

leptischen Methoden des Seifensieders zu ersetzen. Der Seifensieder prüft heute die Alkalität seiner Seifenleime durch Stich, d. h. die Wirkung auf die Zunge. Er bemißt den Salzzusatz nach gewissen optischen Merkmalen. Die Ausarbeitung entsprechender rascher analytischer Orientierungsmethoden am Kessel wird es auch dem über handwerksmäßige Routine nicht verfügenden Chemiker gestatten, gute praktische Resultate zu erzielen. Über den Rahmen der Kernseifensiederei hinausgehend, kann man auch bei der Schmierseifensiederei als interessante mit dem kolloidalen Zustande zusammenhängende Erscheinung die Wirkung der sogen. Abrichtung erklären. Unter Abrichtung versteht der Seifensieder einen Überschuß an freiem Ätzalkali, welcher zur Erzielung einer gewissen Konsistenz der Seife notwendig ist, welcher also einen integrierenden Bestandteil der Seife darstellt. Stellt man durch Verseifung eines Ölsatzes, wie er in der Schmierseifensiederei üblich ist, unter Zusatz der gewöhnlich in Schmierseifen auch enthaltenen Quantitäten Alkalicarbonat eine Seife her, indem man darauf hält, daß die Menge des Ätzalkalis die stöchiometrischen Verhältnisse nicht überschreitet, so erhält man eine dünne, salbige Masse. Ein Zusatz überschüssigen Ätzalkalis bewirkt, daß diese Masse zu der handelsüblichen Konsistenz einer Schmierseife erstarrt. Dieser Versuch beweist, daß wir es bei der Abrichtung zweifelsohne mit einem Koagulationsphänomen zu tun haben.

So verspricht die Durchforschung der Seifentechnik unter kolloid-chemischen Gesichtspunkten noch eine reiche Ausbeute. Interessante Versuche liegen von Merkle n unter anderem bereits darüber vor, welchen Einfluß die Anwesenheit von Nichtelektrolyten, wie Glycerin, in der Siedelauge besitzt, in welcher Weise durch Wasseraufnahme und -abgabe und entsprechend durch Salzaufnahme- oder -abgabe eine fertige feste Seife durch Einlegen in Salz- resp. Alkalilösungen sich verändert, in welcher Weise schließlich die Temperatur von hervorragendem Einfluß auf die Operationen der Seifensiederei ist. Eine Untersuchung der in Frage kommenden Punkte an definierten Seifen, d. h. Seifen aus reinen, charakterisierten Fettsäuren mit einheitlichen Lösungen definierter Elektrolyte scheint die nächste Aufgabe zu sein für eine theoretische Förderung der Seifenchemie.

Die Verwendung von Calciumnitrat bei Oxydationsschmelzen.

Mitteilungen aus der analytischen Praxis.

Von Professor Dr. A. STUTZER-Königsberg.

(Eingegang. d. 2./8. 1907.)

In vegetabilischen Stoffen kommen Phosphor und Schwefel zum Teil in organischer Bindung, zum Teil als Sulfat und Phosphat vor. Die Gesamtmenge von Phosphor und Schwefel läßt sich nur durch eine Oxydationsschmelze genau feststellen, da die Gefahr vorliegt, daß bei dem sonst üblichen Veraschen geringe Mengen des Phosphors und Schwefels in Verlust geraten, falls die Asche nicht eine stark alkalische Beschaffenheit hat.

Man pflegt die Oxydationsschmelzen in der Weise zu machen, daß man die organische Substanz mit Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat unter Zugabe von Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat mischt und die Mischung allmählich in kleinen Portionen in eine heiße Platinschale einträgt. Handelt es sich um die Zerstörung größerer Mengen von organischer Substanz, so muß ihre Verpuffung mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden.

In meinem Laboratorium waren viele Analysen auszuführen, bei denen die Menge des Gesamtschwefels in vegetabilischen Stoffen ermittelt werden mußte. Mit sehr gutem Erfolge bedienten wir uns hierbei des basischen Calciumnitrates, welches nach dem Verfahren von Birkeland-Eyde fabrikmäßig in großer Menge unter Verwendung des Stickstoffs der atmosphärischen Luft hergestellt wird.

5 g der gemahlenen vegetabilischen Substanz werden in einem größeren Tiegel mit 35 g Calciumnitrat gemengt und weitere 15 g des Calciumnitrates als Decke oben aufgeschüttet. Man erhitzt zunächst mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, dann steigert man die Hitze unter Anwendung eines Teclubrenners. Die Masse wird einige Male mit einem Platinspatel umgerührt; wenn die Entwicklung von braunen nitrosen Dämpfen beginnt, entfernt man die Flamme und läßt erkalten. Ein lebhaftes Verpuffen oder Verspritzen findet nicht statt, trotzdem man die ganze Masse auf einmal erhitzt, da die bei der Oxydation der organischen Substanz sich entwickelnde Kohlensäure von dem basischen Kalksalpeter sofort als CaCO_3 gebunden wird.

Man läßt die Schmelze erkalten und übergießt sie mit Wasser.

Zum Schmelzen bedienen wir uns Tiegel aus getriebenem Eisen 6 cm hoch und 8 cm weit im oberen Durchmesser. Die Schmelze dehnt sich beim Erkalten aus, bei häufigem Gebrauch leiden dadurch die Platinschalen, während Porzellantiegel dabei gar zu leicht zugrunde gehen. Die Eisentiegel sind recht widerstandsfähig, und es war für die von uns bei diesen Analysen zu verfolgenden Zwecke ohne Bedeutung, daß eine geringe Menge Eisen beim Schmelzen oxydiert wird.

Das basische Calciumnitrat wird sich auch für manche andere Oxydationsschmelzen gut verwenden lassen. Vor den bisher üblichen Mischungen für Oxydationsschmelzen hat es den Vorteil, daß diese bereits unter 100° schmilzt, und größere Mengen von Gasen nicht entwickelt werden.

In meinem Laboratorium haben die Assistenten Dr. Reich und Seidler eine große Zahl von Oxydationsschmelzen in dieser Weise ausgeführt; wir sind mit dem Verfahren sehr zufrieden.

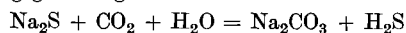
Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Sulfide des Natriums und des Calciums und von Schwefelwasserstoff auf Natriumcarbonat.

Von E. BERL und A. RITTENER.

Die in der Rohsodalauge des Leblanc-Verfahrens enthaltenen Verunreinigungen, wie Nat-

riumsulfid, Natriumsilicat und Natriumaluminat werden durch das Carbonisieren (oder Carbonatieren) der Rohlauge in Salze der Kohlensäure umgewandelt, wodurch eine gründliche Reinigung der Laugen erzielt wird, da auf diese Weise nicht nur genannte Verunreinigungen entfernt werden, sondern auch das als Schwefeleisennatrium gelöste Eisen in Schwefeleisen übergeführt und dadurch als filtrierbare Fällung niedergeschlagen wird.

Über die Zersetzung von Schwefelnatrium durch Kohlendioxyd herrschten früher falsche Anschauungen. Man nahm entsprechend der Zersetzungsgleichung:



an, daß zur vollständigen Zerlegung des Schwefelnatriums auf 1 Mol. Na_2S nur 1 Mol CO_2 zu wirken brauche, um allen H_2S zu entfernen, wobei normales Natriumcarbonat gebildet werde. Diese Anschauung, die indes nicht allgemein geteilt wurde, führte zu einer Reihe von Patenten¹⁾, während von anderer Seite²⁾ beobachtet wurde, daß eine genügende Zersetzung des Schwefelnatriums durch Kohlensäure erst dann eintritt, wenn erhebliche Mengen von Natriumbicarbonat gebildet sind. Im Detail unveröffentlichte Versuche von Lunge (aus den Jahren 1889 und 1890), deren Hauptergebnis im „Handbuch“ S. 526 skizziert sind, wiesen die Unrichtigkeit der erst erwähnten Anschauung nach. Lunge konnte erweisen, daß schon erhebliche Mengen von Natriumbicarbonat gebildet erscheinen, trotzdem noch nicht aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist. Aus seinen Versuchen zieht er

¹⁾ cf. Lunge, Handbuch der Sodafabrikation II, 526, III, 211.

²⁾ l. c.

den Schluß, daß Kohlensäure und Schwefelwasserstoff fast gleich starke Säuren seien (dies zu einer Zeit, wo über die Dissoziationskonstanten schwacher Elektrolyte wenig bekannt war), und daß die Reaktionen durch die Massenwirkung der einen oder der anderen Säure beeinflusst werden. Diese durch die im nachfolgenden beschriebenen Versuche bestätigte Anschauung stimmt mit Erfahrungen aus der Praxis zusammen, wonach eine vollständige Zersetzung des Schwefelnatriums, auch wenn schon viel Bicarbonat in der Lösung sich befindet, nur schwer zu erreichen ist, so daß die vollständige Entfernung der Schwefelverbindungen in manchen Fabriken durch Digestion mit Zinkverbindungen vorgenommen wird.

Da indes zurzeit noch keine genauen Angaben in der technischen Literatur vorlagen, und da die durchzuführenden Versuche möglicherweise für die Aufarbeitung der bei der Industrie der Schwefelfarbstoffe resultierenden Polysulfidlaugen Interesse erlangen konnten, schlug Herr Prof. Lunge uns vor, diesen Gegenstand eingehender zu studieren, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Es konnte dies mit größerer Präzision geschehen, da in der neuen Lunge-Rittener'schen Methode (s. diese Z. 19, 1849 [1906]) ein analytisches Verfahren zu Gebote steht, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff mit Genauigkeit nebeneinander zu bestimmen.

Wir unterlassen die genauere Beschreibung der Versuchsanordnung, die so getroffen war, daß aus einem im Thermostaten geschüttelten Versuchskolben zu beliebigen Zeiten Proben der Flüssigkeit und des Gases zur Analyse entnommen werden konnten, und führen die tabellarisch zusammengestellten Versuchsdaten an.

A. Versuche mit durchströmenden Gasen.

Tabelle I.

Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumsulfid bei 14°.

Die Versuchslösung enthielt in 100 ccm 2,075 g Na als Na_2S gelöst:

Dauer des Einleitens in Stunden	100 ccm der Lösung								1000 ccm des Gases		
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	NaSH g	Na_2S g	NaHCO_3 g	Na_2CO_3 g	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm
$\frac{3}{4}$	1914	1008	906	818	2,08	0,30	3,81	—	324,4	641	359
2	1904	1428	476	430	0,96	0,34	5,39	—	263,5	708	292
3	1964	1714	250	226	0,54	0,13	6,47	—	154,9	828	172
7	2007	1919,5	87,5	80	0,24	—	7,25	—	35,0	961	39
$8\frac{3}{4}$	2025	1962,5	62,5	57,5	0,12	—	7,41	—	23,4	974	26

Tabelle II.

Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumsulfid bei 80°.

Die Ausgangslösung enthielt in 100 ccm 2,014 g Na als Na_2S gelöst.

Dauer des Einleitens in Stunden	100 ccm der Lösung								1000 ccm des Gases		
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	NaSH g	Na_2S g	NaHCO_3 g	Na_2CO_3 g	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm
1	1727	993	734	662	1,627	0,322	3,283	0,589	199	780	220
2	1793	1310	483	436	1,121	0,142	4,534	0,520	196	782	218
$3\frac{1}{4}$	1822	1623	199	180	0,471	0,047	5,720	0,708	85,3	905	95
$4\frac{1}{4}$	1827	1756	71,4	64,4	0,169	0,016	6,200	0,538	28,4	969	31
7	1860	1830	29,5	26,7	0,071	0,005	6,590	0,400	22,2	975	25

Die Versuchsergebnisse zeigen in der Tat, daß auch in jenen vorgeschrittenen Stadien des Prozesses, in denen fast vollständig das Natrium als Bicarbonat (bei höherer Temperatur infolge sekundärer Reaktion teilweise als Carbonat) vorhanden ist, noch immer Schwefelwasserstoff entweicht, und daß die Umwandlung der Sulfide resp. Sulfhydrate erst dann vollständig geworden ist, wenn alles Na als Natriumbicarbonat vorhanden ist.

Da das Einleiten des Gases bei den verschiedenen Versuchen mit ungleicher Geschwindigkeit

erfolgte, so können die nach Ablauf gleicher Zeiten erhaltenen Versuchsergebnisse nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Es wurde deshalb vorgezogen, die Zusammensetzung der flüssigen Phase (in Molenprozenten) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase anzugeben und zu

diesem Zwecke das Verhältnis $\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2} \times 1000$ [gebildet,

wobei H_2S und CO_2 die bei den Analysen der Gasphase enthaltenen Kubikzentimeter H_2S und CO_2 bedeuten.

Tabelle III.

$\frac{1000 \text{ H}_2\text{S}}{\text{CO}_2}$	560	412	282	279	207	105	41	32	27	26
Versuch I										
Na_2S	8,5	9,7	—	—	3,7	—	—	—	—	—
NaSH	41,2	19,0	—	—	10,7	—	4,8	—	2,4	—
NaHCO_3	50,3	71,3	—	—	85,6	—	95,2	—	97,6	—
Versuch II										
Na_2S	—	—	7,5	3,3	—	1,1	—	0,4	—	0,1
NaSH	—	—	33,2	22,9	—	9,6	—	3,4	—	1,4
Na_2CO_3	—	—	12,7	11,2	—	11,4	—	11,6	—	8,6
NaHCO_3	—	—	46,6	62,6	—	77,9	—	84,6	—	89,9

Die Versuche I und II ergeben, daß die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumsulfid in zwei Teilreaktionen verläuft:

- a) $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaSH} + \text{NaHCO}_3$
b) $\text{NaSH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Natriumcarbonat.

Ein Vorschlag von Sauerschnig³⁾ will eine Reinigung der Rohsodalauge dadurch erzielen, daß in dieselbe Schwefelwasserstoff eingeleitet

werde, bis ein großer Teil des gebundenen Natriums als Natriumbicarbonat ausfällt. Hierbei tritt eine Abscheidung von Tonerde und Kieselsäure ein, während in der Lösung Natriumsulfhydrat zurückbleibt, das auf Schwefelnatrium verarbeitet werden kann.

Um die obwaltenden Verhältnisse auch hier kennen zu lernen, wurde in ähnlicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen gearbeitet, indem 100 ccm einer Sodalösung, enthaltend 2,654 g Na_2CO_3 (entspr. 1,152 g Na) in das Schüttelgefäß eingefüllt und nun in möglichst gleichmäßigem Strome Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Die Versuchstemperaturen betrugen 17, 52 und 90°.

³⁾ Chem.-Ztg. 1890, 1569.

Tabelle IV. Versuch III bei 17°.

Dauer des Einlebens in Stunden	100 ccm der Lösung									1000 ccm des Gases		
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	NaSH g	Na_2S g	H_2S gelöst g	NaHCO_3 g	Na_2CO_3 g	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm
0,3	1114	544	570	514	1,434	—	0,006	2,054	—	130,4	857	143
$1\frac{1}{2}$	1214	336	878	792	1,958	—	0,161	1,269	—	846,1	62	938
$2\frac{3}{4}$	1200	245	955	862	2,186	—	0,141	0,925	—	849	60	940
6	1194	86	1108	1000	2,588	—	0,132	0,325	—	894	10	990
8	1218	41	1177	1062	2,703	—	0,179	0,155	—	894	10	990

Tabelle V. Versuch IV bei 52°.

Dauer des Einlebens in Stunden	100 ccm der Lösung									1000 ccm des Gases		
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	NaSH g	Na_2S g	H_2S gelöst g	NaHCO_3 g	Na_2CO_3 g	$\frac{1}{10}$ -n. J ccm	CO_2 ccm	H_2S ccm
0,3	938	397	541	488	1,118	—	—	1,224	0,347	—	—	—
1,5	1124	275	849	766	2,113	—	0,016	1,038	—	800	114	886
2,5	1112	155	957	864	2,415	—	0,005	0,585	—	842	66	934
7,5	1122	23	1099	992	2,746	—	0,022	0,087	—	898	5	995

Tabelle VI. Versuch V bei 90°.

Dauer des Ein- leitens in Stunden	100 ccm des Lösung									1000 ccm des Gases		
	CO ₂ + H ₂ S ccm	CO ₂ ccm	H ₂ S ccm	¹ / ₁₀ -n. J ccm	NaSH g	Na ₂ S g	H ₂ S gelöst g	NaHCO ₃ g	Na ₂ CO ₃ g	¹ / ₁₀ -n. J ccm	CO ₂ ccm	H ₂ S ccm
0,3	1042	486	556	502	1,320	0,124	—	1,719	0,147	411	546	454
1 ¹ / ₄	1036	156	880	794	2,124	0,145	—	0,561	0,035	778	137	863
2 ³ / ₄	1016	28	988	892	2,425	0,109	—	0,102	0,004	893	9	991

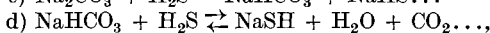
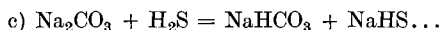
Wird in gleicher Weise wie bei der vorhergehenden Versuchsserie die Zusammensetzung der flüssigen Phase (in Molenprozenten) in Abhängigkeit

von der Zusammensetzung der Gasphase ermittelt, so resultiert folgende Tabelle:

Tabelle VII.

$\frac{1000 \text{ CO}_2}{\text{H}_2\text{S}}$	5780	1200	—	159	128	71	66	63	9	9	5
Versuch III											
NaHCO ₃	48,9	—	—	—	—	—	30,2	22,0	7,7	3,7	—
NaHS	51,1	—	—	—	—	—	69,8	78,0	92,3	96,4	—
Versuch IV											
Na ₂ CO ₃	—	—	13,1	—	—	—	—	—	—	—	—
NaHCO ₃	—	—	29,1	—	24,7	13,9	—	—	—	—	2,1
Na ₂ S	—	—	17,9	—	—	—	—	—	—	—	—
NaHS	—	—	39,9	—	75,3	86,1	—	—	—	—	97,9
Versuch V											
Na ₂ CO ₃	—	7,5	—	1,4	—	—	—	—	—	0,2	—
NaHCO ₃	—	40,9	—	13,6	—	—	—	—	—	2,6	—
Na ₂ S	—	6,3	—	7,6	—	—	—	—	—	5,9	—
NaHS	—	47,1	—	77,4	—	—	—	—	—	91,4	—

Die Versuchsergebnisse erweisen, daß die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Natriumcarbonat ebenfalls in zwei Stufen verläuft:



von denen die Reaktion (d) identisch ist mit der Reaktion b), die bei Einwirkung von CO₂ auf Na₂S erfolgt und sich demnach als umkehrbare Reaktion erweist. Daß bei den Temperaturen 52 und 90° neben NaHCO₃ schon Na₂CO₃ und neben NaSH . Na₂S auftreten, ist in der Umwandlung dieser Salze bei höherer Temperatur bedingt.

Werden die einzelnen Versuche untereinander verglichen, so ergibt sich, daß für die gleiche Zusammensetzung der Gasphase um so weniger Salze der Kohlensäure in der Lösung sich befinden, je höher die Temperatur steigt.

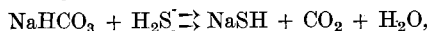
Um über diese Verschiebung näheren Aufschluß zu erhalten, und um gleichzeitig darzutun, daß die Reaktion b) resp. d) in der Tat umkehrbar ist, wurden

B. Versuche im einseitig geschlossenen Kolben

ausgeführt. Das Schüttelgefäß wurde mit Schwefelwasserstoff gefüllt, hierauf 100 ccm einer Natriumcarbonat- oder Natriumbicarbonatlösung eingebracht und bei einseitig geschlossenem Gefäß unter Einleiten von H₂S im Thermostaten geschüttelt.

Anfänglich erfolgt eine rasche Aufnahme des Gases, die nach einiger Zeit nachläßt und nach wenigen Stunden beendet ist. In gleicher Weise wurden die entgegengesetzten Versuche durchgeführt, indem das Schüttelgefäß mit CO₂ gefüllt, hierauf 100 ccm einer Lösung von schwefelwasserstoffsäurem Salz eingeführt und bis zur Sättigung CO₂ eingeleitet wurde.

Erfolgt die Reaktion:



so muß nach dem Massenwirkungsgesetze die Beziehung bestehen

$$\frac{[\text{NaHCO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{NaSH}] \cdot [\text{CO}_2]} = k.$$

Durch einfache Umformung und Zusammenziehung der Konstanten in eine gemeinsame ergibt sich:

$$\frac{[\text{CO}_2] \text{ Lös.}}{[\text{H}_2\text{S}] \text{ Lös.}} = k \dots (e)$$

d. h. der Quotient aus den bei der Analyse einer bestimmten Flüssigkeitsmenge sich ergebenden Kubikzentimetern CO₂ und H₂S dividiert durch das Verhältnis von CO₂ und H₂S in der Gasphase ist eine Konstante, die mit der Temperatur sich verschiebt.

Tabelle VIII.

Ver- such Nr.	Temper.	100 cem der Aus- gangslösung enthalten g	Analyse nach Einstellung des Gleichgewichts:						$\frac{[\text{CO}_2] \text{ Lös.}}{[\text{H}_2\text{S}] \text{ Lös.}}$
			100 cem der Lösung		$\frac{[\text{CO}_2] \text{ Lös.}}{[\text{H}_2\text{S}] \text{ Lös.}} = \frac{d}{e}$	100 cem des Gases		$\frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{S})} = \frac{g}{h}$	$k = \frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{S})} = \frac{f}{i}$
			cem CO ₂	cem H ₂ S	cem CO ₂	cem H ₂ S			
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
1.	14°	3,43 NaHCO ₃	752	156	4,82	69,06	30,94	2,23	2,16
2.	18°	4,574 NaHCO ₃	966	242	3,99	66,55	33,45	1,98	2,01
3.	18°	2,98 Na ₂ CO ₃	510	716	0,712	26,58	73,42	0,362	1,97
4.	18°	3,55 Na ₂ S	1248	775	1,61	46,35	53,65	0,864	1,86
5.	18°	2,91 Na ₂ S	1060	602	1,76	47,07	52,93	0,889	1,98
6.	55°	2,82 Na ₂ CO ₃	492	636	0,774	46,14	53,86	0,856	0,90
7.	60°	2,85 Na ₂ S	936	691	1,354	59,89	40,11	1,493	0,90
8.	90°	2,95 Na ₂ S	794	786	1,01	64,16	35,84	1,790	0,56

Die Konstanz der bei den Versuchen 2–5 (bei 18°) erhaltenen Zahlen in Spalte k ist befriedigend, das Gleichgewicht ist von beiden Seiten erreicht worden. Eine Bestätigung der erhaltenen Resultate erfolgt durch Anwendung der Aviditätsformel auf vorliegende Untersuchung. Die allgemeine Aviditätsformel⁴⁾ nimmt für den Fall, daß äquivalente Mengen eines Salzes und einer zweiten Säure gemischt werden (ein Spezialfall, der in obige allgemein gültige Ableitung aus dem Massenwirkungsgesetz eingeschlossen ist) die Form an:

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}},$$

Der Bruch $\frac{x}{1-x}$ bedeutet das Teilungsverhältnis der Base, hier NaOH, zwischen den schwachen Säuren H₂CO₃ und H₂S, während durch k₁ und k₂ die Dissoziationskonstanten der Säuren ausgedrückt werden, die für H₂CO₃: k₁ = 3,04 × 10⁻⁷ und für H₂S: k₂ = 5,7 × 10⁻⁸ betragen⁵⁾. Diese Werte eingesetzt ergeben für:

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{3,04 \times 10^{-7}}{5,7 \times 10^{-8}}} = 2,31,$$

in qualitativer Übereinstimmung mit dem bei 18° gefundenen Mittelwerte 1,96.

Die Konstante k wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Der mit zunehmender Temperatur sich steigernde Zerfall des Bicarbonats gemäß 2NaHCO₃ = Na₂CO₃ + H₂O + CO₂ erfolgt in stärkerem Maße als der des Natriumsulphydrates nach: 2NaSH = Na₂S + H₂S, in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen.

Einwirkung von Kohlensäure auf Calciumsulphydrat.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Calciumsulfid (Sodarückstand) ist bekanntlich der Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen (Lunge, Handbuch 2, 739, 747, 751). Wir haben

vom erneuten genaueren Studium dieses Vorganges abgesehen, da beim Versuche, CaS mit CO₂ zu zersetzen, der feste Körper, der sich in feinst gepulvertem Zustande in wässriger Aufschlämmung befand, mit einem Überzuge von CaCO₃ bedeckte, der die weitere Einwirkung auf das noch nicht umgewandelte Produkt erschwerte.

Die Versuche wurden deshalb nur mit leicht löslichem Calciumsulphydrat angestellt, das durch Einwirkung von H₂S auf CaS erhalten wurde: 10 cem der Lösung enthielten 3,446 g Ca(SH)₂ + 0,137 g H₂S gelöst. Von dieser Vorratslösung (die in einer H₂S-Atmosphäre aufbewahrt wurde) wurden je 100 cem zum Versuche verwendet, in den Schüttelkolben eingeführt und CO₂ eingeleitet. Zur Analyse wurden 25–30 cem der Reaktionsflüssigkeit durch ein trocknes Filter filtriert, ein Teil des Filtrates mit 1/5-n.HCl titriert, der andere mit HCl zersetzt und die Gase CO₂ und H₂S gasvolumetrisch bestimmt. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand erwies sich als reines CaCO₃ von außerordentlicher Feinheit.

Bei diesen Versuchen erfolgt der Ablauf der Reaktion gemäß der Gleichung:



Von technischer Bedeutung ist der Umstand, daß es gelingt, durch Einwirkung von CO₂ auf Ca(SH)₂ ein hochprozentiges Schwefelwasserstoffgemisch zu erzeugen, dessen Gehalt erst dann plötzlich herabsinkt, wenn fast alles Calciumsulphydrat in Carbonat und Bicarbonat umgewandelt ist. Versuche 1–3 ergeben, allerdings mit 100%igem CO₂, ein Gas von 71–44% H₂S-Gehalt. In der Technik, wo man mit einem ca. 30%igen Kohlensäuregas arbeitet, wird der Gehalt der Abgase an H₂S sich entsprechend niedriger stellen (wenn nicht, wie beim Chance-Clausschen Verfahren, der verdünnende Stickstoff teilweise ausgeschieden wird), immerhin noch hoch genug, damit eine Verbrennung desselben sich günstig durchführen läßt (Lunge, Handbuch 1, 317, 2, 767, 774, Dorenfeldt D. R. P. 129 227, Carpenter & Linder, J. Soc. Chem. Ind. 1903, 457). Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Schwefelnatriumlösungen wurden in vorliegenden Versuchen bei Verwendung reinem Kohlendioxyds nur in den ersten Stadien des Prozesses ein Gas mit mehr als 20% H₂S-Gehalt er-

⁴⁾ Arrhenius, Z. physikal. Chem. 5, 14. (1890); van't Hoff. Vorlesungen I, 132.

⁵⁾ Walker u. Cormack, J. chem. soc. 77, 5 (1900); Z. physikal. Chem. 22, 137 (1897).

