

Körper ist nur zur vollständigen Fixierung ganz bestimmt konstituierter saurer Farbstoffe nötig, denn ausgesprochen saure Farbstoffe wie Chrysamin R werden auch nach der hydrolytischen Abspaltung dieser Verbindung einwandfrei fixiert. Das vielfach unterschiedliche Färbevermögen der untersuchten sauren Farbstoffe, sowie von Methylenblau und Malachitgrün lehrt, daß man nicht schlechthin von dem Färbevermögen saurer und basischer Farbstoffe sprechen darf, sondern, daß nur ähnlich konstituierte Farbstoffe ein gleiches Verhalten zeigen. Für die ersten orientierenden Versuche sollte man daher ausgesprochen saure und basische Farbstoffe anwenden.

Schlussergebnis.

Unsere Kenntnisse über die färberischen Eigenschaften der Wolle glaube ich durch diese Untersuchung gefördert zu haben. Der weitere Ausbau der einzelnen Kapitel soll einem ferneren Studium vorbehalten bleiben. Während im vorstehenden die hauptsächlichsten Gruppen der Wolle, welche an der Bindung Farbstoff-Faser beteiligt sind, näher charakterisiert wurden, muß eine folgende Veröffentlichung sich mit der Frage befassen, welche Gruppen der Farbstoffe die Bindung Farbstoff-Faser vermitteln. Anschließend kann dann über die photochemische Veränderung des Gesamtkomplexes Farbstoff-Faser, mit andern Worten der Wollfärbungen berichtet werden.

[A. 48.]

Zwei zuverlässige Methoden der colorimetrischen Bestimmung von Blei und Kupfer im Trinkwasser.

Von C. REESE und J. DROST.

Mitgeteilt aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein zu Kiel.

(Eingeg. 6./4. 1914.)

Die hygienische Bedeutung, welche ein genaues Verfahren der Bestimmung kleinster Mengen Blei im Trinkwasser hat — werden doch bereits 0,35 mg Blei¹⁾ im Liter Wasser, dauernd genossen, für gesundheitsschädlich erachtet —, hat zur Folge gehabt, daß eine große Anzahl von Bestimmungsmethoden ausgearbeitet worden sind: gravimetrische, elektrolytische, volumetrische und colorimetrische, welche mehr oder weniger umständlich oder ungenau sind. Ein colorimetrisches Verfahren wäre entschieden das einfachste. Die älteren in der Literatur bekannten Verfahren dieser Art werden mit Recht von allen Autoren als nur Annäherungswerte ergebende bezeichnet. Auch das neuere Verfahren von Winkler²⁾, der die Fällung des Schwefelbleies in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Chlorammonium oder in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Cyankalium und Chlorammonium vornimmt, und zu den colorimetrischen Vergleichen dest. Wasser verwendet, führt, so will es uns nach Versuchen mit dem Kieler Leitungswasser scheinen, noch keineswegs zu wünschenswerten Ergebnissen. Die ausgeführten Analysen mit dem etwas gelblichen Leitungswasser, welches etwa 2 mg Blei in Form von reinstem Bleinitrat im Liter enthielt, lieferten in mehrfacher Ausführung Werte, welche fast 0,3 mg größte Differenz ergaben. Auch die von Winkler angegebenen Resultate schwankten z. B. bei einem Gehalt von 1,50 mg pro Liter zwischen 1,42 und 1,66 mg. Dabei war bei unseren Versuchen der Vergleich wegen der etwas gelblichen Farbe des Leitungswassers mit der mit dest. Wasser angefertigten Skala außerordentlich schwierig, so daß man von der Richtigkeit der abgelesenen Werte keineswegs überzeugt war. Gelbliche Farbe des Wassers, Braunfärbung organischer Substanzen mit Schwefelwasserstoff, sowie das Ausfallen geringerer Mengen von Eisen bedingen Werte, welche keineswegs Anspruch auf Genauigkeit machen können. Deshalb hat man mit Recht

¹⁾ Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig und Wien 1907, S. 358, 383.

²⁾ Winkler, Angew. Chem. 26, I, 38 u. f. (1913).

lieber seine Zuflucht zu teils recht umständlichen Verfahren genommen. Auch Kühn³⁾, dem wir die wohl bekannteste Methode der volumetrischen Bestimmung von Blei im Trinkwasser verdanken, welcher man aber nicht gerade nachröhren kann, daß sie sehr einfach und für die Praxis gut verwendbar ist, hat anfangs ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren in Erwägung gezogen, aber, wie er erwähnt, wegen der unvermeidlichen Ungenauigkeiten verlassen. Und doch sind schon 0,1 mg Blei im Liter, wie bereits Lehmann⁴⁾ hervorhebt, an der entstehenden Braunfärbung deutlich zu erkennen. Die Farbenunterschiede, welche in Colorimeterröhren bei Anwendung von 100 ccm dest. Wasser und je 0,01, 0,02 usf. mg Blei mit Schwefelwasserstoff entstehen, sind, wie eigene Versuche ergaben, recht deutlich hervortretend, so daß mehrfache Analysen mit verschiedenen Mengen Blei in dest. Wasser recht gute Resultate lieferten. Dieser Umstand brachte uns auf den Gedanken, zunächst ein Verfahren auszuarbeiten, bei welchem die bei den colorimetrischen Vergleichen störenden Substanzen in gleicher Richtung und in gleichem Maße verändernd wirken, und weiterhin eine Methode, bei welcher das Blei, isoliert von den die Färbung mit Schwefelwasserstoff beeinträchtigenden Substanzen, colorimetrisch bestimmt werden kann. Da die Trinkwässer in ihrer Zusammensetzung bekanntlich sehr verschieden sind, so kann bei dem ersten Verfahren als Vergleichswasser nur dasselbe Wasser wie das fragliche Untersuchungsobjekt, jedoch ohne Blei, in Betracht kommen. Solches Wasser kann in der Praxis in sehr vielen Fällen leicht beschafft werden und steht besonders, wo es sich um Bleilösungsfähigkeitsbestimmungen nach Ruzicka handelt, derselben Methode, welche auch nach dem Ministerialerlaß vom 23./4. 1907 betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren hygienisch einwandfreien Wassers⁵⁾ bei dieser Bestimmung zur Anwendung gelangen soll, stets zur Verfügung. Beide Methoden haben noch das Angenehme, daß auch ohne besondere Mühe der Kupfergehalt des Wassers hinreichend bestimmt werden kann.

Die erstere Methode sei hier, da sie bereits im Gesundheitsingenieur 1914, 129, von uns ausführlich beschrieben worden ist, des allgemeinen Interesses wegen kurz angegeben. In der Praxis wird sich die Ausführung dieses Verfahrens meist folgendermaßen gestalten:

Ein Liter des auf Bleigehalt zu prüfenden Wassers resp. eine Weinflasche voll, bei der der Stand des Wassers zunächst durch einen kleinen Klebestreifen markiert ist, oder weniger, werden in ein geräumiges Becherglas übergeführt, das Gefäß, in dem sich das Wasser befand, mit heißem dest. Wasser, welches 2 ccm konz. Salzsäure enthält, ausgeschwenkt, der Rest der Säure mit dest. Wasser in das Becherglas übergespült und so lange auf dem Drahtnetz erhitzt, bis so viel abgedampft ist, daß zum verlustlosen Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen hinreichend dest. Wasser verwendet werden kann. Bei klaren Wässern läßt sich auch bei Verwendung z. B. einer Weinflasche voll Wasser längeres Einengen dadurch umgehen, daß man auf ein bestimmtes Volumen, in diesem Falle 1 l auffüllt und später die entsprechende Umrechnung vornimmt. Durch Eisenoxydverbindungen getrübte Wässer müssen auf jeden Fall bis zu deren völligen Lösung erhitzt werden. Vor dem Auffüllen werden jedesmal 4 g kryst. Natriumacetat zur Bindung der Salzsäure zugefügt. In genau gleicher Weise wird regelmäßig eine Probe desselben Wassers, welches nicht mit Blei in Beziehung gekommen ist, behandelt.

Die nun folgende colorimetrische Prüfung wurde von uns in gewöhnlichen Colorimeterröhren ausgeführt.

Da Unterschiede von 0,01 mg Blei in Colorimeterröhren keine stark abweichenden Färbungen mit Schwefelwasserstoff geben, so ist mit besonderer Sorgfalt auf die Gleichartigkeit der Rohre zu achten, auf gleich hohe Marke, glei-

³⁾ Kühn, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 23, 389—420.

⁴⁾ Lehmann, Z. physiol. Chem. 6, 1—42; ref. Chem. Zen. tralbl. 1882, 253.

⁵⁾ Ministerialblatt für Medizinal- und medizinische Unterrichtsangelegenheiten, 1907, 7, 158—185; vgl. auch Z. Nahr.- u. Genußm., Gesetze und Verordnungen 1910, 25—51.

chen Farbenton mit einer und derselben Flüssigkeit. Vordem Zufügen von Schwefelwasserstoff hat man sich davon zu überzeugen, ob die Lösung des Untersuchungsobjektes im Colorimeter und die angefertigten Skalenlösungen die gleiche Farbe aufweisen. Zu den Vergleichen benutzt man die gleiche Lösung von 0,16 g zerriebenem, getrocknetem Bleinitrat im Liter (1 ccm = 0,1 mg Pb), wie sie auch bei anderen colorimetrischen Verfahren gebraucht wird. Hat ein Wasser einen höheren Bleigehalt als 2 mg im Liter, so werden für die colorimetrischen Vergleiche, je nach dem Bleigehalt, 50, 25 oder 20 ccm usw. Wasser auf 100 mit dest. Wasser verdünnt, verwandt. Selbstverständlich müssen dann auch von dem Vergleichswasser (ohne Blei) genau die gleichen Mengen genommen und mit dest. Wasser aufgefüllt werden. Überhaupt ist es unseres Erachtens empfehlenswert, zunächst Versuche mit Wassermengen anzustellen, deren Bleigehalt auf 100 ccm im Colorimeter bis 0,1 mg beträgt, und nachdem man hier den Bleigehalt möglichst genau festgestellt, mit der doppelten Menge Wasser einen Kontrollvergleich anzustellen. Aber auch wenn der Bleigehalt des Wassers unter 1 mg im Liter beträgt und etwa bei 0,6—0,8 mg im Liter liegt, ist zu empfehlen, neben Vergleichen mit 100 ccm Wasser auch solche mit 50 ccm Wasser anzustellen und aus beiden Resultaten, wenn nötig, zu interpolieren. Wenn man im allgemeinen bei einem Gehalt von 0,6—0,8 mg Blei im Liter auch mit einfacher Ausführung der Vergleichsversuche mit 100 ccm Wasser zu befriedigenden Resultaten gelangen wird, so wird man bei genaueren Analysen in eben beschriebener doppelter Ausführung hier und da doch noch kleinere Differenzen feststellen können. Vor allem fühlt man sich seiner Sache sicherer. Bei einem geringeren Bleigehalt als 0,6 mg kommt man mit einfacher Ausführung mit 100 ccm Wasser sehr gut aus.

Zu 100 ccm Lösung im Colorimeterrohr werden dann je 3 ccm Essigsäure (10%) und 10 ccm frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser gegeben. Unseres Erachtens ist dem Schwefelwasserstoffwasser vor einer Schwefelnatriumlösung, auch 2 Tropfen 10%iger, wie Winkler sie verwendet, der Vorzug zu geben, da in Gegenwart von Eisen auch bei letzteren Mengen von Schwefelnatrium noch wesentlich rascher Schwefel abgeschieden wird als aus Schwefelwasserstoffwasser. Namentlich wenn man etwas länger gestandene, aber gleichzeitig bereitete Lösungen noch miteinander vergleichen will, so ist dies bei Verwendung von Schwefelnatrium infolge ausgeschiedenen Schwefels viel weniger leicht noch möglich, wie bei Anwendung von Schwefelwasserstoff. Vermutet man den Gehalt der zu prüfenden Lösung unter 1 mg im Liter, so macht man sich praktisch zunächst eine Skala mit 0,3, 0,6 und 0,9 ccm der Bleinitratlösung. Findet man dann den annähernden Gehalt, z. B. bei 0,4 ccm Bleilösung, so braucht man sich nur nochmals eine Skala mit 0,4 und 0,5 ccm und der gleichen Menge des Untersuchungsobjektes anzufertigen, um zum Endergebnis zu kommen. Man mache es sich zur Regel, nie bei den entscheidenden Versuchen länger gestandene Lösungen mit frisch bereiteten zu vergleichen, da die Lösungen beim Stehen etwas nachdunkeln. Auch schüttete man vor und nach dem Zusatz von Schwefelwasserstoff regelmäßig kräftig um.

Zu neun nach dieser Vorschrift ausgeführten Analysen, die dem einen von uns in liebenswürdiger Weise von dem stellvertretenden Vorsteher gegeben wurden, sind absichtlich zum Teil Wässer verwandt von einer Beschaffenheit, wie sie für Leitzwecke kaum noch vorkommen dürften, mit einem Eisengehalt bis zu 5,0 mg im Liter, auch teils stärker gefärbt. Abgesehen von der einfachen Ausführung, hat die Methode den Vorzug, daß man bereits mit 0,25 l des zu prüfenden Wassers recht gute Resultate erzielen kann. Die Analysenserie, welche bis zu 1,0 mg Blei im Liter enthielt, gab nur Analysendifferenzen bis zu 0,05 mg im Liter.

Sind Vergleichswasser und Untersuchungsobjekt auch im Eisengehalt verschieden, so ist dieser Unterschied für eine ausreichende Genauigkeit des Resultates der Bleibestimmung nicht sonderlich ins Gewicht fallend, wie eine Anzahl Analysen zeigte.

Bis hinunter zu 0,1 mg im Liter läßt sich das Blei nach diesem Verfahren nachweisen. Es lassen sich aber auch

noch weitere Schlüsse ziehen aus Versuchen mit den etwa zur Hälfte in gleicher Weise eingedampften Wasserproben.

Ist man bei Ausführung dieses Verfahrens nicht sicher, daß die Färbung in saurer Lösung nur durch Blei verursacht wurde, so prüft man nach dem Verfahren von Winkler auf Kupfer. Den Gehalt an Kupfer kann man nach dem von uns abgeänderten Winklerschen Verfahren in dem gleichen Wasser finden. Zu dieser qualitativen und quantitativen Prüfung kommen folgende von Winkler angegebene Lösungen zur Anwendung:

1. 100 g Ammoniumchlorid unter Zusatz von 10 ccm konz. reiner Essigsäure mit Wasser zu 500 ccm gelöst;
2. 100 g Ammoniumchlorid in 5%igem Ammoniak zu 500 ccm gelöst.

Gibt das Chlorammonium in Wasser gelöst mit Schwefelwasserstoff eine Braunfärbung, so ist es zweckmäßig mittels Durchleiten von Schwefelwasserstoff vorher zu reinigen. Zur guten Abscheidung der etwa entstehenden Fällung fügt man etwas gereinigten Asbest zu, schüttelt öfter um, läßt bis zum folgenden Tage stehen und filtriert über gereinigtem Asbest. Der Überschuß von Schwefelwasserstoff wird durch Kochen und Durchleiten von Luft entfernt und dann bis zur oben angegebenen Konzentration aufgefüllt.

Die Prüfungen auf Kupfer werden, wie die auf Blei, mit dem durch Erwärmen mit Salzsäure und Versetzen mit Natriumacetat vorbereiteten Untersuchungsobjekt und Vergleichswasser vorgenommen. Nimmt man zur Herstellung der Skala destilliertes Wasser, so erhält man, wie uns neuere Versuche mit Mineralwasserproben gezeigt haben, nach diesem Verfahren für Blei und Kupfer unbrauchbare Werte.

Bei den colorimetrischen Vergleichen, für die man die Skala mit Bleinitratlösung herstellt, werden zu je 100 ccm im Colorimeter zunächst je 10 ccm der Lösung I und nach kräftigem Umschütteln 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser zugefügt. Bei Anwesenheit von Blei und Kupfer erhält man in dieser sauren Lösung den Gesamtwert beider Metalle.

Der Wert für Blei allein wird dann gefunden, indem man zu weiteren je 100 ccm Wasser 10 ccm der Lösung 2 zugibt, dann mit 2 Tropfen 10%igem Cyankalium versetzt und damit 2—3 Minuten stehen läßt, damit Kupfer und Ferrosalze Zeit finden, in komplexe Verbindungen überzugehen. Sodann werden 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt. Die Skala wird natürlich mit Bleinitratlösung angesetzt. Nach dieser Vorschrift kann jedoch nur gearbeitet werden mit klaren, keine Eisenoxydverbindungen enthaltenden Wässern, da in Gegenwart von Eisenoxydsalzen mit Cyankalium Färbungen eintreten, welche die Genauigkeit der Ablesung stören. Bei vier in dieser Weise mit Kieler Leitungswasser ausgeführten Analysen war die höchste Differenz für Blei, sowie für Kupfer 0,1 mg im Liter. Wie beim Blei werden unter 0,1 mg im Liter auch für Kupfer die Resultate unsicherer. (Näheres vgl. Gesundheitsingenieur 1914, 129.)

Ein Vorzug dieser Methode ist neben durchaus befriedigender Genauigkeit verhältnismäßig große Einfachheit, ein Nachteil, daß bleifreies Wasser gleicher Herkunft als Vergleichswasser vorhanden sein muß, was nicht immer zu beschaffen sein wird.

Gehen wir damit über zu dem zweiten Verfahren, bei dem ein Vergleichswasser unnötig ist und Blei, sowie Kupfer aus dem ursprünglichen Wasser isoliert, in dest. Wasser quantitativ zum Vergleich kommen können. Auch diese Versuche hatten recht brauchbare Ergebnisse.

Wie Kühn in seiner ausführlichen Arbeit über den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Trinkwasser nachgewiesen hat⁶⁾, läßt sich das Blei als Sulfid in Gegenwart von Ammoniumnitrat gefällt und mit etwas Asbest geschüttelt nach einigem Stehen, am besten über Asbest filtriert, quantitativ aus Trinkwässern isolieren. Unsere Überlegung ging nun dahin, das so gewonnene Schwefelblei und ev. Schwefelkupfer in Salpetersäure zu lösen, mit etwas Schwefelsäure abzudämpfen und das Bleisulfat auf einem doppelten Filter durch Auswaschen mit verd. Schwefelsäure von Kupfer und Eisen zu befreien, es mit Natriumacetatlösung aufzunehmen und colorimetrisch zu bestimmen. Das Kupfer konnte vielleicht, wenn vor-

⁶⁾ Kühn, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt 23, 389.

handen, nach Entfernen von Eisen durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak ebenfalls colorimetrisch bestimmbar sein.

Die ersten Versuche, welche sich auf diesem Plane aufbauten, ergaben für Blei und Kupfer zu hohe Werte. Die vorgenommene Nachprüfung der Reagenzien zeigte dann, daß weder das verwandte Ammoniumacetat, noch auch das Natriumacetat ganz frei waren von Schwermetallen. Salpetersäure und Schwefelsäure waren genügend rein. Die erforderlichen Lösungen waren daher zunächst zu reinigen.

Zu diesem Zwecke wurde durch die Ammoniumnitratlösung (1 : 2) einige Zeit Schwefelwasserstoff geleitet, diese Mischung mit etwas gereinigtem Asbest versetzt und nach Stehen — am besten eine Nacht hindurch — durch eben solchen Asbest filtriert. Die farblose Lösung wurde so aufbewahrt.

Die erforderliche Natriumacetatlösung (1 : 3) wurde in derselben Weise von Schwermetallen befreit. Jedoch war hier völlige Entfernung des Schwefelwasserstoffes notwendig. Dazu wurde die über Asbest filtrierte Lösung schwach mit Essigsäure angesäuert und so lange gekocht, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, und eine Bleisalzlösung nicht mehr durch sie gebräunt wurde. Zur Vermeidung des Auskochens der überschüssigen Essigsäure kann die Lösung nach dem Filtrieren mit etwas Ammoniak neutralisiert werden und wird dann mit ausgekochtem dest. Wasser aufgefüllt. In einer Verdünnung (40 : 200) darf diese Lösung 3 ccm einer Bleinitratlösung (0,16 g : 1 l) auch nach einigem Stehen nicht trüben. Diese etwaigen weißen Trübungen, wie wir sie bei einer Natriumacetatlösung beobachteten, rührten scheinbar von ausgefallenem Bleicarbonat her. Durch kräftiges Aufkochen der Natriumacetatlösung war das spätere Ausfallen von Bicarbonat leicht zu verhindern. Natürlich tritt auch auf Zusatz von wenig Essigsäure keine Fällung mehr ein. Bei Unbeachtetlassen dieses Umstandes entstehen bei der Herstellung der Vergleichsskala Schwierigkeiten, da nach Ausfallen von Bleicarbonat die Lösungen mit Schwefelwasserstoff nicht genügend und bei einer ganzen Skala vielfach ungleichmäßig gefärbt werden.

Weiterhin ist für die Kupferbestimmung noch eine 10%ige Chlorammoniumlösung erforderlich, welche ebenfalls mit Schwefelwasserstoff gereinigt und über Asbest filtriert werden muß. Der Schwefelwasserstoff braucht daran nicht unbedingt entfernt zu werden, jedoch ist die Lösung nur in klarem Zustande zu gebrauchen.

Der Asbest kommt für die Analysen in folgender Weise gereinigt zur Verwendung. Reiner Asbest für Goochtiegel wurde zunächst eine Stunde mit konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) im Wasserbade erhitzt, filtriert, ausgewaschen und sodann mit 10% Natronlauge in gleicher Weise im Wasserbade behandelt. Nach Filtrieren und Waschen mit Wasser wurde diese Reinigung noch je einmal mit Salpetersäure und Natronlauge wiederholt und zuletzt nochmals mit Salpetersäure. Dann wird der Asbest in Wasser aufgeschlämmt aufbewahrt.

A u s f ü h r u n g d e s V e r f a h r e n s. Kann das Wasser der Leitung direkt entnommen werden, oder hat man Lösungen, bei welchen ein Verlust von Blei durch Ansetzen von Bleisalzkristallen an Gefäßwände bei vorangegangener Aufbewahrung nicht zu befürchten war, so kann folgendermaßen verfahren werden: Zu 1 l des zu untersuchenden Wassers werden in einer etwa 1,5 l-Stöpselflasche oder einem entsprechenden Stehkolben 5 ccm Eisessig und 20 ccm der nach obiger Vorschrift gereinigten Ammoniumnitratlösung gegeben. Ist die letztere schwefelwasserstoffhaltig, so beachte man diese Reihenfolge, da sonst bei umgekehrtem Zusatze Eisenverbindungen unnötigerweise mit fallen, welche sich dann mit der Essigsäure nicht wieder genügend lösen. Alsdann werden ganz wenig des gereinigten feinfaserigen Asbestes und einige Krystalle reinen Schwefelnatriums zugesetzt. Nach kräftigem Umschütteln bleibt die Mischung mindestens mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen. An die feinen Teilchen des nach obiger Vorschrift gereinigten Asbestes setzt sich das Schwefelblei stark an und läßt sich sehr gut filtrieren.

Bei zur Untersuchung eingesandten Wasserproben verfährt man wie folgt: An der Liter- bzw. Weinflasche voll

Wasser wird zunächst der Stand des Wassers durch einen Klebstreifen gekennzeichnet, der Inhalt sodann in einen 1,5 bzw. 1 l-Stehkolben übergeführt, die Flasche mit 2 ccm konz. Salzsäure und heißem Wasser ausgespült und mit heißem Wasser nachgewaschen. Sollte das Wasser trübe sein von ausgeschiedenen Eisenverbindungen, erwärmt man zweckmäßig bis zu deren Lösung, anderenfalls versetzt man sofort mit 20—25 ccm obiger gereinigter Natriumacetatlösung (1 : 3) setzt 5 ccm Eisessig, wenig Asbest und einige Schwefelnatriumkrystalle hinzu und läßt, wie oben angegeben, stehen.

Das Absaugen geschieht über einer dünnen Lage des gereinigten Asbestes. Dieses Filter kann zu einer Reihe weiterer Analysen Verwendung finden. Das Filtrieren macht keine Schwierigkeiten. Die Filtrate müssen völlig klar sein und sind meist farblos. Kolben und Filter werden mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser etwa dreimal nachgewaschen. Dabei braucht nicht darauf geachtet zu werden, daß der Asbest aus dem Kolben völlig mit aufs Filter kommt. Dann erhitzt man in einem 100 ccm-Erlenmeyerkölbchen 20 ccm Salpetersäure (1 Teil vom spez. Gew. 1,4 : 1 Teil Wasser) zum Sieden, spült damit den Stehkolben gut aus, gibt die Säure wieder durch einen Trichter in das Kölbchen zurück, erhitzt mit aufgelegtem Trichter wiederum zum Sieden; um dann nach und nach das Schwefelblei auf dem Asbestfilter damit zu lösen, wozu man jedesmal etwa 5 ccm Salpetersäure verwendet und jedesmal vor dem Absaugen die Säure kurze Zeit einwirken läßt, auch die obere Asbestschicht hier und da ein wenig mit einem Glasstäbe umrührt. Geht etwas Asbest mit durch das Filter, so ist das für die Analyse in keiner Weise von Nachteil. Stehkolben, Erlenmeyerkölbchen und Asbestfilter werden dann genügend mit heißem Wasser nachgespült, so daß man etwa ein Filtrat von 90—100 ccm erhält. Dieses dampft man unter Zusatz von 3 Tropfen konz. reiner Schwefelsäure, welche regelmäßig mit einer und derselben Pipette abgemessen werden, in einer Porzellanschale ein, bis der Geruch nach Salpetersäure völlig geschwunden ist. Der Rückstand, welcher meist ein wenig schmutzigbraun gefärbt ist, wird mit etwa 10 ccm Wasser aufgenommen und nach einigem Stehen durch ein doppeltes Filter in einen 100 ccm-Erlenmeyerkölbchen filtriert. Wir verwandten dazu Weißbandfilter von Schleicher & Schüll Nr. 589 vom Durchmesser 5,5 cm, welche so ineinander gesteckt waren, daß das Filtrat durch möglichst viele Schichten ging. Schale und Filter werden dann nach und nach (etwa jedesmal 5 ccm) mit 40 ccm verd. Schwefelsäure (2 ccm konz. : 100 ccm) ausgewaschen. Ein in der Schale verbleibender Rückstand braucht nicht mit auf das Filter gebracht zu werden. In dem Filtrat befindet sich alles Kupfer. Es wird einstweilen bei Seite gestellt.

Zur Bestimmung des Bleies wird das Filter auf einen 200 ccm-Meßkolben gesetzt. Porzellanschale und Filter werden nach und nach mit 40 ccm der reinen Natriumacetatlösung (1 : 3) (wiederum jedesmal mit etwa 5 ccm), welche in einem 100 ccm-Erlenmeyer zum Sieden erhitzt werden, ausgewaschen und mit heißem Wasser genügend nachgespült. Nach dem Erkalten wird am besten mit ausgekochtem dest. Wasser aufgefüllt.

Bei einer Reihe von Analysen wurde anfangs auch das Asbestfilter mit den 40 ccm der Natriumacetatlösung ausgewaschen in der Befürchtung, daß vielleicht eine Spur des Bleies auf dem Filter zu Bleisulfat oxydiert sein könnte. Als aber bei Vermeidung aller nur möglichen Verluste festgestellt war, daß mit diesem Verfahren brauchbare Ergebnisse zu erzielen seien, wurde auch nach dieser Richtung hin versucht, die Methode zu vereinfachen. Weitere Analysen zeigten, daß die genannte Befürchtung unbegründet, und das Auswaschen des Filters mit der Natriumacetatlösung unnötig war. Auch die Filtration des Bleisulfates und die Trennung von Kupfer ist nach obiger Vorschrift quantitativ möglich, wie die Analysenresultate zur Genüge zeigen.

Das schwefelsaure Filtrat im Erlenmeyerkölbchen, welches neben Kupfer noch zu entfernendes Eisen enthält, wird mit 3 ccm konz. Ammoniak vom spez. Gew. 0,910 versetzt, zum Sieden erhitzt und in einem 200 ccm-Meßkolben durch

ein einfaches Filter von etwa 7,5 cm Durchmesser filtriert und nach dem Erkalten aufgefüllt.

Um die colorimetrischen Vergleiche unter genau denselben Bedingungen anstellen zu können, sind zur Herstellung der Skala noch folgende Lösungen erforderlich, welche bei häufiger Ausführung in größerer Menge vorrätig gehalten werden können:

1. Für die Bleibestimmung: eine Lösung des reinen Natriumacetates (1:3) im Verhältnis (40:200).

2. Für die Kupferbestimmung: eine Lösung, welche drei Tropfen konz. Schwefelsäure, 40 ccm verd. Schwefelsäure (2 ccm konz. : 100) und 3 ccm konz. Ammoniak in 200 ccm enthält.

Die colorimetrische Bestimmung des Bleies geschieht, da dabei Cyankalium in Anwendung kommt, am besten in Colorimeterrohren mit eingeschliffenem Glasstopfen, die über der Marke mindestens noch 25 ccm zu fassen vermögen. Man hat aber auch hier, wie schon bei der vorigen Methode erwähnt ist, auf Zusammenstimmen der Rohre besonders zu achten, stets auch in den Rohren vor Zusatz des Schwefelwasserstoffes Untersuchungsobjekt und Skalenlösungen auf gleichartige Färbungen zu prüfen. Die Abmessung der Bleinitratlösung geschieht mittels einer gut ablaufenden, geeichten, engen Bürette. Kennt man den Gehalt an Blei nicht annähernd, so stellt man sich zunächst eine Vergleichsskala mit etwa 0,5, 1,0 und 1,5 ccm einer Bleinitratlösung her, welche, wie bei der vorigen Methode, 0,16 g trockenes reines Bleinitrat im Liter enthält. In jedes dieser Rohre gibt man dann 20 ccm der zum Vergleich hergestellten Natriumacetatlösung (40:200) und füllt bis zur Marke auf. In gleicher Weise stellt man sich mit 20 ccm des vorbereiteten Untersuchungsobjektes (bei Anwendung von 1 l Wasser entsprechend 100 ccm des ursprünglichen Wassers) eine Lösung zu 100 im Colorimeterrohr her, und in alle diese Rohre kommen je 2 Tropfen Cyankaliumlösung (10%ig). Nach kräftigem Umschütteln läßt man 2-3 Minuten stehen, worauf 10 ccm frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt werden und wiederum kräftig geschüttelt wird. Auf gutes Umschütteln ist unbedingt Wert zu legen. Vermutet man den Gehalt an Blei unter 1,0 mg im Liter, so kann man praktisch die erste Skala wählen mit 0,3, 0,6 und 0,9 ccm Bleinitratlösung. Einfacher wäre es ja, wenn man zur annähernden Bestimmung des Bleies nur etwa ein Vergleichsrohr brauchte und zu der auf 100 aufgefüllten Natriumacetatlösung + 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser nach und nach so viel der Bleinitratlösung zugeben könnte, bis beide Rohre (Untersuchungsobjekt und Vergleichsrohr) gleich starke Färbungen aufwiesen. Leider verursacht der nachträgliche Zusatz von Bleinitrat stärkere Färbungen, so daß man sich in der Regel bei solcher Anordnung nur unnötige Mühe macht. Man mache es sich zur Regel, zum Schluß nur gleichzeitig hergestellte Lösungen zu vergleichen. Bei hohem Bleigehalt stelle man auch noch Vergleiche an mit weniger als 20 ccm des Untersuchungsobjektes, bei geringem Bleigehalt auch noch mit 40 ccm. Über 40 ccm (entsprechend 200 ccm Wasser) gingen wir niemals hinaus, auch verglichen wir nur selten Lösungen, welche im Colorimeterrohr auf 100 ccm mehr Blei enthielten, als 2 ccm der Bleinitratlösung entspricht. Bei Herstellung der Skala ist stets die gleiche Menge der Vergleichsnatriumacetatlösung zu wählen, wie von der bleihaltigen Natriumacetatlösung des Untersuchungsobjektes; sonst sind die Ergebnisse völlig falsch. Diese Lösungen werden regelmäßig mit der Pipette gemessen.

Ebenso verfährt man auch bei der Kupferbestimmung unter stets gleichen Bedingungen in ähnlicher Weise. Zur Herstellung der Skala verwendet man hier eine Lösung von 0,3928 g CuSO₄ + 5 H₂O im Liter, entsprechend 0,1 g Kupfer. Bei der geringeren Bedeutung des Kupfers dürfte das reine wasserhaltige Kupfersulfat für die Vergleichslösung ausreichend sein, zumal da es auch wesentlich schwerer wäre, das wasserfreie Salz genau abzuwägen. Die Mengen Kupferlösung für die Skalen wählt man praktisch, wie oben. Auch hier nimmt man zunächst je 20 ccm vom Untersuchungsobjekt und 20 ccm der zum Vergleich hergestellten Lösung 2. Nach Auffüllen zu 100 setzt man zu jedem Rohre

5 ccm gereinigter Chlorammoniumlösung (10%), schüttelt kräftig um und gibt dazu 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser, worauf wiederum gut geschüttelt wird. Bei höherem Kupfergehalt stellt man dann noch Vergleiche an mit weniger als 20 ccm, bei geringem Gehalt mit mehr, doch wählten wir auch hier nie über 40 ccm = 200 ccm Wasser. Man kann die Vergleiche auch anstellen ohne Zusatz von Chlorammonium. Dann erhält man aber schmutziggrüne Lösungen mit Schwefelwasserstoff, während man bei Zugabe derselben bräunliche Färbungen bekommt, wie man sie bei der Bleibestimmung gewohnt ist.

Zu den nun folgenden Analysendaten sei noch bemerkt, daß die Analysen, wie bei der ersten Methode, auch bei dieser, um jede Subjektivität auszuschließen, von dem stellvertretenden Vorsteher des Amtes dem einen von uns gegeben wurden. Die folgende Serie von Analysen ist nach dem allmählich bis zu der obigen Vorschrift vereinfachten Verfahren ausgeführt. Die letzten 6 Resultate sind genau nach obigem Analysengange erhalten. Zu den ersten acht wurde Kieler Leitungswasser verwandt, welches nach mehrfachen Versuchen, wie auch qualitativ nachgewiesen wurde, allerdings auch Spuren von Blei und Kupfer enthielt, jedoch nur beide Metalle in Mengen unter 0,05 mg im Liter. Da bei diesen Analysen fast durchweg Blei und Kupfer in Spuren zu hoch gefunden wurden, so würden danach die erhaltenen Resultate nur noch günstiger zu beurteilen sein. Zu Analyse 9 und 10 wurde Wasser benutzt, welches nicht mit Bleirohren in Berührung gekommen war und einen natürlichen hohen Eisengehalt hatte. Diese beiden Untersuchungen wurden unter sehr ungünstigen Bedingungen unternommen, da bei längerem Aufbewahren sich in dem Wasser reichlich Eisenbakterien angesammelt hatten, deren organische Substanz die beim Eindampfen der salpeterschwefelsauren Lösung zurückbleibende Schwefelsäure stark färbte. Eine jede wurde mit 1 l und nur einmal angesetzt. Wenn trotzdem kein einziges unbrauchbares Resultat erhalten wurde, so ist das wohl ein hinreichender Beweis für die Verwendbarkeit der Methode. Um beim Geben der Analysen nach Möglichkeit jede Fehlerquelle auszuschließen, wurden die gleichen Blei- und Kupferlösungen und die gleichen Büretten dazu verwandt, wie später zur Anfertigung der Skala.

No.	Wasser	Eisen-gehalt mg im 1 vor-handen:	Blei mg im 1 gefunden:	Kupfer mg im 1 vor-handen:	Kupfer mg im 1 gefunden:
1.	Kieler Leitungswasser	0,05	0,40	0,48	0,64
2.	Dgl.	0,05	0,84	0,94	0,36
3.	Dgl.	0,05	0,70	0,75	0,40
4.	Dgl.	0,05	1,00	1,00	0,60
5.	Dgl.	0,05	0,07	0,11	0,10
6.	Dgl.	0,05	0,32	0,30	0,00
7.	Kieler Leitungswasser mit rostigen Nägeln				
	längere Zeit gestanden	1,50	0,20	0,20	1,15
8.	Dgl.	1,50	0,75	0,75	0,15
9.	Wasser aus der Provinz, welches mit Bleirohren nicht in Berührung ge- kommen war	5,0	0,62	0,58	0,10
10.	Dgl.	5,0	0,04	0,05	1,75
					1,64

In dest. Wasser, welches 8 mg Eisen im Liter enthielt (zu etwa zwei Dritteln in Form von Ferrosulfat und zu einem Drittel in Form von Ferrichlorid vorhanden), wurden bei zwei Analysen folgende Werte gefunden:

No.	Blei mg im 1 vorhanden:	Blei mg im 1 gefunden:	Kupfer mg im 1 vorhanden:	Kupfer mg im 1 gefunden:
1.	0,10	0,10	0,10	0,13
2.	0,50	0,50	0,00	0,00

Ein hoher Eisengehalt scheint also nicht von nachteiligem Einfluß auf den Ausfall der Resultate zu sein. Die Verwendung von Cyankalium bei der Prüfung auf Blei läßt sich nicht gut umgehen; jedenfalls sind vielfach die Resultate in Gegenwart desselben genauer, wie etwa in essigsaurer Lösung. Namentlich wenn sehr wenig Blei vorhanden ist, fällt ohne Cyankalium das Ergebnis leicht etwas zu hoch

aus. Geringe Fehler scheinen hier durch Eisenoxydulverbindungen verursacht zu werden, deren Bildung vielleicht zu erklären ist durch die Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf geringe Mengen organischer Substanz beim Abdampfen des salpeterschwefelsauren Filtrates (daher die Braunschwarzfärbung des Rückstandes), die eine Reduktion geringer Mengen von Eisenoxydverbindungen zur Folge haben dürfte. Spuren von Eisenoxydulverbindungen in etwas wechselnder Menge ließen sich in der Tat in vorbereiteten Lösungen von Bleisulfat in Natriumacetat, welche nach obiger Vorschrift aus eisenhaltigen Wässern gewonnen waren, nach Behandlung derselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium durch Rhodankalium nachweisen. Erfreulicherweise sind die Lösungen von Bleisulfat in Natriumacetat stets farblos, so daß sie sich mit der zum Vergleich hergestellten Natriumacetatlösung im Colorimeter gut vergleichen lassen. Dagegen ist die für die colorimetrischen Vergleiche vorbereitete Kupferlösung des Untersuchungsobjektes meist etwas gelbgrünlich gefärbt, was bei Anwendung von 20 ccm zu den Vergleichen nur wenig stört, bei 40 ccm etwas mehr; jedoch entsteht bei minimalem Überschuß von Kupfer im Vergleichszylinder ein etwas schwärzlicher Farbenton, so daß die Genauigkeit der Bestimmung, wie auch die Analysendaten zeigen, dadurch nur unwesentlich beeinflußt wird.

An Stelle des gereinigten Natriumacetates kann man zur Lösung des Bleisulfates auch Ammoniumtartrat verwenden, welches von uns zu den ersten Analysen benutzt wurde. Es wurde alsdann mit Natriumacetat vertauscht, weil das Tartrat beim Kochen nicht unwesentliche Mengen von Ammoniak abgibt, wodurch die Konzentration gegenüber der anzufertigenden Vergleichslösung verändert wird, wenn man nicht für die Vergleichslösung das Tartrat in gleicher Weise kochen will, wie für die Analyse selbst. Durch etwas ungleiche Konzentration sind aber vielleicht kleine Fehler bedingt. Bei Ausführung in eben genannter Weise waren aber die Resultate ebenso befriedigend wie mit Natriumacetat. Hat man nur selten solche Analysen auszuführen, so kann man durch die Wahl des Tartrates die Reinigung des Natriumacetates mit Schwefelwasserstoff umgehen, da man das Tartrat leicht rein bekommen kann. Es wurde selbst hergestellt durch Auflösen von reiner Weinsäure 1 : 1 und Versetzen mit Ammoniak 1 : 1 bis das anfangs ausfallende saure Ammoniumtartrat sich wieder gelöst hatte. Zur Analyse wurden ebenfalls wie von der Natriumacetatlösung 40 ccm genommen, welche jedesmal im Erlenmeyerkölbchen mit aufgesetztem Trichter zum Sieden erhitzt wurden. Im übrigen wurde genau, wie oben beschrieben, verfahren.

Die Resultate der drei mit je 1 l Kieler Leitungswasser angestellten Analysen, von denen die beiden letzten ebenfalls dem einen von uns gegeben wurden, waren folgende:

Blei		Kupfer	
mg im 1	vorhanden: gefunden:	mg im 1	vorhanden: gefunden:
0,40	0,40	0,40	0,40
0,67	0,60	0,67	0,65
1,10	1,20	1,30	1,20

Die größten Fehler betrugen nach diesen Vorschriften für Blei 0,10, für Kupfer 0,11 mg im Liter, meist war der Fehler jedoch merklich geringer. Bis hinab zu 0,1 mg im Liter läßt sich das Blei auf diese Weise gut nachweisen, auch darunter wurden, wie die Tabellen zeigen, noch brauchbare Werte erzielt, jedoch beschleicht einen bei diesen geringen Mengen ein wenig das Gefühl der Unsicherheit, ob diese Färbungen wirklich noch durch Blei verursacht sind oder nicht. In solchen zweifelhaften Fällen wäre wohl nebenbei das Blei noch qualitativ nachzuweisen. Dies kann etwa geschehen, indem man aus 2–3 l Wasser das Blei nach obiger Vorschrift ausfällt und dann, wie Kühn bei seiner volumetrischen Bestimmungsmethode des Bleies, das Schwefelblei durch Wasserstoffsperoxyd in Bleisulfat und dieses durch Bromwasser in Bleisuperoxyd überführt. Das letztere ist, auf kleinem Asbestfilter gesammelt, schon in Spuren recht deutlich zu erkennen. Behandelt man dieses mit wenig essigsaurer Jodkaliumlösung, so tritt das Bleijodid auf dem Filter noch deutlicher in die Erscheinung, und

obendrein ist die durchgehende Jodkaliumlösung durch ausgeschiedenes Jod gefärbt. Entspricht das ausgefällte Schwefelblei mindestens 0,1 mg Blei, so kann man den qualitativen Nachweis desselben auch in der Weise führen, daß man es nach unserem obigen Verfahren in Salpetersäure löst und mit 2–3 Tropfen konz. Schwefelsäure die Lösung zur Trockne dampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, durch ein doppeltes Filter filtriert und mit wenig verd. Schwefelsäure ausgewaschen. Der Filterrückstand wird dann mit heißer gereinigter Natriumacetatlösung (1 : 3) gelöst, mit wenig heißem Wasser nachgewaschen und im Glasschälchen auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm eingeengt. Nach Ansäuern mit 1 ccm Essigsäure (10%ig) fällt mit Kaliumchromatlösung (1 ccm 10%ig) in dieser Konzentration noch 0,1 mg Blei als Chromat aus, welches sofort oder nach kurzem Stehen die Lösung trübt, beim Stehen über Nacht oder beim Ausschleudern sich an den Gefäßwandungen ansetzt und mikroskopisch als solches erkannt werden kann. Selbstverständlich hat man vor dem Zusatz des Kaliumchromates auf die Klarheit beider Lösungen zu achten. Diese Art des Nachweises von Blei hat den Vorzug, daß man nebenher auch bequem das Kupfer als solches identifizieren kann, welches sich in dem schwefelsauren Filtrat befindet. Der Nachweis erfolgt hier am besten ebenfalls in konz. und essigsaurer Lösung in der üblichen Weise mit Ferrocyanikalium (1%).

Die guten Ergebnisse dieser beiden Methoden, welche bei Trink- und künstlichen Mineralwässern auch noch mehrfach durch Analysen nach der Methode von Kühn kontrolliert wurden, dürfen gezeigt haben, daß die colorimetrische Bestimmung des Bleies nur dadurch in Mißkredit gekommen ist, daß die Bedingungen, unter denen sie angestellt wurden, nicht die gleichen waren. Genaues Einhalten derselben ist bei der Bestimmung beider Metalle nach obiger Vorschrift, das sei nochmals hervorgehoben, unbedingt erforderlich. Dies ist jedoch nicht so zu verstehen, daß die colorimetrische Prüfung an sich nicht etwas variabel ist. Man kann z. B. bei der Bestimmung des Kupfers nach der letzten Methode ohne Schaden für die Genauigkeit der Resultate ebensogut statt 5 ccm Chlorammoniumlösung 10 ccm davon zu den 100 ccm in den Colorimeterrohren zusetzen, nur muß dies bei der Skala und der Lösung des Untersuchungsobjektes in gleicher Weise geschehen.

Was die Methode der Bleibestimmung von Kühn anbetrifft, so sei es noch gestattet, auf eine von uns beobachtete mögliche Fehlerquelle bei Anwendung von weniger als 5 l Wasser zur Analyse hinzuweisen. Es ist fraglos umständlich, das Gefäß, in dem die Füllung der 5 l Wasser mit Schwefelwasserstoff vorgenommen ist, nach der Filtration des Schwefelbleies, wie das Filter selbst, auch mit wenig Salpetersäure enthaltendem Wasserstoffsperoxyd und später mit heißer Natriumacetatlösung auszuwaschen, vielleicht fallen auch bei 5 l Wasser die Fehler, welche durch Ansetzen von Schwefelblei an die Gefäßwand des Füllungskolbens entstehen, nicht ins Gewicht, bei Anwendung von 1 oder 2 l zu dieser Methode dürfte diese Vorsicht aber nicht außer acht zu lassen sein. Während unserer zahlreichen colorimetrischen Bleibestimmungen beobachteten wir oft, daß Schwefelblei, wenn die Versuchslösungen über Nacht in den Colorimeterrohren stehen geblieben waren, sich nicht durch Ausschwenken mit Wasser daraus entfernen ließ. Die Rohre zeigten dann einen schwärzlichen Schimmer des stark anhaftenden Sulfides. Mag nun auch bei dem Kühnschen Verfahren der größte Teil des Schwefelbleies sich an die feinen Teilchen des zugegebenen Asbestes ansetzen, die Möglichkeit, daß auch an den Gefäßwandungen etwas haften bleibt, ist zweifellos vorhanden und daher auch das Ausspülen des Kolbens mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasserstoffsperoxyd und nachfolgend mit heißer Natriumacetatlösung zu empfehlen. Die Natriumacetatlösung wird dann aber nach dem Auswaschen nicht durch das Filter gegeben, sondern in die Abdampfschale gegossen, da in dem Kolben noch Schwefelwasserstoffdämpfe vorhanden sind, welche von der Acetatlösung aufgenommen einen Übergang des gebildeten Bleisulfates in Sulfid, namentlich auf dem Filter, wieder herbeiführen könnten. Berücksichtigen wir die Ergebnisse der gegebenen Analysen, so möchten wir die nach den obigen Verfahren

gefundenen Resultate der Bleibestimmung für genauer halten, wie die bei Anwendung von 1–2 l Wasser nach dem Kühnschen Verfahren erhaltenen, dessen Fehler bei 5 l Wasser bis zu 0,1 mg im Liter gehen sollen. Sie haben diesem gegenüber auch noch den Vorzug, daß ohne besonderen Aufwand von Zeit daneben auch eine genaue Bestimmung des Kupfers möglich ist, was namentlich bei der Analyse von Mineralwässern nicht zu unterschätzen ist. [A. 62.]

Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von O. WENTZKI.

(Eingeg. 28./4. 1914.)

In Angew. Chem. 27, I, 218 u. ff (1914) teilt Prof. H e m p e l die Resultate dreier auf der Technischen Hochschule in Dresden ausgeführten Arbeiten: „Über den Kammerprozeß der Schwefelsäure.“ mit. Durch eine dieser Studien sollte die Frage entschieden werden, ob man es beim Bleikammerprozeß „mit einem einfachen Oxydationsvorgange zu tun hat, wie O. Wentzki in neuerer Zeit wieder angenommen hat, oder ob man die Bildung eines Zwischenkörpers annehmen muß.“ Bei den betreffenden Versuchen ging man von dem Gedanken aus, daß, sofern die Schwefelsäurebildung in der Kammer einen einfachen Oxydationsprozeß darstellt, die Geschwindigkeit der Reaktion dieselbe sein muß, „gleichgültig, ob die nitrosoen Gase den Stickstoff als Stickstoffperoxyd oder in dem Verhältnis, wie es N_2O_3 entspricht, enthalten.“

Diese Annahme ist von Prof. Hempel nicht näher begründet worden, eine Begründung war aber durchaus notwendig, weil die aus den Versuchsergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen auf dieser Annahme basieren. Ich, für meine Person, vermag mich der Auffassung, daß, sofern Zwischenkörper in der Bleikammer nicht entstehen, Stickstofftetroxyd ebenso schnell wie N_2O_3 mit SO_2 reagieren müsse, nicht anzuschließen.

Nach meiner Ansicht erfolgt die Schwefelsäurebildung in der Bleikammer ohne Bildung von Zwischenkörpern nach dem Schema $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$. Enthalten die Kammergefäße N_2O_4 , so muß dieses, um mit Schwefeldioxyd reagieren zu können, zunächst nach $N_2O_4 = 2NO_2$ zerfallen, während N_2O_3 , da es in der Bleikammer stets in NO_2 und NO dissoziiert ist, sofort mit Schwefeldioxyd in Reaktion treten kann. Hier muß also die Schwefelsäurebildung schneller erfolgen wie bei der Einwirkung von N_2O_4 auf SO_2 . Ist diese Auffassung richtig, dann würde durch die geringere Reaktionsfähigkeit des Stickstoffperoxyds u. a. auch die durch R a s c h i g¹⁾ mitgeteilte Beobachtung S a u e r s c h n i g s , daß ein anormaler Sauerstoffüberschuß eine Verlangsamung des Kammerprozesses durch N_2O_4 -Bildung bewirkt, eine einfache Erklärung finden.

Prof. H e m p e l ist zwar gleichfalls der Meinung, daß N_2O_4 langsamer reagiert wie N_2O_3 , aber er sucht die Ursache dieser Erscheinung in anderer Richtung. Er sagt unter Hinweis auf die in Tafel 1 (l. c.) graphisch dargestellten Versuchsergebnisse: „Die Kurven lehren, daß N_2O_4 viel langsamer reagiert als N_2O_3 , so daß hierdurch der Beweis erbracht wird, daß von einem einfachen Oxydationsvorgang bei dem Schwefelsäureprozeß in den Kammern nicht die Rede sein kann, daß man daher mit Recht annimmt, daß sich entsprechend den Theorien von L u n g e , R a s c h i g und anderen Forschern Zwischenkörper bilden.“ Diese Schlußfolgerung stützt sich auf die Annahme, daß N_2O_4 und N_2O_3 gleich schnell mit Schwefeldioxyd reagieren müssen, wenn Zwischenkörper in der Bleikammer nicht entstehen, also auf eine unbewiesene Voraussetzung und eine fiktive Tatsache, deren Unrichtigkeit Prof. H e m p e l bewiesen zu haben glaubt. Eine solche Beweisführung muß ich als unzulässig bezeichnen, und erscheint mir daher

auch die Schlußfolgerung Prof. H e m p e l schon aus diesem Grunde unhaltbar zu sein.

Bei den von ihm mitgeteilten Versuchen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Kontraktion gemessen, welche bei der Schwefelsäurebildung infolge des Verschwindens von SO_2 , O und H_2O aus den Reaktionsgasen eintritt. Diese Kontraktion kann jedoch nur dann als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit gelten, wenn die reagierenden Körper identisch, oder wenn Nebenreaktionen ausgeschlossen sind. Im vorliegenden Falle trifft dies aber nicht zu; es sind nicht nur N_2O_4 und N_2O_3 qualitativ verschieden, sondern es finden auch Nebenreaktionen statt, deren Verlauf sich nicht genau verfolgen läßt. Es lassen sich wohl die Kurven 1, 2 und 3 miteinander vergleichen, nicht aber diese Kurven mit Kurve 4. Aus der Dampfdichte des Stickstofftetroxyds ergibt sich, daß dieses bei normaler Temperatur zu ungefähr einem Fünftel in Stickstoffdioxyd dissoziiert ist. Beim Erhitzen von N_2O_4 und ebenso bei der Einwirkung von N_2O_4 , SO_2 , O und H_2O muß daher durch Dissoziation des Stickstofftetroxyds, eine Volumzunahme eintreten, welche im vorliegenden Falle, wo 2,31 ccm N_2O_4 in den Reaktionsraum eingeführt wurden, — der Überdruck unter dem das Stickstofftetroxyd stand, konnte bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden — vollständige Dissoziation vorausgesetzt, ungefähr 1,8 ccm betrug.

Durch diese Volumzunahme wird die bei der Schwefelsäurebildung entstehende Kontraktion der Reaktionsgase teilweise kompensiert, und es erscheint infolgedessen in Kurve 4 die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner, wie sie in Wirklichkeit ist. Bei dem System N_2O_3 , SO_2 , O , H_2O kann eine Volumzunahme durch Dissoziation von N_2O_3 nicht eintreten, weil N_2O_3 schon bei normaler Temperatur in NO_2 und NO gespalten ist²⁾.

Auch aus einem anderen Grunde gibt Kurve 4 kein richtiges Bild der Reaktionsgeschwindigkeit. Stickstofftetroxyd besitzt ein Atom aktiven Sauerstoff mehr wie Stickstofftrioxyd, und es vermag daher ein Molekül N_2O_4 doppelt soviel SO_2 zu oxydieren wie ein N_2O_3 -Molekül. Daher war der Verbrauch von Luftsauerstoff bei dem System N_2O_4 , SO_2 , O , H_2O erheblich geringer wie bei der Einwirkung von N_2O_3 , SO_2 , O , H_2O . Die Kontraktion der Reaktionsgase war infolgedessen ebenfalls kleiner wie bei dem anderen System, und es muß auch darum die Reaktionsgeschwindigkeit des N_2O_4 enthaltenden Systems in der Kurve 4 kleiner erscheinen, wie sie tatsächlich ist.

Diese einfachen Überlegungen lassen erkennen, daß die bei der Einwirkung von N_2O_4 , SO_2 , O und H_2O eintretende Kontraktion kein richtiges Maß der Reaktionsgeschwindigkeit ist, und weiter, daß ein Vergleich der Kurve 4 mit den übrigen Kurven nicht angängig ist. Die Kurven lehren also keineswegs, wie Prof. H e m p e l annimmt, daß N_2O_4 viel langsamer reagiert wie N_2O_3 , bzw. daß beim Bleikammerprozeß Zwischenkörper entstehen müssen. Es ist möglich und meines Erachtens sogar wahrscheinlich, daß vergleichbare Versuche eine etwas geringere Reaktionsfähigkeit des Stickstofftetroxyds ergeben werden. Damit würde aber keineswegs der Beweis für die Bildung von Zwischenkörpern gegeben sein. Der Beweis für die Richtigkeit der Zwischenkörpertheorie könnte übrigens nach meiner Ansicht nur durch den direkten experimentellen Nachweis des Zwischenkörpers in der Kammer oder unter Kammerbedingungen geführt werden. Einstweilen halte ich noch immer lediglich eine direkte Oxydation für vorliegend. Daß NO_2 bei Gegenwart von Wasser überhaupt Schwefeldioxyd direkt zu oxydieren vermag, ist eine bekannte durch die von Prof. H e m p e l mitgeteilten Versuche wiederum bestätigte Tatsache, die auch von den Anhängern der Zwischenkörpertheorie nicht bestritten werden dürfte.

[A. 78.]

²⁾ L u n g e und P o r s c h n e w , Z. f. anorg. Chem. 7 (1894) 209.

¹⁾ Angew. Chem. 23 2241 (1910).