

halten. In dieses Rohr ergießt sich die schwerere der beiden Flüssigkeiten durch den Auslauf *e*. Die leichtere dagegen wird dem Trichter *f* zugeführt, dessen Rohr hart unter dem Sieb in die 1 m hohe Kammer am Grunde des Zylinders *a* mündet. Am Boden dieser Kammer schließlich tritt die schwerere Flüssigkeit durch das Rohr *b* aus, dessen Auslauf *k* in solcher Höhe stehen muß, daß die im Rohr *b* enthaltene Säule von schwerer Flüssigkeit dem im Zylinder *a* befindlichen Gemisch von schwerer und leichter, das die ganze Zylinderhöhe bis zum Auslauf der leichten Flüssigkeit bei *g* erfüllt, das Gleichgewicht hält.

Die beiden zu Einlaufrohr *c* und Trichter *f* laufenden Flüssigkeiten entnimmt man aus Lagergefäßen, deren Größe Gewähr dafür leistet, daß keine Änderungen der Zusammensetzung in kurzen Zeitspannen eintreten können. Man holt sie am besten mittels zweier Kreiselpumpen heraus und regelt die Flüssigkeitsströme durch einfache Hähne, die an das Ende der Zuführungsleitung gesetzt werden, also kurz bevor sich die Flüssigkeiten in *c* und *f* ergießen. Hier ist auch der Platz des Mannes, der den Gang der Einrichtung beaufsichtigt; denn hier hat er auch die Ausläufe *g* und *k* vor Augen. Um jeweils die Flüssigkeitsmengen genau zu kennen, die in der Zeiteinheit zufließen, schaltet man hinter die genannten Regulierhähne je ein Rotameter ein.

Beim Betrieb einer solchen Waschsäule macht man die Beobachtung, daß selbst bei Flüssigkeiten, die im unstetigen Betrieb mit einander geschüttelt eine starke Emulsionsschicht auf der Grenze bilden, doch die Ausläufe *g* und *k* vollkommen klar laufen. Die Erklärung dafür liegt in dem Umstände, daß aller Schlamm, der sich natürlich auch hier bildet, im Apparat verbleibt und sich in totliegende Winkel in der Ringfüllung begibt. Natürlich kommt aber eine Zeit, wo er hier nicht mehr Platz findet. Man erkennt dies daran, daß die Ringsäule den Flüssigkeiten einen größeren Gegendruck bietet als vorher, und daß daher das Flüssigkeitsniveau in *f* und *c* ansteigt. Auch fängt die bei *g* auslaufende Flüssigkeit an, etwas trüb zu werden. Dann ist es an der Zeit, die Säule zu reinigen. Man entleert sie von Flüssigkeit und läßt, je nach den Umständen und der Natur des Schlammes, passende Lösungsmittel hindurch treten. Manchmal hilft schon kaltes oder heißes Wasser, in anderen Fällen aber wird man zu sauren oder alkalischen Flüssigkeiten greifen müssen. Gewöhnlich ist solche Reinigung, die höchstens alle Woche einmal, in der Regel aber erst nach einem oder mehreren Monaten nötig wird, in wenigen Stunden erledigt und die Waschsäule arbeitet dann wieder tadellos wie am ersten Tage.

Es versteht sich von selbst, daß man das stetige Auslaugungsverfahren in Waschsäulen mit Raschig's Ringen nur wird anwenden können in Fällen, wo man mit großen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten hat. Hier aber ist es dem unstetigen Verfahren weitaus überlegen und seine Einführung lohnt sich noch unter Verhältnissen, wo man bisher wegen der zu hohen Betriebskosten des unstetigen Verfahrens, auf Auslaugung überhaupt verzichtete. Schwache Lösungen von Anilin z. B., die bei der Anilinherstellung stets abfallen und bisher auf dem Destillationswege aufgearbeitet wurden, wird man in Zukunft besser im stetigen Verfahren mit Benzol auslaugen, ebenso dünne Essigsäure mit Äther und vielleicht sogar schwachen Alkohol mit Benzol.

Daß man die ungeheuren Mengen von Benzin, Petroleum und Schmieröl im stetigen Verfahren mit weit weniger Schwefelsäure reinigen kann, als im unstetigen, ist schon oben dargelegt. Hier wird allerdings nicht zu umgehen sein, daß ein so mit Schwefelsäure gewaschene Erdöl einer Nachwäsche mit Wasser und dann sogar mit Natronlauge unterzogen wird. Aber auch dieses Nachwaschen kann man im stetigen Verlauf mit Hilfe einer direkt angeschlossenen zweiten und dritten Waschsäule vornehmen und bekommt so in einem einzigen Arbeitsgang eine fertige verkäufliche Ware, wo früher eine ganze Reihe von Waschungen mit unausbleiblichem Verlust an Zeit und Material unabwendbar war.

Das Verfahren, im stetigen Verlauf zwei miteinander nicht mischbare Flüssigkeiten in Waschsäulen mit Raschig's Ringen zu verarbeiten, ist durch eine Patentanmeldung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Leverkusen bei Cöln a. Rh. geschützt. Das Recht, dieses Verfahren anzuwenden, geht nicht durch Erwerb von Raschig's Ringen auf den Käufer über. Es muß vielmehr für jede einzelne derartige Anlage ein Sonderabkommen mit dem Verfasser getroffen werden.

[A. 104].

Schwefelsäurekonzentration, Röhrensysteme-Krell-Strzoda.

Von W. STRZODA.

Nach D. R. P. 272158.

Eingeg. 31.5. 1918.

I. Schwefelsäurekonzentration im allgemeinen.

Die im Kammerprozeß hergestellte Säure von etwa 50° Bé. und Abfallsäuren von dieser Stärke oder schwächere Säuren haben nur wenig technische Bedeutung. Je stärker die Säure ist, um so höhere Bedeutung erlangt sie für die Technik. Mit 60° Bé. (78%ig) findet sie schon Anwendung in den Superphosphatfabriken und zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammon. Für Sprengstoffzwecke, Ölraffination usw. muß die Schwefelsäure eine noch höhere Konzentration besitzen. Die Vorkonzentration der Kammersäure auf 60° Bé. geschieht gewöhnlich in Glovertürmen oder offenen beheizten Bleiwannen. Die weitere Konzentration muß in geschlossenen Gefäßen geschehen, da mit dem Destillatwasser Schwefelsäuredämpfe mit entweichen und zwar um so mehr, je näher die Konzentration auf 97—98% getrieben wird, so daß Destillate der Endkonzentration eine Stärke von 60° Bé. und darüber erreichen. Dieser starken Säure sowie den starken Destillaten gegenüber gibt es nur wenige Materialien, die Widerstand leisten. Die heute gebräuchlichsten Konzentrations-Apparate sind Kessler - Diron - und Gailard - Apparate, die im Prinzip mit heißen Koka- oder Kohleverbrennungsgasen arbeiten, die im Gegenstromprinzip durch die Apparate geleitet werden. Das Baumaterial dieser Apparate sind Volviklava oder hochsäurebeständige Steine. Praktisch und ökonomisch kann die Schwefelsäure in diesen Apparaten nur auf 93/94% konzentriert werden. Eine höhere Konzentration geht auf Kosten der Produktionsmenge und des Apparatenmaterials. Früher wurden auch Platin- und Glasapparate verwandt, die sich aber für Großbetriebe nicht eignen und während des Krieges völlig ausgeschaltet wurden. Nebenbei arbeiten noch die Hartmann-Benkertschen Schalenkonzentrationen und andere Apparate mit eisernen Kesseln, auch die Krellsche Konzentration mit Eisenrohren im Bleibade, die aber aus technischen Gründen ihre Bedeutung verloren haben.

Der Krieg mit seinen hohen Anforderungen hat die Herstellung von hochkonzentrierter Säure in Kontaktanlagen stark begünstigt. Hier werden die schwefligsäuren Dämpfe durch die Kontaktmasse in Schwefelsäureanhydriddämpfe umgewandelt, welche letztere durch hochkonzentrierte Säure von 97/98% aufgesaugt werden, wodurch das sog. Oleum entsteht und als Monohydrat berechnet über 100%, 120% usw. Schwefelsäuremonohydrat darstellt, das auch in der Tat durch Zusatz von Wasser in eine entsprechende Menge 100%iger Schwefelsäure umgewandelt werden kann. Die Absorptionsäure von 97/98% wird meistens in dieser Weise, d. h. durch Zusatz verdünnter Säure, hergestellt, was aber auf Kosten der Oleumproduktion geht. Deshalb haben für Vorschlagsäure die Konzentrationen auf 93/94er und 97/98er Säure während des Krieges eine so hohe Bedeutung erlangt. Der Eintritt der Friedenszeit dürfte ein Stilllegen vieler Konzentrationen zur Folge haben, auch dürfte die Erzeugung des Oleums auf seine ursprüngliche Herstellungsweise eingeschränkt werden. Der Kammerbetrieb dürfte in absehbarer Zeit wohl kaum verschwinden, im Gegenteil wieder erhöhte Bedeutung erlangen, und außerdem werden viele chemische Fabriken ihre durch Verarbeitung resultierenden verdünnten Säuren weiter selbst konzentrieren, ehe sie durch Bezug von Oleum Ersatz anschaffen, deshalb werden viele Konzentrationen weiter im Betrieb bleiben oder durch vollkommenen ersetzt werden.

II. Krell-Strzoda'sche Konzentrationen.

Die Krell-Strzoda'schen Konzentrationen haben während des Krieges Eingang gefunden, leider zu spät, um ihre Bedeutung für die Säurewirtschaft schon während des Krieges voll zur Geltung bringen zu können. Dem Verfasser war es vor mehreren Jahren gelungen, das Neutraleisen, ein höchstsäurebeständiges Material, herzustellen und im In- und Auslande einzuführen. Leider war das Material zu spröde, um es für größere Apparate verwenden zu können, was hohe Versuchskosten verursacht hat. Durch sein D. R. P. 272158, auch patentiert in mehreren Staaten, ist es ihm gelungen, Konzentrationsrohre und Apparatelemente aus diesem Material mit möglichst säurebeständigem gewöhnlichen Guß ummantelt

herzustellen, bei welchem der Zwischenraum mit einem säurebeständigen Kitt ausgefüllt wurde. Durch Selbstkittung werden die im Betriebe eintretenden Sprünge des spröden Ausfütterungsmaterials sofort wieder dicht. Durch Betriebserfahrungen wurden die sich anfangs noch zeigenden Schäden derart beseitigt, daß heute eine Apparatur geliefert wird, die eine große Haltbarkeit im Betriebe erwiesen hat.

Die Rohre werden in einem eigenartig ausgeführten Ofenoberbau als Heizraum parallel in einer etwas geneigten Fläche angeordnet und durch Verbindungsrohrköpfe gleicher Ausführungsart mit Putz- und Destillatabführungsstutzen versehen, so miteinander verbunden, daß die Säure, die durch einen Einlaufkopf mit Säureverschluß ins erste Rohr gelangt, sämtliche Rohre passiert und durch einen Ablaufkopf zum Säurekühler und Sammelgefäß gelangt. Je zwei Rohre sind durch einen Halbmondstein in besondere Destillaträume eingeteilt, aus denen die Destillate zu den Destillatröhrenkühlern aus den Verbindungsrohrköpfen abgesaugt werden, wo sie vollkommen kondensiert werden, so daß nur etwa vorhandene Nitrosegase zum Abzug gelangen.

III. Vorteile der neuen Röhrensysteme.

Nach Bedarf kann zu einem System eine beliebige Anzahl Rohre bis zu 12 Stück zusammengestellt werden, je nachdem entsprechende Tonnenanzahl 97/98er Säure Tageserzeugung verlangt wird.

Der Hauptvorteil der Röhrensysteme ist die kurze Bauzeit derselben. Wenn nicht besondere bauliche Schwierigkeiten vorliegen, kann die Aufstellung eines solchen Apparates, mag derselbe ein 6-, 8-, 10- oder sonstiges Rohrsystem sein, in 10–12 Wochen erfolgen. Die Apparatur hierfür kann in 5–8 Wochen geliefert werden. Der Betrieb gestaltet sich einfach, da nur die Feuerung und der Zulauf der Säure kontrolliert zu werden brauchen und sich nach der zu produzierenden Säure richten. Reparaturen und Auswechselung von fehlerhaften Apparaturteilen ist ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen und erfordert nur kurze Betriebsunterbrechungen von höchstens 10–20 Stunden, ebenso die Reinigung sämtlicher Rohre von sich bildendem Satz und Inkrustationen aus Salzen, die die Säure mitführt.

Die Apparate jeder Röhrenanzahl können auf die Erzeugung von 93/94% Monohydrat oder auch auf die von 97/98% Monohydrat eingestellt werden, welch letzterer Fall bei den bis jetzt in Betrieb gekommenen Apparaten ausnahmslos in Anwendung gebracht worden ist. Hierdurch ist m. E. für die Krell-Strzodasche Konzentration das Übergewicht gegenüber allen anderen heute im Betrieb befindlichen Konzentrationen geschaffen worden. Ein weiterer nicht hoch genug einzuschätzender Vorteil gegenüber allen anderen Systemen, besonders auch dem Kontaktverfahren gegenüber liegt darin, daß die Röhrenapparate eine wasserhelle, klare Flüssigkeit liefern, wie sie früher nur aus Platinapparaten resultierte.

Die Kontaktäsäure jeder beliebigen Konzentration hat m. W. eine milchige Beschaffenheit von suspendiertem Eisensulfat der chemisch angegriffenen Apparate, und bedarf wochenlanger Lagerung zum Absetzen und Klären.

Die Konkurrenzapparate liefern bei Beanspruchung derselben auf höhere Konzentration eine ebenso verunreinigte Säure, die den Friedensbedürfnissen nicht genügen dürfte.

IV. Betriebskosten und Produktion.

Durch die Zuführung der Heizgase direkt zur Konzentration der Säure in den Kessler-Düronschen Apparat ist der Kohlenverbrauch geringer, aber der Unterschied ist nicht so hoch gegenüber dem Kohlenverbrauch beim Röhrensystem.

Vorerst wird festgestellt, daß beim Krell-Strzodaschen System gewöhnlicher Anordnung auf 1 Rohr und 24 Stunden in kleinen Systemen bis zu 6 Rohren etwas weniger als 0,9 t 97/98er Säure hergestellt werden kann, ohne die Apparatur zu beanspruchen, dagegen 0,9 bis 1,0 t auf 1 Rohr für Systeme mit mehr als 6 Rohren.

Bei der zugrunde gelegten einfachen Rostfeuerung sind durchschnittlich 30% Kohle für die Tonne 97/98er Säure gebraucht worden. Da man beim gleichen Kohlenverbrauch auf 1 Rohr und 24 Stunden die anderthalbfache Menge 93er Säure im gleichen Apparat herstellen kann, so stellt sich der Kohlenverbrauch auf 20%, während er bei den Kessler-Düronschen Apparaten unter gleichen Verhältnissen etwa 15–16% beträgt. Demgegenüber

hat aber die indirekte Beheizung bei den Krell-Strzodaschen Konzentrationen den in der Praxis nicht hoch genug zu veranschlagenden Vorteil, daß die Destillate durch die Verbrennungsgase und überschüssige Verbrennungsluft garnicht verdünnt und deshalb in verhältnismäßig sehr kleinen Kühlern ohne Zwischen- schaltung von Koks oder Quarzfiltern vollkommen kondensiert werden, wodurch die Baukosten erheblich herabgesetzt werden und für gleiche Leistung etwa 2/3, der bei Kessler-Düronschen Apparaten erforderlichen Baukosten beanspruchen. Hierzu kommt noch die Gewinnung von durch Flugasche nicht verunreinigter Säure und die leicht erreichbare Normalkonzentration auf 97/98% Monohydrat, die m. W. durch keinen anderen Apparat im Dauerbetriebe erreicht wird.

V. Der Petersensche Vorkonzentrationsurm.

Die Destillate der Krell-Strzodaschen Konzentration werden durch bleierne Röhrenstand- oder Röhrenflachkübler unter teilweiser Zuhilfenahme von Liebigschen Kühlern niedergeschlagen, wodurch eine große Kühlwassermenge absorbiert wird.

Durch den Vorschlag von H. Petersen, Berlin-Steglitz, diese Destillate in einen kleineren Turm zu leiten und dort zum größten Teil mit Hilfe von entgegenfließender 50er Kammer- säure als Berieselung niederzuschlagen und durch die mitgeführte Wärme weiter zu konzentrieren, wird dem Röhrensystem eine weitere Konkurrenzfähigkeit gegenüber den anderen Konzentrations- systemen gegeben. Die durch die Destillate abgeführte Wärme wird, statt Kühlwasser zu absorbieren, dazu verwandt, 50er Kammer- säure vorzukonzentrieren, wobei die Destillatkondensate auf mindestens 85–90% Monohydrat vorkonzentriert werden, die dem Apparate wieder zufließen und seine Leistung bei gleichem Kohlenverbrauch zum Teil im Verhältnis erheblich erhöhen müssen, d. h. der Kohlenverbrauch fällt dementsprechend auf 1 Tonne. Die aus dem Turm entweichenden geringprozentigen Säuredämpfe, die auf ein geringes Quantum vermindert worden sind, können infolge Nitrosengehalts den Kammern zugeführt oder in einem Röhrenstandkühler völlig niedergeschlagen werden, um auf den Glovern als Ersatz von Kühlwasser ausgenutzt zu werden.

VI. Säurekühlung.

Zum Abkühlen der aus dem Apparate abfließenden 97/98%igen Säure eignen sich Kühlapparate aus Blei nicht mehr, da Blei bei dieser Konzentration zu stark angegriffen wird. Um diesem Übel- stande und weiteren technischen Schwierigkeiten auf diesem Gebiet zu begegnen, hat Verfasser sich einen eisernen Säurekühler durch Gebrauchsmuster 673 426/12 in schützen lassen, der bei geringster Raumbeanspruchung die höchste Leistung erfüllt. Derselbe hat als Rippenkühler die größte Kühlfläche und besitzt einen Schlamm- sammel器, der leicht zugänglich ist. Dieser Apparat empfiehlt sich von selbst.

VII. Schlußbemerkungen.

Die Röhrenkonzentrationen haben sich aufgebaut auf der bekannten Krellschen Konzentration. Das Bleibad ist jetzt ausgeschaltet, und aus dem 2-Röhrensystem ist ein Mehrrohrsystem entstanden, allerdings mit Ausführung von Apparatenteilen, die dem Erfinder der Krellschen Konzentration als Ideal für seine Konzentration vorgeschwebt haben.

Daß diese Konzentrationen eine große Zukunft haben, zeigt z. B. deren Einbürgerung bei der Gewerkschaft Georg von Giesches Erben, wo 3 Stück 6-Rohrsysteme und ein 9-Rohrsystem in Saegerhütte, Schoppinitz, aufgestellt sind und sich im jahrelangen Betrieb bewährt haben. Ebenso zeugen für die außerordentlichen Vorteile 4 Stück 8-Rohrsysteme bei der Schlesischen Aktien- Gesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb in Lipine O/S., seit etwa einjährigem Betriebe. Desgleichen kommt bei der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft Anfang Juni a. c. ein 10-Rohrsystem in Kupferkammerhütte bei Hettstedt in Betrieb, und 3 Stück 11-Rohrsysteme werden bei der gleichen Gewerkschaft in Gottesbelohnungshütte bei Hettstedt errichtet.

Diese und kleinere Anlagen, die auf Grund von Betriebskontrollen in Saegerhütte, Schoppinitz O/S., von Fachleuten begutachtet sind und aus Betriebsergebnissen resultieren, können heute als Grundlage für Neuanlagen angesehen werden, besonders in allen Fällen, wo es sich um Bedarf an 97/98%ige Säure und besonders an möglichst reiner klarer Säure handelt.

Es kommen Systeme von 1—12 Röhren in einem Ofen vereinigt in Frage, so daß allen Wünschen der Interessenten gedient werden kann. Dieselben leisten entsprechend von 0,8—1,0 t 97/98er Säure oder 1,2—1,5 t 93/94er Säure. Als Feuerung kommen je nach Heizmaterial einfache Rostfeuerungen, für größere Systeme die Topf-sche Schrägrostfeuerung und am vorteilhaftesten Gasfeuerung in Frage, deren Anwendung von örtlichen Verhältnissen abhängt.

Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, daß die Rohre rechtzeitig von Schlammabsonderungen und Inkrustationen gereinigt werden, da sie sonst verbrennen und ausgewechselt werden müssen. Weitere Einzelheiten in bezug auf Bau dürfen hier im Krieginteresse nicht gegeben werden. [A. 76].

Schoppinitz, den 22. Mai 1918.

Beiträge zur Gewichtsanalyse VI¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 17./6. 1918.)

VIII. Bestimmung des Calciums.

1. Bestimmung als Calciumoxalat. Um bei dem Fällen des Calciums als Oxalat einen körnigen Niederschlag zu erhalten, muß das Fällen aus kochendheißen Lösung in Gegenwart reichlicher Mengen Ammoniumchlorid und Essigsäure erfolgen. — Es wird zweckmäßig wie folgt verfahren:

Die 100 ccm betragende, höchstens 0,1 g Calcium enthaltende neutrale, nötigenfalls mit Ammoniak oder mit Salzsäure genau neutralisierte Lösung (Anzeiger Methylorange) wird mit 3,0 g Ammoniumchlorid und 10 ccm n. Essigsäure versetzt; hat sich bei dem Neutralisieren schon Ammoniumchlorid gebildet, so wird man davon entsprechend weniger nehmen. Die Flüssigkeit wird bis zum Aufkochen erhitzt, dann 20 com „2,5% ige“ Ammoniumoxalatlösung [2,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 100 ccm gelöst] hinzugefügt; man hält die Flüssigkeit noch weiterhin mit ganz kleiner Flamme etwa 5 Minuten lang in ruhigem Sieden. Wird in angegebener Weise verfahren, so gelangt das Calciumoxalat als grobkörniger Niederschlag zur Abscheidung, welcher nach dem Entfernen des Becherglases von der Kochplatte fast sofort zu Boden sinkt; die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit ist nach einigen Minuten krystallklar. Nimmt man weniger Ammoniumchlorid oder Essigsäure, als vorgeschrieben, so ist der Niederschlag feinpulverig, verursacht, daß die Flüssigkeit beim Kochen heftig stößt und verstopt bei dem Seihen den Wattebausch. Die letzten Spuren des Calciumoxalates scheiden sich aber aus der Flüssigkeit nur nach dem Erkalten allmählich aus, so daß man bei genauen Untersuchungen über Nacht stehen lassen muß. Der auf den Wattebausch gebrachte Niederschlag wird mit 50 ccm kaltem Wasser ausgewaschen. Es lohnt sich nämlich nicht, anstatt destillierten Wassers als Waschflüssigkeit gesättigte wässrige Calciumoxalatlösung zu nehmen, da 50 ccm Wasser kaum 0,3 mg Calciumoxalat lösen. Bei größeren Niederschlagsmengen benutzt man bei dem Auswaschen des Niederschlags vorteilhaft die Wasserstrahlpumpe; mit dem Seihen und Auswaschen ist man in $\frac{1}{4}$ Stunde fertig. Werden die letzten Anteile des Waschwassers abgesaugt, so genügen zum Trocknen kleiner Niederschlagsmengen (einige Zentigramme) 2—3 Stunden, für größere Niederschlagsmengen (einige Dezigramme) 3—4 Stunden. Man kann den Niederschlag anstatt auf einem Wattebausch auch auf einem Papierfilter oder im Goochtiegel sammeln und dann trocknen. Das Trocknen erfolgt bei 100°; es bleibt $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurück.

Es wurden 25,6770 g wasserklaren isländischen Doppelspates in einem Kolben mit eingeschnürtem Halse²⁾, mit Verwendung eines Wattebausches als Verschluß, in verdünnter Salzsäure, unter Erwärmen auf dem Dampfbade, gelöst. Die Lösung wurde dann in einer Platinschale auf dem Dampfbade möglichst eingeeengt, um den Überschuß der Salzsäure zu verjagen.

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80 u. 101 [1918].

²⁾ Angew. Chem. 29, I, 218 [1916].

Das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Calciumchlorid wurde in destilliertem Wasser auf 5000 ccm gelöst. Von der neutralen Lösung gelangten Anteile von 50, 10 und 1 ccm zur Abmessung. Die Proben wurden auf 100 ccm verdünnt, dann das Fällen, das Auswaschen und Trocknen des Niederschlags in beschriebener Weise vorgenommen. Nach dem Fällen blieb die Flüssigkeit über Nacht stehen; das Seihen usw. wurde dann erst vorgenommen. Die berechneten Mengen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind 374,84, 74,97 und 7,50 mg, während die Versuche folgendes ergaben:

377,3	mg	75,7	mg	6,8	mg
377,4	„	75,1	„	7,0	„
376,9	„	75,7	„	7,1	„
377,1	„	75,4	„	6,9	„
376,2	„	75,4	„	7,1	„
376,3	„	75,0	„	6,9	„
Mittel: 376,87 mg		75,38 mg		6,97 mg	

Die Verbesserungswerte berechnen sich aus diesen Zahlen wie folgt:

Gewicht d. Niederschlags	Verbesserungswert
0,40 g	-2,1 mg
0,35 „	-2,0 „
0,30 „	-1,8 „
0,25 „	-1,5 „
0,20 „	-1,3 „
0,15 „	-1,0 „
0,10 „	-0,6 „
0,05 „	-0,1 „
0,02 „	+0,3 „
0,01 „	+0,5 „

Wurde nach dem Fällen die kochendheisse Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser vollständig abgekühlt und das Seihen nach zwei Stunden vorgenommen, so führten die Bestimmungen mit 50, 10 und 1 ccm auf 100 ccm verdünnter Calciumchloridlösung zu folgenden Zahlen:

373,7	mg	74,6	mg	5,8	mg
374,5	„	75,5	„	6,0	„
374,9	„	75,7	„	5,2	„
375,1	„	75,9	„	5,4	„
376,1	„	75,4	„	5,3	„
375,2	„	75,4	„	5,2	„
Mittel: 374,9 mg		75,4 mg		5,5 mg	

Das Seihen nach 2 Stunden kann also dann angewendet werden, wenn in 100 ccm Lösung 0,10—0,02 g Calcium enthalten ist, und man auf die erreichbare größte Genauigkeit verzichtet. Beträgt die Calciummenge in 100 ccm nur wenige Milligramme, so ist die Bestimmung nicht mehr ausführbar. Verbesserungswerte kommen keine zur Anwendung.

Die Gegenwart größerer Mengen Ammoniumchlorid als vorgeschrieben beeinflussen das Ergebnis kaum. Wurden nämlich von der Calciumchloridlösung 50 ccm genommen, auf 100 ccm verdünnt, 10 ccm n. Essigsäure hinzugefügt und in der Flüssigkeit 5,0 und 10,0 g Ammoniumchlorid gelöst und nach dem Fällen am anderen Tage geseiht, endlich das Gewicht des getrockneten Niederschlags bestimmt, so wurden die Zahlen 377,5 und 377,2 mg erhalten. In Gegenwart von 3,0, 5,0 und 10,0 g Ammoniumnitrat betrug das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlags der Reihe nach 376,0, 376,9 und 376,6 mg.

Es wurde auch die Wirkung von gegenwärtigem Kalium und Natriumchlorid untersucht, indem Versuche mit 50, 10 und 1 ccm auf 100 ccm verdünnter Calciumchloridlösung ausgeführt wurden. In diesem Falle enthielt die Lösung außer den weiter unten angegebenen Mengen KCl und NaCl nur 1 g NH_4Cl . Das Ansäuern erfolgte wie gewöhnlich mit 10 ccm n. Essigsäure, und als Fällungsmittel wurden 20 com „2,5% ige“ Ammoniumoxalatlösung genommen. Geseiht wurde am anderen Tage. Die berechneten Mengen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind 374,84, 74,97 und 7,50 mg, während