

Gase gehören mit Ausnahme des Sauerstoffs, von denen jedoch praktisch im wesentlichen nur Kohlensäure und Stickstoff in Betracht kommen.

Bei der Konstruktion der Lager oder der Transportbehälter, in denen Benzin oder andere feuergefährliche Flüssigkeiten (Alkohol, Äther, Ester, Benzol und Homologe, Petroleum, Terpentinöl usw.) unter Schutzgasen aufbewahrt oder transportiert werden sollen, ist allerdings ferner noch zu beachten, daß die Anwendung dieser Gase zwangsläufig erfolgt, und daß dafür gesorgt wird, daß sie auch dauernd in dem Behälter bleiben, daß bei keiner Manipulation Luft in denselben hinein gelangen kann. Das beste System wird illusorisch, wenn sein richtiges Funktionieren von der Achtsamkeit des bedienenden Arbeiters abhängt; erst dann ist die notwendige Sicherheit gegeben, und die Unzuverlässigkeit und das Belieben des Arbeiters ausgeschaltet, wenn die Schutzgase zwangsläufig geführt werden, wenn ein etwa eintretender Defekt an den Gefäßen selbst, an deren Armatur oder den zugehörigen Rohrleitungen sich an den Abfüllvorrichtungen sofort kenntlich macht. Dazu ist freilich noch eine ganze Reihe sehr sinnreicher Einrichtungen, incinanderliegende Doppelteilungen und -armaturen notwendig. Trotzdem können aber die gegenüber denen einer einfachen, gewöhnlichen Einrichtung etwas höheren Kosten einer solchen Schutzanlage nicht ins Gewicht fallen; handelt es sich dabei doch nicht nur um die Erhaltung und Sicherung großer sachlicher Werte, sondern um die höchsten Güter überhaupt, um Menschenleben. Allerdings sind die beiden Riesenbrände in Rummsburg und Blexen in dieser Beziehung noch recht günstig verlaufen, da niemand verunglückt ist. Das ist aber doch nur einem sehr glücklichen Zufalle zu danken. Wie leicht hätten die weit fortgeschleuderten Abdeckungen unermeßliches Unglück herbeiführen können!

Außerdem ist doch aber noch zu berücksichtigen, daß die wirtschaftlichen Vorteile einer solchen Anlage (erleichterte Konzession, niedrigere Feuerversicherungsprämie, billigerer Bezug des zu lagern den Materials, geringere Verantwortlichkeit usw.) die höheren Investierungskosten sehr bald wettmachen.

Alle Anlagen, in denen feuergefährliche Flüssigkeiten unter Schutzgasen gelagert sind, sind ohne weiteres natürlich auch gegen das Übergreifen eines außerhalb wütenden Feuers und ebenso gegen jede Blitzgefahr vollkommen geschützt. Keine der Maßnahmen, die man in dieser Beziehung sonst noch treffen könnte, bietet genügenden Schutz. Auch die leichte, freitragende Deckenkonstruktion der Tanks, die, wenn sie auch natürlich nicht den Brand verhüten kann, doch die Folgen einer Explosion abschwächen sollte, hat sich, wie die letzten Brände gezeigt haben, ganz und gar nicht bewährt.

Gegen das System der Lagerung feuergefährlicher Flüssigkeiten unter Schutzgasen ist der Einwand erhoben worden<sup>1)</sup>, „daß es nicht in allen Fällen anwendbar sei, n. a. deshalb nicht, weil das unter Druckgas lagernde Benzin durch die nicht brennbaren Gase imprägniert und dadurch die Explosionsfähigkeit und der Nutzwert des Benzins vermindert werden könne.“

Nach Untersuchungen, die von G. Just<sup>2)</sup> im Leipziger Institut unter Leitung Prof. Dr. W. Ostwalds ausgeführt wurden, absorbiert bei dem praktisch allein in Betracht kommenden Drucke von  $\frac{1}{2}$  Atm. und einer Temperatur von  $15^{\circ}$  1 l Alkohol 4,7 l Kohlensäure, 1 l Benzin und 1 l Petroleum ca. 4 l Kohlensäure.

Die Absorption des Stickstoffs ist wesentlich geringer; sie beträgt bei 1 l Alkohol 0,21 l Stickstoff, 1 l Benzin und 1 l Petroleum ca. 0,15 l Stickstoff.

Bei der Vergasung des Benzins und des Alkohols werden die absorbierten Gase wieder frei. Ihre Menge kommt jedoch — selbst bei der Kohlensäure — gegenüber dem großen Gasvolumen, das sich aus einem Liter der genannten Flüssigkeiten entwickelt, gar nicht in Betracht; denn 1 l flüssiger Alkohol gibt bei der Verdampfung etwa 380 l Alkoholdampf und 1 l flüssiges Benzin etwa 250 l Benzingase. Zur Verbrennung müssen diesen Gasen vor dem Eintritt in den Explosionszylinder noch etwa 10 000 l Luft beigemischt werden, um den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff zu erhalten. Diese 10 000 l Luft enthalten nun aber bereits etwa 8000 l Stickstoff. Es ist also für den Verbrennungsprozeß praktisch ganz gleichgültig, ob zu dieser Menge Stickstoff noch 4 l vorher absorbiert Kohlensäure hinzukommen oder nicht.

Bei Anwendung von Stickstoff kommen, wie die angeführten Zahlen zeigen, noch geringere Absorptionsmengen in Betracht.

Von einer Beeinträchtigung des Brennwertes oder der motorischen Leistung der feuergefährlichen Flüssigkeit durch die Anwendung nichtoxydierender Schutzgase kann sonach keine Rede sein. Wohl aber dürfte anderseits die Wertminderung, die das Benzin durch Verdampfen in offenen oder schlecht verschlossenen Gefäßen erfährt, ganz erheblich ins Gewicht fallen.

[A. 18.]

## Über die Bildung von Eisenbisulfid in Lösungen und einige Reaktionen der Thionate.

VON WALTER FELD, Linz a. Rh.

(Eingeg. d. 19.I. 1911.)

Nach Abfassung meines Vortrages (d. Z. 24, S. 97 ff. [1911]) erfuhr ich, daß bereits vor mir eine der von mir mitgeteilten Entstehungsweisen von Eisenbisulfid aus wässriger Lösung durch Carpenter und Linder beobachtet wurde, nämlich die Bildung des Bisulfids aus Eisenthiosulfat bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

Im Mai 1910 berichtete ich in der Jahressammlung des Vereins deutscher Chemiker in München über meine Untersuchungen, welche in dieser Zeitschrift niedergelegt sind. Im September 1910 machte mich Dr. Colman aus London darauf aufmerksam, daß in einem älteren Jahrgang des „Annual Report on Alkali etc. Works“ bereits Mitteilungen über die Bildung von Eisenbisulfid enthalten seien. Herr R. Forbes Carpenter, Generalinspektor der Chemischen Fabriken Eng-

1) Petroleum 6, Nr. 3.

2) Z. physikal. Chem. 37, 354.

lands, hatte die Liebenswürdigkeit, mir die auf seine Veranlassung durch Herrn Linder in den Jahren 1900 und 1901 gemachten Untersuchungen nachzuweisen, welche damals schon zur Entdeckung der Bildung von Eisenbisulfid aus Eisenthiosulfat führten<sup>1).</sup>

Der Anlaß zu diesen Untersuchungen war H e m m i n g w a y s Brit. Patent 9432/1899. Nach dessen Vorschlag soll Schwefelwasserstoff, hauptsächlich aus den Destillationsabköpfen der Ammoniumsulfatgewinnung, daneben aber auch aus Kohlengasen mit Hilfe von Ammoniakwasser entfernt werden. Der Prozeß verläuft in folgenden 4 Phasen:

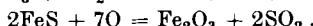
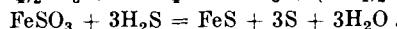
1. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Ammoniak wird Ammoniumsulfit gewonnen.

2. Dieses wird zur Überführung von Eisensulfat in Eisensulfit verwendet, wobei Ammoniumsulfat entsteht.

3. Die entstandene Lösung von Eisensulfit (oder letzteres in fester Form) wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei sich Schwefeleisen und freier Schwefel bilden soll.

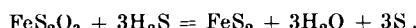
4. Aus dem Gemisch von Schwefeleisen mit Schwefel soll durch Abrösten wieder schweflige Säure erzeugt werden, mit deren Hilfe aus frischem Eisensulfat wieder Eisensulfit dargestellt werden sollte.

Nachstehende 4 Reaktionen kennzeichnen den Verlauf dieses Verfahrens:



Das abfallende Eisenoxyd sollte als Farbmaterial verwendet werden. — Carpenter hat nun diese Reaktionen einer eingehenden Untersuchung unterworfen lassen, um festzustellen, ob dieselben geeignet wären, die Belästigungen durch die Abgase der Ammoniumsulfatfabrikation zu beseitigen. Im Jahrgang 1900, 24, schließt Carpenter seinen Bericht wie folgt: „Wenn Eisensulfit mit freiem Schwefelwasserstoff reagiert, so entsteht (neben Schwefeleisen und Schwefel) viel Thiosulfat, in welchem der Schwefel als verloren betrachtet werden muß.“

Mit Recht machte H e m m i n g w a y dagegen geltend (1901, 31), daß das Eisenthiosulfat reichlich ebenso wirksam zur Schwefelwasserstoffabsorption sei wie Eisensulfit. Erneute Versuche von Carpenter und Linder bestätigten diese Angabe. Jedoch fanden sie, daß bei der Zersetzung von Eisenthiosulfat durch Schwefelwasserstoff, bei den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen, kein Schwefeleisen, sondern nur Eisenbisulfid,  $\text{FeS}_2$ , entstand, wie sie annahmen, nach der Reaktion:

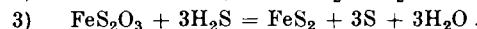
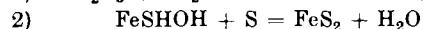
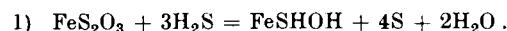


Es gebürt daher diesen Forschern die Priorität, gefunden zu haben, daß Eisenbisulfid,  $\text{FeS}_2$ , bei der Behandlung von Eisenthiosulfat mit Schwefelwasserstoff entsteht.

<sup>1)</sup> Annual Report on Alkali etc., Works 1900, 20—32 und 1901, 28—40.

Irrig war nur ihre Annahme, daß überhaupt nur Eisenbisulfid entstünde, und diese irrige Annahme, welche offenbar von H e m m i n g w a y geteilt wurde, war, nach Mitteilung C o l m a n s an mich, die Ursache, daß das Verfahren damals nicht weiter verfolgt wurde<sup>2).</sup>

Es ist nun interessant, festzustellen, was diese irrige Auffassung veranlaßte, welche mit den von mir (Seite 98) angegebenen Reaktionen in Widerspruch zu stehen scheint. Nach meinen Beobachtungen verläuft die Reaktion in folgenden 2 Phasen:



Die von Carpenter und Linder angenommene Reaktion wäre demnach nur der Endausdruck für die Reaktionen, welche nach meinen Untersuchungen wahrscheinlich sind. Die Erklärung liegt in dem Umstand, daß Carpenter und Linder die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Eisenthiosulfat nur in warmen Lösungen untersuchten (1901, 33), d. h. in wohlverstopften Flaschen im Wasserbad, welches auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Genaue Temperaturangaben sind nicht vorhanden. Nach meinen Untersuchungen (Seite 101/102) verläuft die Reaktion bis zur vollständigen Bildung von  $\text{FeS}_2$  sehr langsam in der Kälte, dagegen schnell in der Wärme, wobei nochmals hervorgehoben sein soll, daß offenbar zwischen der Umwandlung des  $\text{FeS}$  in  $\text{FeS}_2$  noch eine Zwischenstufe steht, welche wesentlich schwerer in schwefliger Säure löslich und schwerer durch Jod oxydierbar ist als das frisch gefällte  $\text{FeS}$ , dessen Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel  $\text{FeSHOH}$  auszudrücken ist. Hätten Carpenter und Linder die Reaktion auch bei Lufttemperatur studiert, so hätten sie gefunden, daß ihre erste Annahme (1901, 34), die Umsetzung verlaufe nach:

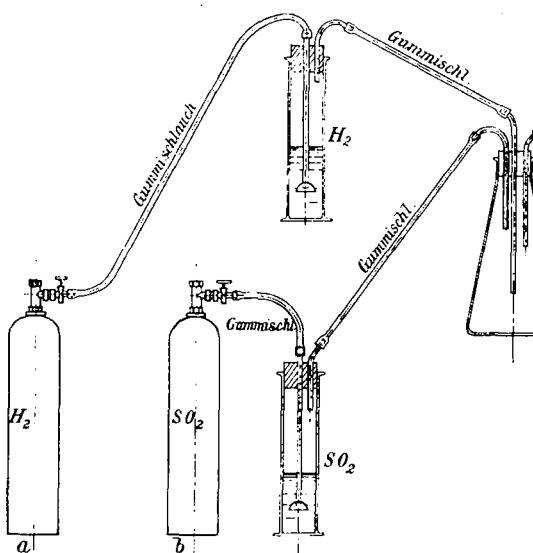


ebenfalls richtig war.

Erwähnenswert sind noch einige Mitteilungen

<sup>2)</sup> Tatsächlich wäre die Bildung von  $\text{FeS}_2$  kein Grund gewesen, das Verfahren H e m m i n g w a y s aufzugeben. Da das Schwefeleisen doch abgeröstet werden sollte, so war es gleichgültig, ob es als Bisulfid oder Monosulfid erhalten wurde. Im Gegenteil, ersteres hat den Vorteil leichterer Filtration. Das Verfahren krankte an dem Umstand, daß das zur Einleitung des Prozesses notwendige Eisensulfat nicht wiedergewonnen wurde. Es ist ausgeschlossen, daß sich ein Verfahren Eingang verschaffen kann zur Beseitigung einer so geringwertigen Verunreinigung, wie Schwefelwasserstoff, wenn dasselbe abhängig ist von der Verwertung eines weiteren Nebenproduktes von geringem Wert und geringer Absatzmöglichkeit. Auch die Abrostung des fein verteilten Schwefeleisens wird jedenfalls große Schwierigkeiten gemacht haben, und es ist kaum anzunehmen, daß das resultierende Eisenoxyd frei von Schwefelverbindungen war. Ferner ist die Absorption von schwefliger Säure durch Ammoniak unvollständig und infolge der Dissoziation und der daraus resultierenden hohen Verdampfungstension des Ammoniumsulfits mit beträchtlichen Ammoniakverlusten verbunden.

von Carpenter und Linder, welche ihnen selbst zwar noch unerklärliche Beobachtungen wiedergeben, die aber jetzt einen Teil meiner Untersuchungen bestätigen. Carpenter und Linder stellten sich das zu den Versuchen benutzte Eisenthiosulfat stets frisch dar, durch Umsetzung von Eisensulfat mit Bariumthiosulfat. Durch diese umständliche Arbeitsweise erschwerten sie sich ihre Aufgabe sehr. Ich benutzte zu meinen Untersuchungen eine wesentlich bequemere Methode, indem ich möglichst reinen Eisenvitriol in ausgekochtem Wasser löste und mit genau eingestelltem Natriumthiosulfat versetzte. Ich glaube mich zu der Annahme berechtigt, daß das entstehende Natriumsulfat die Reaktionen in keiner Weise beeinflussen würde. Der Verlauf meiner Versuche hat



diese Annahme auch bestätigt und es mir sehr erleichtert, in kürzester Zeit meine Versuche auszuführen. Zudem hat sich auch ergeben, daß neutrale Eisenthiosulfatlösung, besonders wenn sie überschüssiges Natriumthiosulfat enthält, sehr beständig ist.

Zur Darstellung von Eisenthiosulfat, welches kein Natriumsalz enthält, verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

Eine Lösung, welche etwa 150 g Eisenvitriol und ebensoviel Natriumthiosulfat im Liter enthält, wird bei Lufttemperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt. Bei Beginn des Einleitens fällt nur Schwefel aus, und die Lauge wird schwach sauer. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag fleischfarben und dann schwarz. Die aus der Anwesenheit von Polythionat resultierende freie unter schweflige Säure (s. Reaktion 15) ist zersetzt, (Reaktion 16), die Ausscheidung von Schwefeleisen hat begonnen. Man kann ohne Bedenken die Lauge 24 Stunden mit Schwefelwasserstoff behandeln. Bei mäßiger Temperatur bildet sich in dieser Zeit noch kein Bisulfid. Der entstandene Niederschlag von Schwefel und Schwefeleisen wird filtriert und mit ausgekochtem, kaltem Wasser gewaschen und mit ebensolchem Wasser wieder angerührt. Etwa 100 ccm ausgekochtes kaltes Wasser werden mit schwefliger Säure ge-

sättigt und in einen etwa 500—1000 ccm fassenden Zylinder gebracht. Durch diesen leitet man einen Strom von gasförmiger, verdünnter, schwefliger Säure. Die Verdünnung nimmt man am besten mittels Wasserstoffs vor. Kommt es nicht darauf an, daß die Eisenthiosulfatlösung vollständig rein ist, so kann man zur Verdünnung auch Luft verwenden, wenn man Sorge trägt, daß die Lauge in dem Zylinder stets sauer ist. Nebenstehender Apparat erläutert die Vorrichtung.

Durch genaues Einstellen der Ventile an den eisernen Flaschen a und b läßt sich jede beliebige Konzentration an SO<sub>2</sub> erhalten. An dem Glas-T-Stück c kann man eventuell Gasproben nehmen.

Zunächst läßt man konzentrierte schweflige Säure durch den Zylinder d gehen und tropft durch den Tropftrichter e langsam Schwefeleisen schlamm ein. Es schadet nichts, wenn der Schlamm sich bei den Manipulationen etwas oxydiert, da Eisenoxyd

in der Flasche d entweder nicht gelöst oder, wenn gelöst, sofort reduziert wird. Im Anfang läßt man sehr langsam eintropfen und wartet immer, bis die Farbe des Rückstandes in d hellgrau geworden ist. Man wird bemerken, daß die Auflösung des Schwefeleisens allmählich schneller vor sich geht. Sobald dies der Fall ist, jedenfalls aber, sobald man etwa die Hälfte des Schlammes eingetragen hat, verringert man allmählich die Zufuhr an schweflige Säure und läßt Wasserstoff mit hinzutreten, wobei man schließlich so weit verdünnt, daß das Gas zwischen 5—15% schweflige Säure enthält. Es soll damit nur erreicht werden, daß nicht zuviel freie schweflige Säure in der Flüssigkeit gelöst wird. Sobald alles Schwefeleisen bis auf etwa 10—20% eingetragen ist, schließt man die schweflige Säure ganz ab und läßt nur noch Wasserstoff durchstreichen. Die Lauge enthält nun außer freier schwefliger Säure ein Gemisch von Eisenthiosulfat und Eisenpolythionat nebst freiem Schwefel, welche nach folgenden Reaktionen gebildet sind:

- 4)  $2\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = 2\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{S}$ .
- 5)  $\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = \text{FeS}_4\text{O}_6$ .
- 6)  $\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = \text{FeS}_3\text{O}_6 + \text{S}$ .

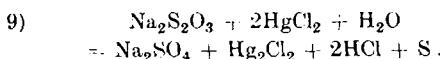
Man gibt den ganzen Rest an Schwefeleisen schlamm zu und leitet etwa 1—2 Stunden Wasserstoff durch.

Durch das im Überschuß zu verwendende Schwefeleisen wird zunächst die noch vorhandene freie schweflige Säure nach Reaktion 4 gebunden. Durch einen eventuellen Überschuß an Schwefeleisen werden die Polythionate reduziert nach Reaktion 7 und 8:

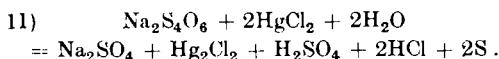
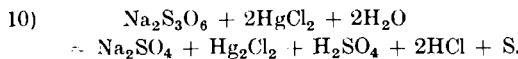
- 7)  $\text{FeS}_4\text{O}_6 + \text{FeS} = 2\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{S}$ .  
 8)  $\text{FeS}_3\text{O}_6 + \text{FeS} = 2\text{FeS}_2\text{O}_3$ .

Man prüft, ob noch freie schweflige Säure und Polythionate zugegen sind. Zur Analyse verdünnt man 20 ccm der Lauge auf 200 ccm und nimmt für jede Probe davon 10 ccm = 1 ccm der Lauge. Zur Bestimmung der freien schwefligen Säure versetzt man mit 4-n. Chlorammoniumlösung und titriert zunächst mit  $1/10$ -n. Jod und dann mit  $1/10$ -n. NaOH unter Benutzung von Methylorange als Indicator. Der Verbrauch an Natronlauge ergibt den Gehalt an freier  $\text{SO}_2$ . Die Hälfte dieser Zahl von der Jodzahl abgezogen, ergibt den Gehalt an Thiosulfat. Der Chlorammoniumzusatz muß so bemessen sein, daß bei der Titration mit NaOH kein  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ausfällt. In einer besonderen Probe bestimmt man durch Titration mit  $1/10$ -n. Ätznatron diejenige Menge Schwefelsäure, welche bei Behandlung der klaren Lauge mit überschüssigem Quecksilberchlorid durch Zersetzung von Thiosulfat und Polythionate entsteht. Die Analysenmethode<sup>3)</sup> gründet sich auf folgende Reaktionen:

Thiosulfate werden durch Quecksilberchlorid wie folgt zersetzt:

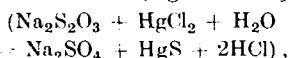


Polythionate dagegen nach den Reaktionen:



D. h., aus Thiosulfat entstehen bei Behandlung mit  $\text{HgCl}_2$  2 Mol. einwertiger Säure, aus Polythionaten dagegen, einerlei ob es Trithionate, Tetrathionate oder Pentathionate sind, 4 Mol. freier, einwertiger Säure.

Zur Ausführung der Säurebestimmung gießt man die Thiosulfatlösung in eine kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung ein und zwar auf 10 ccm verdünnte Lauge etwa 15—20 ccm  $\text{HgCl}_2$ -Lösung. Falls nicht genügend Quecksilberchlorid zugegen ist, wird der Niederschlag gelb oder gar schwarz



in diesem Falle ist die Operation mißglückt und wird mit einer größeren Menge Quecksilberchloridlösung wiederholt. Der Niederschlag muß weiß sein. Man schüttelt 4—5 mal um, läßt zur Sicherheit 5 Minuten stehen (was indessen kaum nötig ist) setzt einen Überschuß etwa 4-n. Chlorammoniumlösung zu und titriert bei Gegenwart von Methylorange mit Ätznatron. Der Farbumschlag ist äußerst scharf, falls Chlorammonium in genügender Menge zugegen ist. Letzteres verhindert die Ausfällung von Eisenhydroxyd und Quecksilberoxyd durch das Ätznatron. Auf keinen Fall darf man indessen das Chlorammonium zusetzen, ehe die Reaktion zwischen Thiosulfat und Quecksilberchlorid vollendet ist. Chlorammonium, in ge-

<sup>3)</sup> Diese vom Vf. ausgearbeitete und seit Jahren benutzte, sehr exakte Bestimmungsmethode ist von H u r d e l b r i n k, mit Zustimmung des Vf., in dem Journ. f. Gasbel. 1910, 42 erwähnt.

nügender Menge zugesetzt, verhindert die Reaktion 9, 10 und 11 vollständig<sup>4)</sup>.

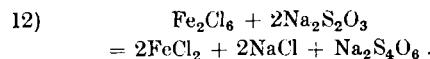
Um Thiosulfat und Polythionate gemeinsam zu bestimmen, verfährt man wie oben; jedoch ist es nötig, nach Zusatz von  $\text{HgCl}_2$  etwa 15—20 Min. zu erhitzen, damit die Polythionate oxydiert werden.

Von der gefundenen Gesamtsäurezahl zieht man die Menge ab, die aus dem durch Jod bestimmten Thiosulfat berechnet ist. Der Rest entspricht dem Polythionate, wobei es gleichgültig ist, ob Trithionate oder Tetrathionate vorliegt.

Hat man durch die Analyse gefunden, daß noch Polythionate zugegen sind, so behandelt man die Lauge mit Schwefelwasserstoff. Durch diesen werden die Polythionate unter S-Abscheidung zu Thiosulfat reduziert, nach den Reaktionen 15, 16 und 17. Sobald der S-Niederschlag beginnt schwarz zu werden, und diese Farbe auch beim Umschütteln nicht verschwindet, beendet man die Behandlung mit Schwefelwasserstoff und läßt, unter öfterem Umschütteln, etwa 1 Stunde stehen, bis der Geruch nach  $\text{H}_2\text{S}$  verschwunden ist. Man filtriert die fertige Lösung von dem Niederschlag ab.

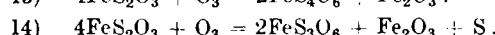
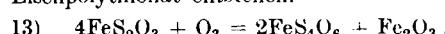
Das Eisenthiosulfat eignet sich sehr gut zur Herstellung anderer Thiosulfate und von Polythionaten.

C a r p e n t e r erwähnt, daß es ihm durch Wechselsetzung zwischen Bariumthiosulfat und Eisenoxydulsulfat nie gelang, diejenige Menge Eisenthiosulfat zu erhalten, die er erwartete. Er kam nie über 95—96%. Diese Beobachtung ist durchaus zutreffend und ihre Erklärung einfach. Auch das reinste Eisenoxydulsulfat ist fast nie frei von Eisenoxydulsulfat. Eisenoxydsalze reagieren aber mit Thiosulfat wie folgt:



Entsprechend dem Gehalt an Eisenoxydsalz muß sich demnach der Gehalt an Thiosulfat verringern. Diese Reaktion ist so genau, daß man sie zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydsalz in Eisenoxydulsalzen benutzen kann<sup>5)</sup>.

Die Entstehung von Eisenpolythionate war demnach bei C a r p e n t e r s Versuchen die Ursache der Verminderung des Gehaltes an Thiosulfat. Richtig ist seine Beobachtung, daß eine Eisenthionatlösung unveränderlich ist, bei Abwesenheit von Luft auch dann, wenn man auf 70° erhitzen. Aber auch Luft wirkt nur langsam oxydierend, da die Gegenwart der unterschwefligen Säure, wie aus Reaktion 12 zu schließen ist, die Bildung von Oxydsalzen verhindert. Es kann unter dem Einfluß von Luft nur langsam unter Abscheidung von Eisenoxyd und wenig Schwefel Eisenpolythionate entstehen:



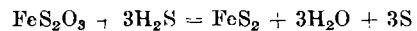
<sup>4)</sup> Vf. verwendet diese äußerst genaue, einfache und schnell verlaufende Reaktion zur Urüiterstellung bei der Alkalimetrie, unter Benutzung von M e r c k s e m k r y s t a l l i s i e r t e n Natriumthiosulfat. Genauere Daten über die Methode behält er sich für eine demnächstige Veröffentlichung vor.

<sup>5)</sup> Auch hierüber behält sich Vf. weitere Mitteilungen vor.

Zutreffend war auch die von Carpenter mitgeteilte Beobachtung, daß bei Einwirkung von  $H_2S$  auf sein Eisenthiosulfat freie Säure entstand. Nur die auf S. 34 unter 1 und 2 zur Erklärung mitgeteilten Reaktionen sind irrig. Da die Eisenthionatlauge Polythionat enthielt, mußte sich bei Beginn der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes zunächst freie Säure und freier Schwefel bilden, ehe Schwefeleisen ausfiel, und zwar nach den von mir schon mitgeteilten Reaktionen (S. 98).

- 15)  $FeS_4O_6 + H_2S = FeS_2O_3 + H_2S_2O_3 + S^{\circ}$ .
- 16)  $H_2S_2O_3 + 2H_2S = 3H_2O + 4S$ .
- 17)  $FeS_4O_6 + 3H_2S = FeS_2O_3 + 5S + 3H_2O$ .

Entsprechend der Gegenwart von Polythionat bei den Untersuchungen von Carpenter und Linder mußte demnach mehr freier Schwefel bei der Zersetzung des Eisenthiosulfates entstehen, als aus dem von ihnen angenommenen Reaktionsverlauf:



zu erwarten war. Diese Annahme wird durch die auf S. 36 mitgeteilte Tabelle, Spalte e und f bestätigt. Carpenter und Linder erhielten zwischen 10—14% Schwefel mehr als sie berechnet hatten. Die Ergebnisse dieser äußerst exakten Untersuchungen, soweit sie den gleichen Gegenstand betrafen, wie die von mir mitgeteilten, stehen demnach durchaus mit diesen im Einklang und bilden eine gegenseitige Bestätigung.

[A. 15.]

## Die Lichtechnheit der Körperfarben aus Teerfarbstoffen.

Von Dr. PAUL KRAIS in Tübingen.

Gegen die Teerfarblacke herrscht nicht nur in Künstlerkreisen, sondern auch im Maler- und Tapziergewerbe und beim verbrauchenden Publikum ein tief gewurzeltes Mißtrauen, das infolge der Erfahrungen, die in den letzten zehn Jahren mit diesen Lacken gemacht wurden, vollständig berechtigt ist. Inzwischen hat aber die Teerfarbenindustrie eine große Zahl echter Farben in den Handel gebracht, so daß das, was von den alten sog. Anilinfarben galt, heute nicht mehr als für alle Teerfarben als geltend angesehen werden darf.

Die Wurzeln dieses Mißtrauens werden sich

aber nicht lockern, solange noch unechte Teerfarblacke im Handel sind. Für die verbrauchenden Gewerbe und für das kaufende Publikum, die ja nicht über alle diese Einzelheiten unterrichtet sind, und denen eine eingehende Materialkenntnis durch den Gebrauch von allerhand Phantasienamen erschwert, ja unmöglich gemacht wird, ist es nicht möglich, sich ein Urteil zu bilden oder die vorgefaßte Meinung zu ändern, solange nicht von unabhängiger, nur für die Sache selbst, aber für keine Spezialfirma interessierter Seite eine eingehende Prüfung vorgenommen wird, deren Resultate in allgemein verständlicher Weise der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden.

Wenn ich es unternehme, eine derartige Prüfung zu veranstalten, so bin ich mir der Schwierigkeiten, die es da gibt, wohl bewußt, aber auch sicher, daß eine solche Prüfung für viele Gewerbe von großem Interesse sein muß. Um möglichst einwandfreie Resultate zu erhalten, gehe ich von folgenden Leitsätzen aus:

1. Es soll nur die Lichtechnheit geprüft werden, sowohl im freien, als im geschlossenen Raum. Um andere chemische und physikalische Einflüsse nach Möglichkeit auszuschalten, soll als Mischmaterial (Verdünnungsmittel) nur Schwerspat oder Blanc fixe angewandt werden. Die Belichtungen werden in dem verhältnismäßig recht staub- und rußfreien, sonnigen und (weil im Flußtal befindlichen) doch ziemlich feuchten Tübingen veranstaltet.

2. Neben einer Reihe von Vergleichsfarben altbekannter Natur (Mineralfarben usw.), von bekannter Herkunft und Reinheit (von letzterer überzeuge ich mich durch chemische Prüfung), soll eine große Anzahl von Teerfarblacken geprüft werden, wie sie von der deutschen Teerfarbenfabrikation gegenwärtig als hervorragend lichtechnisch empfohlen und in den Handel gebracht werden.

Alle diese Farben sollen in drei Tiefen: hell, mittel und dunkel, zur Prüfung kommen, und zwar

a) die Streich- und Tapetenfarben sowohl mit Stärke- als mit Caseinverdickung in einfachem Aufstrich auf holzfreiem Papier.

b) die Ölfarben als reine Leinölfarben auf vorher geöltem Tannenholz zweimal gestrichen, dann lackiert.

Hierdurch bitte ich alle, die etwa noch besondere Wünsche haben, mich möglichst bald hiervon zu benachrichtigen; ich bin bereit, solchen Wünschen nach Möglichkeit gerecht zu werden, gedenke aber, demnächst mit der Zubereitung des Versuchsmaterials zu beginnen.

[A. 23.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Die Goldproduktion in Alaska hat i. J. 1909 nach einem vorläufigen Bericht des Washingtoner Bergamtes einen Wert von 20463000 Doll. gehabt, was

<sup>6)</sup> In der auf S. 98 dieser Z. unter 11 mitgeteilten Reaktion ist ein Schreibfehler enthalten, die Reaktion verläuft wie oben unter 15 angegeben.

1908 gegenüber einer Zunahme um 1170200 Doll. oder 6% ausmacht. Auf Seifengold entfallen davon 16322000 Doll., der Rest ist aus Golderz und bei der Verhüttung aus Kupfererzen gewonnen. (Da in diesem Jahre die Aufstellungen über die Mineralienproduktion der Ver. Staaten von dem Bergamt zusammen mit dem Zensusamt für den regelmäßigen 10jährigen Zensus ausgearbeitet werden, so verzögert sich ihre Veröffentlichung. Der Ref.) D.