

## Über Guignetgrün.

Von LOTHAR WÖHLER und W. BECKER.

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 6.2. 1911.)

Vor einigen Jahren konnten wir an dieser Stelle<sup>1)</sup> berichten, wie die Darstellung des bekannten Guignetgrüns durch Schmelzen von Bichromat mit Borsäure erfolgt, nämlich über die Primärbildung eines von uns isolierten Tetrachromoxydtritetraborats,  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{B}_4\text{O}_7)_3$ , hinweg, das dann durch vollkommene Hydrolyse zum Guignetgrün,  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$ , führt. Durch Benutzung von Ammoniumbichromat als Ausgangsmaterial gelang uns auch die Herstellung eines alkali- und borsäurefreien, völlig reinen und daher besonders schönen Guignetgrüns, das nach dem Trocknen bis zu dem Wassergehalte hinunter, der ohne Beeinflussung der Farbe nicht mehr vermindert werden kann, genau der genannten Formel entspricht, die daher dem Guignetgrün zugesprochen wurde. Der große Unterschied des Guignetgrüns im Vergleich mit gewöhnlichem aus Chromosalzen gefällten grauvioletten oder graugrünen Chromoxydhydrat, sowohl im Verhalten gegen Säure als auch in den von uns im Differentialtensimeter gemessenen Dampfdrucken ihres völlig gleichen Wassergehaltes veranlaßte uns zur Annahme einer Hydratomerie beider Chromoxydhydrate, worunter wir mit Werner<sup>2)</sup> zwei isomere Substanzen gleicher Zusammensetzung verstehen, deren Eigenschaftsverschiedenheiten durch veränderte Bindung des gleichen Wassergehaltes bedingt sind, ohne daß sich über die Art der Bindung zunächst etwas bestimmtes vermuten läßt. Dazu war es uns gelungen, das grauviolette, säurelösliche Chromoxydhydrat geringen Dampfdruckes durch Erhitzen unter Wasser auf 250° in das brillantgrüne säureunlösliche Isomere großer Tension umzuwandeln.

Kürzlich haben nun A. Eibner und O. Hue in einer ausführlichen Abhandlung<sup>3)</sup> über Guignetgrün interessante Einzelheiten seiner farb- und maltechnischen Eigenschaften, sowie der technischen Verunreinigungen und Nebenbestandteile verschiedener Handelsprodukte und einiger anderer Darstellungen mitgeteilt. Die Vff. schließen sich dabei unseren eigenen oben skizzierten Angaben im wesentlichen an. Nur in einigen Fragen über die Formel des Guignetgrüns und die Ursache des ausgezeichneten Farbunterschiedes im Vergleich zum gewöhnlichen gefällten grauvioletten bis graugrünen Chromoxydhydrat gehen sie nicht einig mit uns, und dazu sind unsererseits einige Bemerkungen notwendig.

Bei dieser Gelegenheit soll zugleich eine experimentelle Angabe berichtigt werden, die durch einen Irrtum beim Niederschreiben unserer erwähnten Abhandlung entstand. Wir hatten ange-

geben, daß das spez. Gew. des reinen Guignetgrüns wie des grauvioletten Chromoxydhydrats bei gleichem Wassergehalt nach der Schwemmethode in Methylenjodid erkennen ließ, daß es ein wenig höher als 3,3 ist, weil nach mehreren Tagen sich die suspendierten Körnchen in der Flüssigkeit zu Boden setzen und nur geringe Mengen beider Substanzen sich spezifisch leichter zeigen, d. h. an die Oberfläche steigen infolge größeren Wassergehaltes der nicht vollkommen homogen hydratisierten Oxyde. Nun war bei dem geschilderten Versuch aber nicht Methylenjodid, sondern Bromoform benutzt worden, so daß für die Zahl 3,3 die Zahl 2,9 zu setzen ist. Wir haben indessen den Versuch nunmehr mit Methylenjodid wiederholt, da nach Angabe von A. Munkert, die „Normalfarben“, das Guignetgrün nur ein spez. Gew. von 2,74 besitzen soll<sup>4)</sup>. Dabei wurde von uns, wie in unserer ersten Abhandlung schon beschrieben, wiederum festgestellt, daß sowohl das Guignetgrün, wie das grauviolette Chromoxydhydrat nicht absolut einheitlich sind, infolge der ungleichmäßigen Wasserentziehung beim Trocknen, vielmehr kleine Mengen abweichender Dichte enthalten, wie das bei Absorptionsverbindungen, deren Wassertension nicht sprungweise, sondern stetig sich ändert, auch vorauszuschen ist. In reinem farblosen, frisch fraktionierten Methylenjodid vom spez. Gew. 3,33 geht der weitaus größte Teil als spezifisch leichter in die Höhe. Nur ganz wenige Körnchen setzen sich als spezifisch schwerer zu Boden, sowohl vom graugrünen Oxyd, wie von der Modifikation des Guignetgrüns. Beim Vermischen von Methylenjodid mit Xylol bis zum spez. Gew. von 2,90 sank annähernd die Hälfte des Guignetgrüns zu Boden, die andere Hälfte stieg an die Oberfläche, so daß man als mittlere Dichte den Wert von 2,90 für reines Guignetgrün der Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das aus Ammoniumbichromat von uns hergestellt war, und die dieser Formel entsprechende Menge Wasser, 15%, besitzt, annehmen muß. Bei weiterem Verdünnen des Gemisches auf die Dichte 2,86 sank, als Bestätigung des Versuchs, die weitaus größte Menge des Guignetgrüns zu Boden, zeigte sich also spezifisch schwerer, und nur Spuren gingen an die Oberfläche. Graugrünes Chromoxydhydrat mit 14,5% Wasser sank dagegen in dem Gemisch von Methylenjodid-Xylol der Dichte 2,9 fast quantitativ unter, so daß sein spez. Gew. im Mittel noch um ein wenig größer als 2,90 ist, ohne daß diese Differenz, wie man der langen Schwebzeit entnehmen kann, erheblich ist, was wir auch schon früher bemerkten. Der Unterschied der Dichte der beiden Guignetgrüne — von uns gefunden als spez. Gew. 2,9, nach Munkerts Angabe für das technische Produkt 2,74 — hat offenbar seinen Grund in den Verunreinigungen und dem abweichenden Wassergehalt dieses letzteren, während wir, wie erwähnt, nur mit reinen Substanzen der Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$  arbeiteten mit 15% Wassergehalt, dessen Überschreitung nach oben ohne Einfluß auf den Charakter und damit die Formel des Grüns ist, die nur durch weitere Ent-

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 1600 (1908).

<sup>2)</sup> Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. I. Aufl., S. 170 (1905).

<sup>3)</sup> Farbenztg., 15, 2106, 2157, 2213, 2268, 2319, (1910).

<sup>4)</sup> Eibner u. Hue a. a. O. S. 2268.

fernung des Wassers unter 15% hinab beeinflußt wird, ohne daß es aber durch Veränderung im Wassergehalt gelingt, das eine Isomere in das andere überzuführen.

Die von uns aus genannten Gründen befürwortete Formel des Guignetgrüns,  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$ , wollen Eibner und Hue nicht gelten lassen, oder doch nur bedingungsweise für den Hauptbestandteil des aus Alkalibichromat hergestellten Grüns. Bei der technischen Herstellung des Guignetgrüns aus Alkalibichromat ist das Produkt neben  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_2$  durch mehr oder minder große Mengen Borsäure verunreinigt, weil das Primärprodukt, das Tetrachromoxydtri-tetraborat mit etwas Alkaligehalt, durch Sintern infolge lokaler Überhitzung wahrscheinlich schwerer hydrolysierbar wird, und darum dem technischen Guignetgrün die Borsäure erst durch Alkali zu entziehen ist. Der große Überschuß an Borsäure dient ja durch Erzeugung einer Schmelze dazu, diese Oberflächenänderung (Sintern) hintanzuhalten.

Wenn dazu Eibner und Hue bemerken, daß nach ihren Erfahrungen bezüglich des Wassergehaltes zwischen borsäurehaltigen und borsäurefreien Präparaten zu unterscheiden sei, daß er ferner von der Menge der Nebenbestandteile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_2$  abhängig wäre und auch von einem Alkaligehalt infolge unvollständiger Hydrolyse, und daß bei der indirekten Wasserbestimmung durch Oxydation des Rückstandes unrichtige Resultate erhalten werden, so ist dem wohl zuzustimmen, es trifft indessen unsere Versuche keineswegs. Wir nahmen die Entwässerung, wie beschrieben, im Kohlendioxyd vor, das luftsauerstofffrei gemacht war. Es bedarf auch wohl keiner Begründung, daß vergleichende Eigenschaftsbestimmungen zur Feststellung der Zusammensetzung und Konstitution zweier Körper nur mit reiner Substanz vorzunehmen sind, die zu erhalten wir daher uns mit Erfolg bemüht haben, daß wir bei diesen hierauf zielenden Versuchen unter der Bezeichnung Guignetgrün deshalb nur dieses reine Grün verstehen. Eine abweichende Darstellung mit verunreinigtem Produkt ist an sich dabei aber kein Grund zur Annahme einer anderen Konstitution, so daß die für reines Guignetgrün aufgestellte Formel allgemeine Geltung haben muß, auch wenn nur der Hauptbestandteil aus dem Grün besteht.

Wenn nun auch das Wasser des Guignetgrüns sich durchaus wie Absorptionswasser verhält, und wenn wir daher auch feststellen konnten, daß das Guignetgrün, das auf den formulierten Wassergehalt gebracht wurde, nicht absolut einheitlich ist wie etwa eine kristallisierte Verbindung, so ist dies doch kein Grund, dafür die Formel abzulehnen, welche durch den beobachteten Tensionsunterschied des Wassers gegenüber dem überschüssigen Gehalt daran, und durch das Zwischenprodukt analoger Zusammensetzung begründet ist, das bei der Darstellung von uns aufgefunden wurde, so daß Darstellung und Eigenschaften in ihr am besten zum Ausdruck gelangen. Denn die Absorptionsverbindungen verhalten sich den chemischen Verbindungen durchaus analog, unterscheiden sich davon nur durch ihre nichtstöchiometrische Zusammensetzung, sie zeigen also insbesondere die starke Differenzierung der Eigenschaften im Vergleich zu den Kompo-

nenten, wenn sie auch, wie erwähnt, nicht sprunghaft, sondern stetig in Erscheinung tritt.

Freilich wird von Guignetgrün über die Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$  hinaus noch weiter Wasser gebunden, und in der isothermen Geschwindigkeitskurve des Wasserverlustes wird sich auch, wie bei Krystallhydraten, wenigstens annähernd für bestimmte Hydrate eine Richtungsänderung entdecken lassen, wie sie für das Hydrat  $\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_{10}$  von Eibner und Hue wahrscheinlich gemacht ist. Wir haben diese Frage offen gelassen, weil ein Hydrat eigener Tension nur durch Gleichgewicht bestimmbar ist, die stetige Änderung der Eigenschaften von Absorptionsverbindungen aber keine eindeutige Lösung hierbei gestattet. Vor allem aber haben wir festgestellt, daß diese weitere Wasserbindung ohne Einfluß auf den Farbcharakter des Guignetgrüns und daher auf seine Formel ist, soweit sie die Kriterien im Vergleich zum isomeren grauvioletten Chromoxydhydrat zum Ausdruck bringen soll. Wird doch auch von Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd und vielen anderen Hydrogelen über die ihnen nach Darstellung und Eigenschaften zu erteilende Formel hinaus noch sehr viel Wasser gebunden, das mangels sprunghaften Unterschiedes in der Tension — auch zwischen sog. Konstitutions- und Absorptionswasser —, keinen Ausdruck in der Formel findet, insbesondere aber, soweit es keinen Einfluß auf die wesentlichsten Eigenschaften der Hydroxyde zeigt.

Es ist nicht auffallend, daß Eibner und Hue fanden, daß nicht nur die technischen Grüne, sondern auch das nach unserer Voricht aus Ammoniumbichromat hergestellte reine Grün lufttrocken wechselseitigen Wassergehalt besitzt; denn angewandte Menge, Zeit der Trocknung — es ist darüber keine Angabe gemacht — und Oberflächen-Einfluß spielen für diesen Geschwindigkeitsvorgang bei der anfangs großen Tension des Wassers natürlich eine bedeutende Rolle, woraus sich auch die weitere Beobachtung erklärt, daß in dem schneller diffundierenden Wasserstoff die Wasseraabgabe rascher als im Kohlendioxyd erfolgt. Dafür aber, daß die Tension verschiedener reiner Guignetgrüne der Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$  verschieden ist, fehlt jeder Nachweis. Daß bei einer teilweisen geringen Entwässerung des Guignetgrüns unterhalb seiner Formelzusammensetzung das Färbevermögen, die Deckfähigkeit — nämlich des unverfärbten Guignetgrüns — wenig leidet, bedeutend dagegen die Lasurfähigkeit, ist verständlich, weil die Zersetzungsprodukte diese letzte Eigenschaft am stärksten beeinflussen, weshalb auch unsere Grüne aus Ammoniumbichromat und das durch Umwandlung des grauvioletten Isomeren bei  $250^\circ$  erhaltenen, weil sie frei von Verunreinigungen sind, am besten lasieren, wie Eibner und Hue bei ihren Versuchen gefunden haben.

Trotzdem kann die in manchen Präparaten von Eibner und Hue beobachtete Verminderung der Geschwindigkeit der Wasseraabgabe beim ungefährten Gehalt von 22% einem Hydrat  $\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_{10}$  sehr wohl entsprechen. Nur ist der Wassergehalt über die Formel  $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$  hinaus ohne Einfluß auf Aussehen und Eigenschaften der Guignetgrüns, wie auch Eibner und Hue bestätigt fanden, und hat deshalb in der Konstitutionsformel keinen

Platz, so wenig wie in der Formel  $H_2SO_4$  das Hydratwasser der Schwefelsäure, dessen besondere Eigenschaften dies weit berechtigter erscheinen lassen. Da zudem die Scheurer-Kestner-sche Formel  $Cr_4O_8(OH)_8$  wohl nicht zufällig in bestem Einklang steht mit der analogen Formel des von uns isolierten Zwischenprodukts der Darstellung,  $Cr_4O_8(B_4O_7)_8$ , aus dem unmittelbar das Grün durch Hydrolyse entsteht, so bleibt sie der beste Ausdruck von Eigenschaften und Darstellung des Guignetgrüns.

Gegen unsere Annahme einer Hydratisomerie als Ursache der Eigenschaftsverschiedenheiten der isomeren zwei Grüne wenden sich Eibner und Hue in der Voraussetzung, daß zwei Stoffe so große Verschiedenheit im Farbcharakter nicht nur einer Konstitutionsverschiedenheit in der Wasserverbindung verdanken können. Es ist aber bekannt, daß selbst durch einfache Oberflächenunterschiede schon Änderungen bedingt sind, wie sie in den verschiedenen Formen des rotgelben bis schwarzvioletten Eisenoxyds sich äußern, welch letzteres durch Pulverisierung wieder zur rotgelben Farbe wird, wie der eine von uns gezeigt hat<sup>5)</sup>. Der weitere Einwand, daß die beiden gefällten Chromoxydhydrate, das graugrüne und das grauviolette, die man als Hydratisomere nach Eibner und Hue zu betrachten hat, nicht ähnlich große Eigenschaftsunterschiede zeigen, wie sie zwischen dem Guignetgrün und jenen erstenen besteht, scheint uns nicht bündig, da eine Hydratisomerie auch stärkere Differenzierung der Eigenschaften bedingen kann. Außerdem kann aber auch die „Hydratisomerie“ der beiden gefällten Hydrate durch die Menge des gebundenen Wassers bedingt sein, braucht also nicht eigentlich eine Isomerie zu sein im strengen Sinne des Wortes. Trotzdem kann der Unterschied der Tension des Wassers unweesentlich, Lichtabsorption und Refraktion identisch sein, ein Verhältnis, wie es zwischen dem Guignetgrün und dem von Eibner und Hue angenommenen höheren Hydrat  $Cr_4O(OH)_{10}$  vorliegen würde. Wir verstehen unter Hydratisomerie wirkliche Isomere, d. h. Verbindungen von absolut gleicher Zusammensetzung, also nicht verschieden im Hydratwassergehalt, welche aber trotzdem verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen, und weil die Verschiedenheit nach dem Austritt des Wassers verschwindet, so nehmen wir an, daß die gleiche Menge Wasser eine verschiedenartige Bindung seitens des Chromoxydmoleküls erfahren hat, also ein Isomeres mit Bezug auf die Wasserbindung, ein Hydratisomeres vorliegt. Daß sich weder das graugrüne Chromoxydhydrat in Guignetgrün durch Wasserentziehung überführen läßt, noch das Umgekehrte möglich ist, hatten wir selbst schon festgestellt und auch darin eine Stütze für die Isomerie beider gesehen.

Der andere Einwand gegen eine Hydratisomerie, nämlich daß ein aus Ammoniumbichromat erhaltenes Guignetgrün mit 43% Wasser gerade so unlöslich ist in Säuren wie das vorbehandelte mit 15% Wasser, während ein gefälltes Hydrat von

<sup>5)</sup> L. Wöhler u. Condrea, diese Z. **21**, 481 (1908); technische Mitteilungen für Malerei **24**, Nr. 24 (1908).

ebenfalls 43% Wassergehalt löslich ist, liegt ja gerade mit in dem von uns geführten Beweis, daß eine Hydratisomerie vorliegt, weil auch das Verhalten gegen Säuren bei gleichem Wassergehalt so außerordentlich verschieden ist. Es ist sogar im Sinne der Werner-schen Anschauung über Hydratisomerie eine Deutung dafür zu geben, wenn man entsprechend den Eigenschaften des grünen und violetten Chromchloridhydrats<sup>6)</sup> und analoger Verbindungen gleicher Farbunterschiede annimmt, daß die OH-Gruppen des säurelöslichen violetten Oxyhydrats geringer Tension zum Teil in der zweiten ionogenen Sphäre des Metalls liegen, während beim Guignetgrün, entsprechend der Unlöslichkeit in Säuren und größeren Tension des Wassers dieselben sich, wie ein Teil des Chlors beim grünen Chloridhydrat, in der ersten Sphäre befinden, und der Rest als Wasser dabei aus der direkten Bindung verdrängt wird.

Daß durch „Altern“ unter starkem Wasser-verlust das zuvor lösliche grauviolette Isomere anscheinend ebenfalls unlöslich wird, sei es nur durch Verringerung seiner Lösungsgeschwindigkeit, sei es auch durch wirkliche Änderung des Energieinhaltes infolge Oberflächenverminderung, ist die davon unabhängige bekannte Erscheinung aller Amphoteren<sup>7)</sup>.

Eibner und Hue bevorzugen für die Deutung der Isomerie und der Umwandlung des einen Grünen in das andere die Kondensation mehrerer Moleküle des grauvioletten Oxyhydrates zu dem Guignetgrün unter Wasserverlust, ähnlich der Anhydrisierung vieler Säuren und Basen, vielleicht denken sie an das Verhältnis der Hydroxo- und Aquoverbindungen<sup>8)</sup>, mit gleichzeitiger weiterer Polymerisation. Wir können ihnen nicht dahin folgen; denn es ist schwer einzusehen, daß durch Wasser verlust unter Kondensation oder gar noch Polymerisation die Tension des verbleibenden Hydratwassers im Kondensationsprodukt sich erhöhen sollte, wie das von uns tensimetrisch am Guignetgrün gezeigt ist. Die von Eibner und Hue dazu angenommene größere Dichte besitzt aber gar nicht, wie wir schon sagten, das Guignetgrün bei gleicher Zusammensetzung; sie könnte übrigens ebensogut durch Hydratisomerie ihre Deutung finden, wenn sie vorhanden wäre.

Auch spricht die von Eibner und Hue angegebene Rückverwandlung des Guignetgrüns in das grauviolette oder graugrüne isomere Chromoxydhydrat — der umgekehrte Vorgang der von uns gefundenen Darstellung des Guignetgrüns aus dem grauvioletten Isomeren — durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Eingießen in Wasser, nicht für eine „Depolymerisation“ unter Hydratisierung, weil warme konz. Schwefelsäure eher eine Dehydratisierung des Guignetgrüns und damit nur den Übergang in mißfarbiges unlösliches Chromoxyd oder ein niederes Hydrat bewirken wird, während Eibner und Hue dabei eine Isomerisa-

<sup>6)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen, 2. Aufl., S. 266, 138, 146 (1909).

<sup>7)</sup> L. Wöhler, Z. anorg. Chem. **40**, 438, 459 (1904); **46**, 333, 342 (1905); **57**, 330 (1908).

<sup>8)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen, 2. Aufl., S. 222.

tion unter Hydratisierung annehmen zu müssen glauben. Allerdings könnte auch beim Eingießen des Produktes in Wasser der beobachtete, ein wenig höhere Wassergehalt als zuvor von neuem aufgenommen worden sein, wobei sich Guignetgrün als unter diesen Umständen unbeständig nicht zurückbilden wird. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Veränderung mit konz. Schwefelsäure jedenfalls nicht merklich vor sich, wie wir fanden. Aufschluß darüber, ob wirklich eine Isomerisation des Guignetgrüns mit warmer konz. Schwefelsäure eintritt, kann natürlich nur die Tensionsbestimmung des Wassers der mißfarbigen Substanz geben, die bei stattgehabter Umwandlung in das graugrüne isomere Hydrat charakteristisch niedrig, bei Absorption des aufgenommenen Wassers aber wesentlich höher sein muß als die des Guignetgrüns.

Wenn wir daher auch nicht die Konstitution des Guignetgrüns anzugeben vermögen, da, wie bei den allermeisten anorganischen Verbindungen, das Molekulargewicht uns fremd ist, so halten wir doch eine Hydratisomerie nach wie vor nicht nur für ausreichende, sondern auch für die beste Deutung von Unterschied und Umwandlungsfähigkeit der beiden verschiedenen Chromoxydhydrate.

Soweit daher die Mitteilungen von Eibner und Hue sich nicht mit den unserigen decken, müssen wir unsere Angaben aufrecht halten, die wir noch durch eine Berichtigung über das spez. Gew. der beiden Isomeren (= 2,9) ergänzen.

[A. 25.]

## Die Herstellung der chemisch-reinen Mineralsäuren.

Von Dr.-Ing. E. SCHÜTZ.

(Eingeg. 17.2. 1911.)

Über die Fabrikation der chemisch reinen Mineralsäuren — Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure — sind in der Literatur nur geringe Angaben vorhanden. Es wird in den meisten Fabriken, die sich mit der Darstellung dieser Säuren befassen, ihre Art der Produktion gewissermaßen als ein Geheimnis gehütet, woraus sich erklärt, daß nur so wenig darüber zerstreut zu finden ist.

Über die Größe der Produktionen irgendwelche Angaben zu machen, ist leider nicht möglich, so viel aber dürfte wohl feststehen, daß die Produktionsmenge nicht unbedeutend sein muß, da die Fabriken, die solche Säuren herstellen, sie auch weiter in großen Massen sofort verarbeiten; besonders solche Werke, die sich mit der Darstellung von pharmazeutischen Artikeln befassen. Auch ist ferner der Verbrauch in der großen Zahl der Laboratorien nicht zu unterschätzen, wird doch in den meisten Fällen mehr von diesen Reagenzien gebraucht als für gewöhnlich erforderlich ist.

An die Reinheit jener drei Säuren werden von Seiten der Verbraucher sehr hohe Anforderungen gestellt. Dr. Krauch<sup>1)</sup> schreibt darüber kurz fol-

gendes, worauf im Betrieb bei der Herstellung jedenfalls zu achten ist. Reine Schwefelsäure muß selbstredend hell und farblos sein; 10 g sollen in der Platschale keinen Rückstand hinterlassen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Abwesenheit von Salpetersäure, Selen, reduzierenden Substanzen, Blei und sonstigen Metallen, ferner von Arsen, den Halogenen; um dies zu konstatieren, wird eine Anzahl von Erkennungsmethoden von Krauch angegeben.

Bei der Salpetersäure kann es sich um folgende eventuelle Verunreinigungen handeln: Rückstand, Schwefelsäure, Chlor, Schwermetalle, Erden, Jod und Untersalpetersäure; für chemisch reine Salzsäure endlich käme in Betracht: Schwefelsäure, Rückstand, Arsen, schwere Metalle, Tonerde, Kalk, schweflige Säure, Bromwasserstoffsäure.

### I. Darstellung von chemisch reiner Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84.

Ohne Zweifel wird heutzutage, wie es Lunge<sup>2)</sup> richtig betont, die chemisch reine Schwefelsäure in den allermeisten Fällen aus der Destillatsäure fabriziert, die bei der Herstellung der sog. 66er Säure in Platinkesseln resultiert. Zwar wird diese Säure in den Graden von 18—24° Bé. schon vielfach als solche verkauft, besonders zum Füllen von Akkumulatoren, aber ein großer Teil wird, als besonderer Fabrikationszweig, der weiteren Konzentration auf Säure von 1,84 spez. Gew. unterworfen. Wie man oben erfahren hat, muß diese Säure die Abwesenheit einer Anzahl von Verunreinigungen ergeben, die aus den ursprünglichen Rohprodukten, wie Schwefelkies, Zinkblende, Kupferkies, Gasmasse herstammen. Es ist selbstverständlich, daß, je reiner diese Materialien sind, um so leichter sich auch ein einwandfreies Produkt durch die Konzentration wird herstellen lassen.

Als besonders geeignetes Ausgangsmaterial benutzt man die Destillatsäure, die von der Abrostung reiner Zinkblende herrührt, da es große Mengen von Schwefelzink gibt, die beinahe frei von Arsen und Selen sind, welche letztere beiden nur mit großen Schwierigkeiten aus der Destillatsäure fernzuhalten sind. Die Stärke dieser Destillatsäure richtet sich für gewöhnlich nach dem Hauptprodukt, das nach der Konzentration aus dem Platinkessel abläuft. Da die größte Menge der 66er Schwefelsäure nur 92—93%  $H_2SO_4$  enthält, so fällt auch die Destillatsäure nur schwach aus, d. h. in einer Stärke von 18—20° Bé. Dies ist allerdings für die weitere Verarbeitung nur als ein Vorteil anzusehen, denn je dünner die Säure ist, um so größer ist die Reinheit des nachfolgenden Konzentrates, aber naturgemäß wachsen damit die Kosten des Fertigproduktes.

Die Konzentration bis zu 1,84 spez. Gew. vollzieht sich am besten in zwei Phasen, indem man zuerst eine Säure von 58—60° Bé. herstellt und diese dann weiter bis auf 66° Bé. bringt. Wenn die Destillatsäure den Kühler am Platinkessel verlassen hat, darf sie nur noch in Berührung mit Glas, Platin oder Porzellan kommen; auch ist dafür Sorge zu tragen, daß keine Unreinlichkeiten aus der um-

1) Die Prüfung der chemischen Reagenzien. 3. Aufl. 1896.

2) Handbuch der Soda Industrie. 3. Aufl., Bd. 1. Schwefelsäure. S. 709.