

waschen. Das auf 500—600 ccm verd. Filtrat wurde heiß mit Baryumchlorid langsam gefällt und nach ca. einer Stunde das Baryumsulfat abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf ca. 100 ccm eingengt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Baryumsulfat mit dem Hauptniederschlag gewogen.

Gefunden wurde: 31,97% S
31,94% S
Mittel 31,95% S

Der Aufschluß für die Bestimmung mit Benzidin geschah auf gleiche Weise. Nach dem Abdampfen der Salpetersäure wurde mit 5 ccm verd. Chlorwasserstoffsäure und Wasser gelöst, filtriert und auf 250 ccm verdünnt²⁵⁾. Davon wurden je 100 ccm zur Bestimmung verwendet. Die Resultate der Versuche 120 bis 122 sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen die Anwendbarkeit der Methode für die Schwefelbestimmung in Kupferkies, die Resultate sind sehr befriedigend. —

Tabelle X.

Nr.	S-Gehalt nach BaSO ₄ - Fällung %	Einwage pro Bestimmung %	Reaktions- volumen ccm	Benzidin- lösung %	Verbrauch H ₂ O ₂ , NaOH ccm	Gefunden		Differenz absolut in %
						Schwefel g	S %	
120	31,95	0,15144	250	100	30,05	0,04818	31,82	—0,4
121	31,95	0,15144	250	100	30,05	0,04818	31,82	—0,4
122	31,95	0,14480	250	100	28,75	0,04608	31,83	—0,4

Es sei an dieser Stelle noch folgendes bemerkt: Lunge äußert sich²⁶⁾ über die Benzidinmethode in dem Sinne, daß dieselbe nicht genauer sei als die Baryumsulfatmethode. Demgegenüber betont Raschig, daß das Gegenteil der Fall sei, denn während es bei der Lunge'schen Methode darauf herauslaufe, daß sich gegeneinander aufhebende Fehler von 0,5% vorhanden seien, treffe dies für die Benzidinmethode nicht zu.

Dem ist aber nicht so, wie aus den Versuchen 1 bis 24 (Tabelle I) hervorgeht. Bei der hier ausgearbeiteten Arbeitsweise sind diese Fehler auf ein Minimum gebracht und betragen, wie Versuch 24 zeigt, noch 1,2%. Infolge des Auftretens solcher Fehler bedarf es eben der Innehaltung einer bestimmten Arbeitsweise, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen.

Dies ist aber kein Nachteil dieser Methode, denn bei jeder analytischen Methode, und bei der Lunge'schen Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit sogar in sehr hohem Maße, muß ja dasselbe geschehen.

III. Schlußfolgerungen.

Als Hauptergebnis der im Obigen mitgeteilten Versuche sei folgendes ausgeführt:

Bei der Fällung der Schwefelsäure als Benzidinsulfat können allerdings erhebliche Fehler auftreten, die sich aber unter bestimmten Versuchsbedingungen kompensieren und einer Ermittlung des dem theoretischen entsprechenden Wertes für Schwefelsäure nicht im Wege stehen.

Als allgemein brauchbare, aus den angestellten Versuchen sich ergebende Arbeitsmethode für die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin ergibt sich die folgende:

Die Schwefelsäure oder die saure Sulfatlösung wird so weit verdünnt, daß sie 0,1—0,2% H₂SO₄ enthält. Diese Lösung wird mit dem gleichen Volumen einer Benzidinlösung gefällt, welche durch

Auflösen von 6,7 g Benzidinbase mit 20 ccm Chlorwasserstoffsäure 1,12 und Verdünnen mit Wasser auf 1 l hergestellt wird. Im übrigen wird die auf S 11 angegebene Arbeitsweise befolgt.

Anwendbar ist diese Methode für die Analyse aller Sulfate, falls keine Substanzen zugegen sind, die das Benzidin angreifen, und falls ferner nicht allzu große Mengen von anderen Salzen und Säuren zugegen sind.

Soll in solchen Fällen die Bestimmung ein brauchbares Resultat ergeben, so dürfen pro Molekül H₂SO₄ nicht mehr als ungefähr 10 Mol. HCl, 15 Mol. HNO₃, 20 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Alkalisalze und 1 bis 2 Mol. Ferrieisen vorhanden sein.

Nicht notwendig ist die von anderer Seite befolgte Reduktion von Ferrieisen bei der beschriebenen Arbeitsweise in allen Fällen, wo pro Atom Eisen ein oder mehr Atome Schwefel vorhanden sind, und dies entspricht fast durchweg den in praxi vorkommenden Fällen.

Neuere Apparate für Gasanalyse.

Von Dr. OTTO PFEIFFER-Magdeburg.

(Eingeg. d. 22./10. 1906.)

Wenn man sich nach den üblichen Methoden der technischen Gasanalyse getrennter Maß- und Reaktionsapparate bedient, so begibt man infolge des toten Raumes der Verbindungswege unvermeidliche Fehler, die sich mit der Zahl der Einzelbestandteile summieren. Zu ihrer Vermeidung hat Verf. sowohl der Bürette als auch den Pipetten für

²⁵⁾ Das Reaktionsvolumen 250 ccm wurde gewählt, um Übereinstimmung mit der Arbeitsweise bei der Pyritanalyse zu erzielen. Bei 200 ccm Reaktionsvolumen, das ja nun auch für die Pyritanalyse anzuwenden ist, würde auch hier ein eher noch besseres Resultat erhalten werden.

²⁶⁾ Diese Z. 18, 1921 (1905).

flüssige Absorptionsmittel Trichteraufsätze mit Hahn und am Hahngehäuse festsitzenden Zuleitungsröhrchen gegeben, wie es namentlich Ab-

bildung 1 (vergl. auch 2) veranschaulicht. Sind die sich gegenüberstehenden Rohrstützen der beiden Apparate durch ein kurzes Schlauchstück verbunden, so kann man bei sinn- gemäßer Stellung der Hahnschlüssel (Lage der Bohrungen \perp und \lrcorner) durch Einfüllen von Wasser in einen der Trichter die Luft verdrängen. Und ebenso kann man nach jeder Absorption das Gas in den Verbindungswegen durch nachfließendes Wasser restlos in die Bürette zurückführen (Hahnstellungen \perp und \lrcorner)¹⁾. — Abweichend von der gebräuchlichen Montierung sind die Absorptionspipetten mit Kalilauge (für CO_2), Bromwasser (für C_2H_4) und ammoniakalischem Nickelnitrat (für C_6H_6)

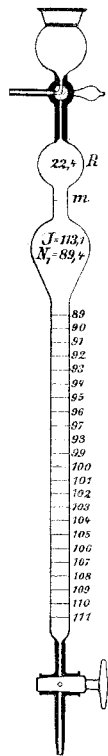


Fig. 1.

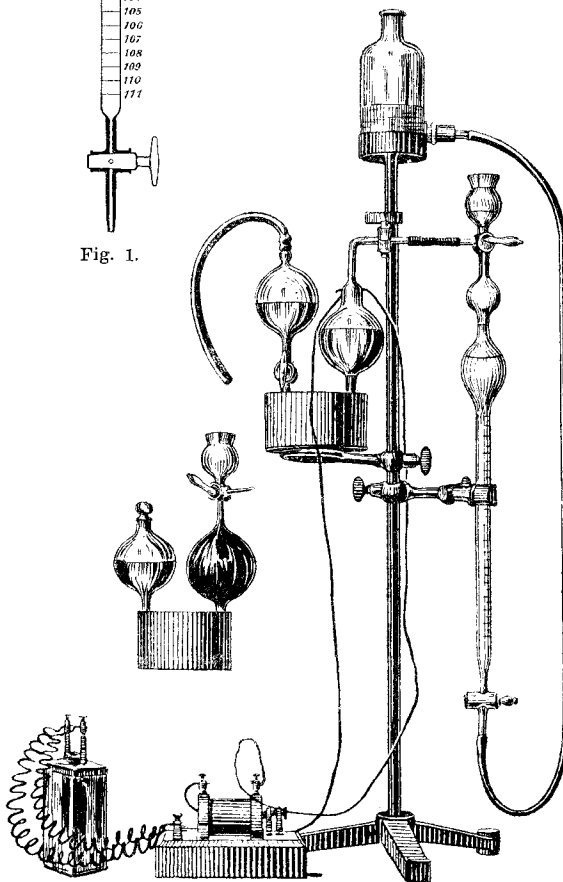


Fig. 2.

zur besseren Handlichkeit²⁾ in kleinen Zinkwannen mittels Gips und Hartparaffin festgossen. (Abb. 2, Nebenfigur).

¹⁾ Näheres über den Gebrauch dieser Apparate siehe Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1905, II. 563 u. 593.

Bei einer zur Sauerstoffabsorption dienenden Phosphorpipette hat Verf. die übliche sehr lange U-förmige Kapillare als völlig zwecklos fortgelassen. Man bläst die im etwa 2 mm weiten Zugangsrohr befindliche Luft einfach zum Aufsatztrichter der Bürette (Hahnstellung \lrcorner) hinaus bzw. den Gasrest nach der Absorption in die Bürette selbst zurück (\lrcorner).

Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff werden durch eine einzige Verbrennung und nachfolgende Absorption der Verbrennungskohlensäure, sowie des überschüssigen Luftsauerstoffs bestimmt. Die Explosionspipette des Verf.²⁾ enthält statt Quecksilber zweckmäßig Wasser als Sperrflüssigkeit. Dafür muß sie aber, (vergl. Fig. 2), mit zwei Hähnen versehen und nur so groß gehalten sein, daß in ihr ein Gasrest mit der nötigen Verbrennungsluft untergebracht und das etwa dann noch im Explosionsraum stehende Sperrwasser durch Saugen an der Vorratskugel entfernt werden kann. Nur so ist es möglich, der Absorption der Kohlensäure im Wasser unter dem Explosionsdruck vorzubeugen.

Eine Neuerung zeigt die Bürette, deren Bauart besonders aus Abb. 1 hervorgeht, außer dem etwas älteren Aufsatztrichter, durch Abteilung eines kugelig aufgeblasenen Raumes R, der sich auf engem, mit Marke M versehenen Hals³⁾ erhebt und zur genauen Abmessung des für die Verbrennung bestimmten Gasrestes dient. Der Gehalt der Bürette, gemessen von Hahn zu Hahn, ist so groß gestaltet, daß eine Füllung mit Luft zur Verbrennung des vorgenannten Gasrestes (R) hinreicht. Für Leuchtgas- und Leuchtwassergasuntersuchungen müssen sich die Räume ungefähr wie 1 zu 5 verhalten. Die genauen Inhaltsangaben sind in Ätzschrift aufgetragen, wie es die Abbildung als Beispiel darstellt; außerdem findet sich unter dem Gehalt (J) gleich der entsprechende Stickstoffgehalt der Luft (N_2) verzeichnet, dessen man bei der späteren Ausrechnung bedarf. Die Bürette bietet die Möglichkeit genauester Abmessung von Gasrest und Luft, die man hintereinander in die Explosionspipette schickt. Wie man aus ihrer fernerer Gestaltung erkennen wird, läßt sich das eigentliche Meßrohr so eng halten, daß es mit $\frac{1}{10}$ cm-Teilung versehen werden kann. Diese Teilung hat ihren Nullpunkt dicht oberhalb der Kugel R, bzw. am unteren Ende der Kapillare, weil diese nach dem Zurückführen eines jeden Gasrestes in die Bürette mit Sperrwasser gefüllt ist³⁾.

Die für den Explosionsversuch vorbereitete Aufstellung der Apparate wird durch Abb. 2 veranschaulicht.

Im übrigen muß auch im Hinblick auf die Bürette auf die in Lunge „Untersuchungsmethoden“ beschriebene Handhabung der Apparate verwiesen werden. Beispielsweise gestaltet sich die Aufzeichnung und Ausrechnung einer vollständigen Leuchtgasanalyse, unter Benutzung der abgebildeten Bürette, wie folgt:

²⁾ Chem.-Ztg. 28, 686 (1904).

³⁾ Die Festlegung der Fixpunkte wird genau unter den bei der Analyse einzuhaltenden Bedingungen vom Verf. selbst vorgenommen. Verf. fertiger der als Gebrauchsmuster geschützten Apparate ist H. Hörold, Magdeburg.

Ableseungen:	Rechnungs- daten:	Im Gasrest R:	In 100 Gas:
a) A b s o r p t i o n:			
Stand bei Beginn	100,0	—	—
Nach Absorption mit Lauge	98,9	—	CO ₂ = 1,1
Nach Absorption mit Nickellösung	97,8	—	C ₆ H ₆ = 1,1
Nach Absorption mit Bromwasser	94,6	—	C ₂ H ₄ = 3,2
Nach Absorption mit Phosphor	94,1	—	O = 0,5
b) E x p l o s i o n:			
Angew. Gasrest (R)	22,4	V = 21,45	H = 12,90
Angew. Luft (J)	113,1	C = 45,15	CH ₄ = 7,18
Stand nach Explosion	101,1	CO ₂ = 8,55	CO = 1,37
Stand nach Absorption mit Lauge	92,55	N ₂ = 90,35	H = 54,2
Stand nach Absorption mit Phosphor ...	90,35	N ₁ = 89,4	CH ₄ = 30,1
		N = 0,95	CO = 5,8
			N = 4,0

Unter den „Rechnungsdaten“ bezeichnet:

N₂ den gesamten Stickstoff in der Bürette (letzte Ableseung);

N₁ den Stickstoffgehalt der Verbrennungsluft (auf der Bürette vermerkt);

N den Stickstoffgehalt des Gasrestes (nämlich N₂—N₁);

V den verbrennlichen Bestandteil desselben (R—N);

CO₂ die Verbrennungskohlensäure;

C die Kontraktion, einschließlich der Kohlensäure; und es ist

$$\begin{aligned} H &= V - \text{CO}_2 \\ \text{CO} &= \text{CO}_2 + V - \frac{2}{3}C \\ \text{CH}_4 &= \frac{2}{3}C - V. \end{aligned}$$

Den prozentischen Ausdruck der im Gasrest R gefundenen Bestandteile findet man durch Umrechnung mit dem Faktor G : R, wobei G den gesamten Absorptionsgasrest bezeichnet. —

Für die Zuverlässigkeit der bequem in $\frac{3}{4}$ Stunden ausführbaren Vollanalyse spricht u. a. die wiederholt festgestellte gute Übereinstimmung des aus der Analyse berechneten Heizwertes mit dem durch das Kalorimeter bestimmten. So berechnet sich aus vorstehenden Ergebnissen nach der vom Verf.⁴⁾ angewandten Formel

$$(30,6 H + 30,3 \text{ CO} + 95,6 \text{ CH}_4 + 150,5 \text{ C}_2\text{H}_4 + 351,7 \text{ C}_6\text{H}_6) 0,95$$

der obere Heizwert des Gases bei 760 mm und 15° zu 5312 W. E.; mit dem J u n k e r s c h e n Gaskalorimeter wurden 5305 W. E. gemessen.

Es sei noch erwähnt, daß sich die beschriebene Bürette auch vorzüglich eignet zur direkten Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Gase. Mit ihrer Hilfe konnten z. B. Störungen im Kohlengasbetrieb aufgedeckt und mit Leichtigkeit bis zu dem betreffenden schadhafte Retortenofen zurückverfolgt werden.

Zur Beurteilung des Leimes und der Gelatine.

Aus dem Laboratorium der K. K. Staatsgewerbeschule in Prag.

Von Dr. Ed. HALLA-Prag.

(Eingeg. d. 9./10. 1906.)

Die zur Untersuchung des Leimes üblichen chemischen Methoden entsprechen nicht vollständig den Anforderungen der Praxis; die Ursache liegt in dem Umstande, daß die zur Bestimmung des Hauptbestandteiles des Leimes — des Glutins — dienenden Methoden in bezug auf Genauigkeit viel zu wünschen übrig lassen.

Damit soll nicht gesagt sein, daß die chemische Prüfung ohne Belang für die Beurteilung des Leimes wäre. Wie aus K i ß l i n g s ¹⁾ zahlreichen Untersuchungen hervorgeht, sind die Unterschiede in der Klebekraft verschiedener Leimsorten unbedeutend; hier kann also aus der verschiedenen Art der Zusammensetzung des Leimes allein nicht viel geschlossen werden. Anders verhält sich die Sache wenn die Ausgiebigkeit einer Leimsorte beurteilt werden soll: in dieser Beziehung wird offenbar jener Leim der bessere sein, welcher mehr Glutin enthält, d. h. derjenige, welcher unter sonst gleichen

Umständen eine größere Menge klebriger Lösung von bestimmter Dichte liefert, als ein anderer an Glutin ärmerer Leim. Auch in jenen Fällen wird die Qualität eines Leimes nach seinem Glutingealt zu beurteilen sein, in denen besondere Eigenschaften der Leimgallerte in Betracht kommen, wie z. B. bei der Erzeugung von Druckwalzen und anderen elastischen Massen. Gleiche Konzentration vorausgesetzt, liefert reines Glutin eine Gallerte von der größten Festigkeit und vom höchsten Schmelzpunkte, somit eine in der Wärme sehr beständige Gallerte (siehe Tab. III); dies gilt allerdings nur von solchen Sorten von Leim oder Gelatine, die von schädlichen Beimengungen frei sind oder dieselben in gleicher Art und gleicher Menge enthalten.

Weil nun die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Glutins nicht genügen, war es wohl nahelegend, physikalische Methoden zur Untersuchung des Leimes anzuwenden, welche eine Feststellung der Eigenschaften der Gallerte ermöglichen, aus denen sich ein Rückschluß auf die Menge des Glutins selbst ziehen läßt.

Von den zahlreichen physikalischen Methoden, welche zur Prüfung des Leimes vorgeschlagen wurden, sind folgende die wichtigeren:

⁴⁾ Vgl. L u n g e, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1905, II, 644.

¹⁾ Chem.-Ztg. 17, 726 (1893).