte sich also hier nur um eine Ausnutzung verlorener Wärme handeln, wie sie schon in der Tat angestrebt wurde. Als Beispiel mag erwähnt werden, daß T. h. M e y e r bei seinem Tangentialsystem mit Erfolg vorschlug, die Kammern mit Kühlrohrsystemen zu durchsetzen und das so erwärmte Kühlwasser als Kesselspeisewasser zu benutzen. Wegen der großen Oberfläche der Kammern dürften andere nutzbare Abkühlungen der Gase nur in den Verbindungsröhren der einzelnen Kammern bzw. der Kammer und Glover Aussicht auf Erfolg haben.

Ein anderes Beispiel von Wärmeausnutzung, wenn auch nicht in der Kammer, sondern im Röstofen, ist gegeben durch das F e l l n e r - Z i e g l e r patentierte und in den Chemischen Werken Biebrich eingeführte Verfahren²⁾, welches einen Teil der Röstgashitze benutzt, um heiße Luft zu erzeugen und damit Superphosphate zu trocknen. Prinzipiell wichtig erscheint dieser Schritt, indem hier ein Teil der Röstgaswärme in einen völlig anderen Betrieb übergeführt und dort nutzbar gemacht wird, insofern, als er vielleicht zu ähnlichen Kombinationen Anlaß geben dürfte.

Eine weitere Verwendung findet diese überschüssige Wärme in einem Werke zur Caput-Mortuum-Fabrikation, die in der Weise ausgeübt wird, daß Eisensulfat bzw. mit Schwefelsäure getränkter Pyritabbrand in den Röstgaskanal über dem Ofen eingebracht und der Röstgashitze ausgesetzt wird.

Alsdann hat man die Oberfläche der Öfen und Staubkammern zum Trocknen von gewissen che-

²⁾ L u n g e, Handbuch, I. Bd., 3. Aufl., S. 337.

mischen Produkten verwandt. Ähnliche Versuche erscheinen unter gewissen Umständen zulässig, wenn ihnen eine möglichst leichte und die Schwefelsäurefabrikation nicht störende Handhabung zugrunde gelegt wird, und denselben ein günstiger Platz anzuweisen möglich ist. Als letzterer empfehlenswert, mag er horizontal oder vertikal als Doppelkanal gebaut sein, so daß ein Teil durch ein Schieber-system stets ohne Betriebsstörung isoliert werden kann, erscheint der Leitungskanal zwischen Röst-ofen und Glover-turm, da er fast ganz außerhalb des Ofenhauses gelegt werden kann.

Bezüglich der Ausnutzung der Wärme innerhalb des Schwefelsäurebetriebes selbst und nicht zu anderen Zwecken ist zunächst der kombinierte Röstofen der Gesellschaft Humboldt zu erwähnen³⁾, bei welchem die Hitze von bei Hüttenprozessen resultierenden Gasen zur Vorheizung benutzt wird, und der mit schwefelarmen Erzen, wie Zinkblende, beschickt wird. Man wird wohl in dieser Richtung weiter gehen können, indem man die Röstgase eines heißen Pyritofens den Gasen von Hüttenprozessen substituiert.

Weiterhin gehört hierher die schon lange bekannte Einengung von Kammersäure zu 60° Bé. in Bleipfannen auf den Öfen, die jedoch der unangenehmen Nebenumstände halber nie recht hat in Aufnahme kommen können⁴⁾, obwohl man hier und da lange Zeit damit durchaus ökonomisch und zufriedenstellend gearbeitet haben will. In der Tat leiden das Mauerwerk und die Eisenteile der Öfen sehr bald, wenn die Bleipfannen direkt auf dem Ofengewölbe liegen, leck werden oder überlaufen. Falls die Bleipfannen sich in Eisenverschalung befinden und der Ofen selbst somit geschützt ist, sind Reparaturen während des Betriebes überaus lästig, wie übrigens auch im vorhergehenden Falle. Schließlich stehen diese Bleipfannen vielfach im Wege, und die konz. Säure ist durch Staub mehr oder weniger gefärbt und verunreinigt.

Praktischer erscheint auch hier wieder das Aufsetzen der Bleipfannen zur Darstellung von weißer 60iger Säure auf den Leitungskanal zwischen Röstofen und Glover, sei es direkt, so daß die Pfannen gleichsam den Kanal abdecken, sei es auf Eisenblechunterlage, in beiden Fällen selbstverständlich durch Träger gestützt.

Sodann möge gestattet sein, die Zanner'sche Konzentration zur Darstellung von 66iger Säure innerhalb eines Zweiges des verdoppelten Leitungskanals zwischen Röstofen und Glover hier anzuführen, die sich in frei in dem Kanal eingebauten Gußpfannen vollzieht, welche mit aufgekitteten Tonplatten ausgelegt sind. Die heiße Glover- oder vorkonzentrierte Kammersäure gelangt kontinuierlich durch ein Graphitrohr von außen in die Pfanne, wird dort auf 66° Bé. gebracht und fließt kontinuierlich durch ein Eisenrohr nach außen. Die abdestillierenden Säuregase werden mit den Röstgasen von neuem nach dem Glover bzw. den Kammern geführt. Dieses Konzentrationsverfahren ist somit, weil es unter Wegfall von besonderem Heizmaterial auch nur geringer Aufsicht bedarf, ein überaus billiges. E. H a r t m a n n und

F. B e n k e r s Einwurf gegen die Zanner'sche Konzentration⁵⁾ „daß diese Anordnung der Eindampfungsapparate in einer gewissen Abhängigkeit von dem Röstofen und umgekehrt geraten muß, was seine Nachteile haben muß“, ist durch nichts begründet und durch die Erfahrung längst widerlegt. Auch sind die Bedenken, welche wegen einer zu großen Abkühlung der Röstgase für die Gloverarbeit laut werden könnten, im allgemeinen durchaus nicht gerechtfertigt, da diese Art der Konzentration, ganz innerhalb des Heizkanales befindlich, nur die theoretische Kalorienanzahl, welche zur Verdampfung nötig ist, den Röstgasen entzieht; damit stimmen Temperaturmessungen überein, welche vor und hinter einer 2 m langen Pfanne vorgenommen wurden, und die nur eine Differenz von 10° zeigten. Selbstverständlich wird daher auch die Kammertemperatur nicht wesentlich herabgesetzt, noch der Kammerprozeß in irgend einer Weise ungünstig beeinflusst. Im Gegenteil habe ich sogar eine gewisse Besserung des Kammerganges durch Einschaltung meines Konzentrationssystems beobachtet, was M. F e i g e n s o h n durch die innigere Vermischung der Röstgase mit den für den Kammerprozeß notwendigen Wasserdämpfen erklärt.⁶⁾

Dieses Verfahren hat seine Vorgeschichte, die kurz zu erwähnen nicht uninteressant sein dürfte. Als vor ca. acht Jahren die weitgehenden optimistischen Erwartungen, die man auf die Kontaktverfahren setzte, dem Kammerprozeß ein baldiges Ende voraussagten, wurden, wie in vielen Schwefelsäurefabriken, so auch in der meiner technischen Leitung unterstellten, Versuche unternommen, Säure nach jenem Prinzip mittels Pt-Asbest zu gewinnen. Um die Heizwärme für den Kontaktofen zu sparen, baute ich ihn quer in den Röstgasleitungskanal ein. Der Kontaktofen funktionierte in der Tat; leider ließen jedoch die Umsetzungen zu wünschen übrig und nahmen immer mehr ab, weil, wie sich später herausstellte, die SO₂-Gase, aus der Röstung sehr verschieden zusammengesetzter Blenden herrührend, nicht genügend gereinigt waren. Da nun hauptsächlich eine billige 66iger Säure erstrebt wurde, schlossen sich hieran Versuche, 60iger Säure in Eisen- und Lavaapparaten im Leitungskanal auf 66° Bé. zu bringen, eine Aufgabe, die schließlich in mit Tonplatten ausgelegten Gußpfannen gelöst wurde.

Vielleicht könnte mir entgegengehalten werden, daß der Leitungskanal aus Furcht vor sich eventuell kondensierender Schwefelsäure aus Eisen konstruiert werden müßte. Diesen Einwand, der für vergangene Zeiten beim Arbeiten mit armen und kalten Röstgasen, bei geringer Ausnutzung des Kammerraumes berechtigt gewesen wäre, möchte ich ein für allemal hiermit zurückgewiesen haben. Es genügt heutzutage unter normalen Umständen ein Guß- oder Chamotterrohr, das die Verbindung mit dem Glover herstellt, und ein sich daran anschließender, auf Eisenträgern ruhender, gemauerter Leitungskanal.

Auch die Wärmemengen der ca. 120—130° heißen Gloversäure, wie der 200° und mehr zeigten-

³⁾ Patent, Kl. 40a, 23 526.

⁴⁾ Vgl. L u n g e, a. a. O., S. 727.

⁵⁾ Diese Z. 19, 566 (1906).

⁶⁾ Chem.-Ztg. 30, 880 (1906).

den 6ßiger Säure aus meinen eingebauten Pfannen, können vorteilhaft noch Verwendung finden zum Verdampfen und Einengen von Lösungen, Herstellung von destilliertem Wasser, Trocknen von Produkten und dgl. m. Ich selbst benutzte sie seinerzeit zur Gewinnung von Eisensulfat.

Sollten meine Erfahrungen und Vorschläge für ganz große Betriebe, besonders bei Intensivbetrieb, als zu störend oder geringwertig angesehen werden, so bliebe immer noch die Möglichkeit, die verlorene Wärme hier in elektrische Energie umzusetzen, z. B. durch die Abwärmekraftmaschine. Schließlich wäre noch zu empfehlen, die große Hitze der aus dem Röstofen kommenden Abbrände von Pyriten und besonders auch von Blenden als Erzeuger von Heißluft oder -wasser ins Auge zu fassen.

Damit würde ich meine heutigen Ausführungen für beendet erachten, wenn mir nicht noch ein Punkt betonenswert erscheinen müßte. Ich möchte nämlich nur dann eine Ausnutzung verlorener Wärme in der erwähnten Richtung empfohlen haben, falls durch Reservekanäle, -leitungen, -apparate, die, wenn irgend möglich, automatisch funktionieren, jegliche wesentliche Betriebsstörung ausgeschlossen erscheint. Das ist eigentlich selbstverständlich und bei gutem Willen und einiger Intelligenz mit den heutigen Mitteln der Technik leicht zu erreichen.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure durch Benzidin.

VON CARL FRIEDHEIM und OTTO NYDEGGER.

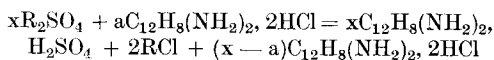
(Aus dem anorganischen Laboratorium
der Universität Bern.)

(Eingeg. d. 2./8. 1906.)

Zahlreiche ältere Vorschläge zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure haben keine Bedeutung erlangt, teils, weil sie zu komplizierte sind, teils weil die Methoden zu große Fehlerquellen einschließen und keinerlei Vorzüge vor dem gravimetrischen Verfahren der Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat besitzen.

Eine um so größere Bedeutung, auch für die Praxis, und vielleicht gerade in erster Linie für diese, scheint der sogen. Benzidinmethode zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure zuzukommen. Bei derselben wird nicht, wie bei den älteren Verfahren, ein Metallsalz, sondern Benzidin zur Abscheidung der Säure benutzt, welches, eine schwache Basis, mit starken Säuren beständige Salze bildet, von welchen sich das Sulfat durch geringe Löslichkeit in besonders Chlorwasserstoff enthaltendem Wasser auszeichnet.

Vau bel¹⁾ hielt die Löslichkeit des Benzidinsulfates für eine zu große, um dasselbe als Abscheidungsform der Schwefelsäure zu benutzen, doch zeigte bereits Couturier²⁾, daß dem nicht so ist, und benutzte die Reaktion

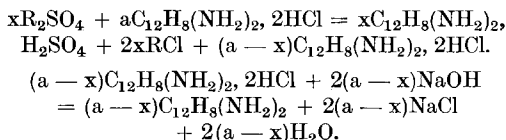


zu einer gasanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure³⁾.

W. Müller nahm den Gedanken von Vau bel, die Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin abzuscheiden und zu bestimmen, wieder auf und zeigte⁴⁾, daß — dem Massenwirkungsgesetz entsprechend — die Löslichkeit des Benzidinsulfates in Benzidin enthaltenden Lösungen bedeutend kleiner ist, als in reinem Wasser, und auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure eine nahezu quantitative Abscheidung der Schwefelsäure möglich ist.

Die von ihm angegebene Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure beruht darauf, daß die betreffende neutrale Lösung mit einer gemessenen Menge überschüssigen Benzidinchlorhydrats von bekanntem Säuretiter gefällt und die nach der Ausfällung in der Lösung verbliebene Menge Benzidinchlorhydrat durch Titration mit Alkali ermittelt wird. Die Differenz zwischen dem Säuretiter der Benzidinlösung und demjenigen des Filtrates entspricht dann der als Benzidinsulfat gefällten Schwefelsäure.

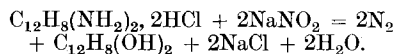
Dem Verfahren liegen also die Reaktionen zugrunde:



Diese Methode setzt absolut neutrale Lösungen voraus, hat also zur Bedingung, daß freie Säure oder saure Salze zuerst neutralisiert werden. Da sich aber Lösungen von Aluminium-, Eisen-, Zinksalzen usw. nicht neutral einstellen lassen, müssen in solchen Fällen vor der Abscheidung der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat die Hydroxyde zunächst ausgefällt werden.

W. Müller hat des weiteren ermittelt, daß bei der Fällung in der Kälte die Adsorption des Benzidinchlorhydrates durch das Sulfat ziemlich beträchtlich ist. Dieser Umstand würde zur Folge haben, daß im Filtrat zu wenig Benzidinchlorhydrat gefunden, der Gehalt an Schwefelsäure also zu hoch ermittelt werden würde. Um dies zu verhüten,

³⁾ Es wird eine Benzidinlösung, deren Wirkungswert gegen H_2SO_4 bekannt ist, im Überschuß zu der Lösung des Sulfates gegeben, der Niederschlag abfiltriert und ein aliquoter Teil des Filtrates diazotiert.



Der Stickstoff wird gemessen und so der Überschuß der zugesetzten Benzidinlösung, also auch das zur Umsetzung der Schwefelsäure verbrauchte Volumen ermittelt.

Die von Couturier angeführten Resultate stimmen meist mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen, doch kommen auch Differenzen bis zu 2,5% vor.

Die spätere Entwicklung der maßanalytischen Bestimmungsart läßt diesem Vorschlag nur noch historische Bedeutung zukommen, doch wird er hier erwähnt, weil er unseres Wissens sonst nicht in die Journalliteratur übergegangen ist und immerhin Interesse verdient.

⁴⁾ Berl. Berichte **35**, 1587 (1902).

¹⁾ Z. anal. Chem. **35**, 163 (1896).

²⁾ Dissertation Tübingen 1897.