

Vakuumdestillation sind die Schraubenkühler nicht geeignet, da die Schraube häufig nicht stark genug ist, dem Luftdruck Widerstand zu leisten. Der Kühler wird in zwei Größen mit folgenden Maßen angefertigt:

Größen	I	II
Mantellänge	150 (10)	200 (10) mm
Manteldurchmesser	30 (2)	35 (2) mm
Weite des Vorstoßes	23 (1)	23 (1) mm

Als Material für die Kühlrohre soll, wenn organische Flüssigkeiten destilliert werden, ein hartes Apparateglas, zur Destillation wässriger Lösungen, besonders für analytische Zwecke (Ammoniakbestimmung), stets ein resistentes Glas Verwendung finden. Für Kühlmäntel genügt ein weiches Apparateglas, sofern nicht das eingeschmolzene Kühlrohr aus technischen Gründen die Verwendung eines weichen Glases ausschließt.

#### Vorlagen.

Zum Auffangen des aus dem Kühler herabtropfenden Kondensates dienen bei Destillation unter Atmosphärendruck Becher und Kolben, wie sie auch für andere Zwecke im Laboratorium Verwendung finden. Dieselben sind wie die zu Retorten verwendeten Vorlagen schon von Thiene der Normierung unterworfen worden. Die Absorptionsvorlagen für analytische Destillationen (Ammoniakbestimmung) werden unter Absorptionsgeräten behandelt. Für Vakuumdestillation verwendet man meist Destillierkolben als Vorlagen, nur bei fraktionierter Destillation im Vakuum sind besondere Vorrichtungen erforderlich.

Bei Beurteilung der einzelnen Konstruktionen dieser Vorlagen ist zu beachten, daß das Destillat nirgends mit einem Schliff in Berührung kommt, da die Fraktionen sonst durch Hahnfett verunreinigt werden. Ein Einfetten der Schliffe ist erforderlich, wenn man den Apparat ohne Quecksilberdichtung, die den Apparat ganz wesentlich verteuern würde, dicht halten will. Aus diesem Grunde sind die Vorlagen von Pauly (Fig. 40 und 41) und Brühl (Fig. 42) anderen Konstruktionen vorzuziehen.

Die Vorlage von Pauly wird in zwei Modifikationen hergestellt, die ältere mit Gummistopfenverbindung (Fig. 40), die neuere mit an-

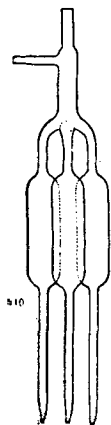


Fig. 41.

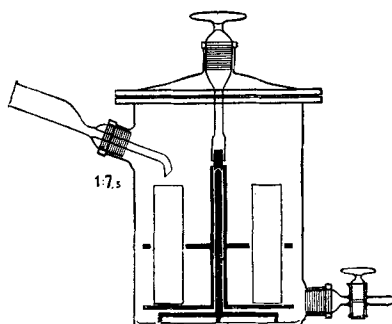


Fig. 42.

geschmolzenen Aufnahmegefäßen für die einzelnen Fraktionen, die nach beendeter Destillation durch Abbrechen der Spitzen entleert werden (Fig. 41). Die erste Form hat der zweiten gegenüber den Vorteil, daß die Größe der angesteckten Kälbchen der Menge der einzelnen Fraktionen angepaßt werden kann. Die zweite Form erspart die Gummistopfen und kann durch Einsetzen in ein Gefäß mit Wasser, Eis oder einer Kältemischung gekühlt werden, wodurch die Verluste an niedrigsiedenden Fraktionen verringert werden. Bei der ersten Form würde man Gefahr laufen, beim Öffnen der Kälbchen an den Stopfen haftende Kühlflüssigkeit in die Fraktion zu bringen, oder bei Undichtigkeiten Wasser in den Apparat zu saugen. Die Korkverbindungen, mit welchen die Vorlagen in den Handel kommen, sind zwecklos, da sie doch nicht genügend dicht schließen. Die Apparate sollten daher entweder mit Gummistopfen oder überhaupt ohne Stopfen geliefert werden. Die letztere Art der Lieferung ist vorzuziehen, da Gummistopfen nach längerer Lagerung in gespanntem Zustande undicht werden. Das Zusammensetzen des Apparates ist nach Normierung derselben so erleichtert, daß diese kleine Mühe nicht mehr gescheut zu werden braucht. Als bewegliche Verbindung der Vorlagen dient bei der ersten Form ein Gummistopfen, bei der zweiten ein Gummischlauch, auch die Verwendung eines Schliffes wäre vorteilhaft. Die Vorlagen sollen für vier Fraktionen, also mit vier Kälbchen hergestellt werden. Die Maße der Vorlagen sind die folgenden:

Bei der ersten Form, Weite des Vorstoßes 23 (1) mm, des Verteilungsstückes 23 (1) mm, Halsweite der Auffangegefäße 18 (1) mm, Inhalt derselben 50 (10) mm. Bei der zweiten Form, Weite des Halses des Verteilungsstückes 9 (1) mm, Größe der Auffangegefäße 25 (5), 60 (5) mm.

Zum getrennten Auffangen von mehr als vier, bis zu sieben Fraktionen verwendet man die Brühlsche Vorlage (Fig. 42). Die einfachste und zweckmäßigste Form dieses Apparates ist in Fig. 42 dargestellt. Als Auffangegefäße für die einzelnen Fraktionen dienen 7 Zylinder von 30 (1) mm Durchmesser und 120 (2) mm Höhe, die in einem drehbaren Gestell stehen. Das ganze Gestell befindet sich in einem großen Glasgefäß von 150 (10) mm Weite und 270 (10) mm Höhe und kann durch ein Schliffstück, welches durch den Deckel mit einer flachen Hülse das ebenfalls flache Ende des Gestelles lose erfäßt, nach Belieben gedreht werden. Der Kühler wird an dem oberen Tubus, welcher eine Neigung von 20 (5)° aufweisen soll, mit einem Vorstoß befestigt. Der Vorstoß soll so geformt sein, daß glatter Ablauf des Destillates gewährleistet ist. Die Vakuumleitung wird mit dem Hahn des unteren Tubus verbunden. Die Vorlage eignet sich weniger zum Auffangen niedrigsiedender Fraktionen, wie die Vorlage von Pauly, da sie nicht so wirksam gekühlt werden kann. Zur Destillation hochsiedender, viscoser Stoffe leistet sie jedoch gute Dienste, da die weiten Zylinder leichter gereinigt werden können, der Substanzverlust also geringer ist. Die Brühlsche Vorlage soll nur in einer Größe mit einem Volumen der einzelnen Fraktionen bis zu 80 ccm angefertigt werden. Jede Vorlage ist mit zwei vollständigen Sätzen der Auffangezylinder, also 14 Stück zu liefern. Die Weite des Vorstoßes betrage 23 (1) mm und verjünge sich auf 8 (1) mm. Der Hahn soll 2 (0,5) mm Bohrung und Schlauchwellen von 8 (1) mm Durchmesser besitzen.

Bei Hochvakuumdestillation ist es erforderlich, zwischen Vorlage und Pumpe weitere Vorlagegefäße mit einer Kühlung durch flüssige Luft einzuschalten, welche Dämpfe von der Pumpe fernhalten und leichter siedende Fraktionen auffangen sollen. Hierfür verwendet man Kondensationsröhren, das sind Apparate, welche die Wirkung von Kühler und Vorlage vereinigen. Meist verwendet man für diese Zwecke waschflaschenähnliche Gefäße zylindrischer Form mit rundem Boden. Um ein Einfrieren des Apparates zu vermeiden, soll das Zuleitungsrohr, soweit es unter den Spiegel der Kältemischung reicht, mindestens 10 mm weit sein. Der Durchmesser des ganzen Apparates soll 30 mm nicht überschreiten, um nicht zu große We-

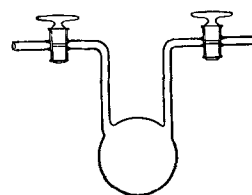


Fig. 43.

holdische Gefäße verwenden zu müssen. Die Schlauchansätze sollen einen Durchmesser von 8 mm haben, häufig wird man allerdings von Schlauchverbindungen überhaupt absehen und eine sicherere Verbindung durch Zusammenschweißen der Schlauchansätze herstellen. Zur Kondensation von Gasen wird häufig das Gaseintrittsrohr schlangenförmig um das Eintrittsrohr gewunden. Wohl nur Demonstrationszwecken dienen die Kondensationsröhren der meisten Preislisten. Für diese Zwecke halte ich die nebenstehende Form (Fig. 43) für ausreichend. Die einfacheren Formen können ohne besondere glasbläserische Fertigkeit selbst hergestellt werden.

Als Material der Vorlage genügt ein hartes Apparateglas, soweit neutrale organische Fraktionen in Betracht kommen. Das äußere Gefäß der Brühlschen Vorlage darf auch aus einem weichen Apparateglas bestehen, da das Kondensat nicht mit seiner Wandung in Berührung kommt.

Die Toleranzen sind wie immer den Maßen in Klammern beigefügt. (Fortsetzung folgt.)

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XIII.<sup>1)</sup>

### XVI. Bestimmung der Schwefelsäure.

(Dritte Abhandlung.)

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 23./2. 1920.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen bezüglich der Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat wurde gefunden, daß, wenn Proben verdünnter Schwefelsäure der Reihe nach mit  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_3$  gesättigt werden, und man zur Lösung 1% Ammoniumchlorid, ferner 1–10% n. HCl gibt, das Ergebnis innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dasselbe ist, während ohne Ammoniumchloridzusatz, besonders, wenn man die Schwefelsäure mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sättigt, etwas verschiedene Zahlen erhalten wurden (vgl. Abschn. XV); das Ergebnis ist bei der Verwendung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 und 214 [1918]; 32, I, 24, 99 und 122 [1919]; 33, I, 59 [1920].

auch in Gegenwart von Mg, Zn, Cd, Cu, HgII, Al, MnII, FeII, Co und Ni genau. Ferner erwies es sich als nützlich, in die Lösung ein Stückchen metallisches Cadmium zu geben. Es wird nämlich bei dem Erhitzen durch das Cadmium in geringer Menge Wasserstoffgas entwickelt, so daß die Flüssigkeit beliebig lange in gleichmäßigem Sieden erhalten werden kann, wodurch man zu einem körnigen Niederschlag gelangt<sup>2)</sup>. Die Verbesserungswerte sind aber in Gegenwart von Ammoniumchlorid von den früher gefundenen etwas verschieden, so daß sie eigens bestimmt werden mußten.

Bei den Versuchen wurde eine Kaliumsulfatlösung von derselben Stärke, wie zuletzt benutzt (4,4559 g im Liter). Es wurden Anteile von je 50 ccm abgemessen, 1,0 g NH<sub>4</sub>Cl hinzugefügt, auf 100 ccm verdünnt, ein Stückchen Cadmium in die Flüssigkeit gegeben und mit 1 oder 5 oder 10 ccm n. HCl angesäuert; das Fällen erfolgte mit 5 ccm „10% iger“ Bariumchloridlösung. Geseiht wurde am anderen Tage, gewaschen mit 25 ccm kaltem und ebensoviel heißem Wasser. Die bei 130° getrockneten Niederschlagsmengen sind mit *t*, die geglähten mit *g* bezeichnet. BaSO<sub>4</sub> berechnet = 298,45 mg; gefunden wurde im Mittel aus 12 und 12, bzw. 6 Versuchen:

Säuregrad 0,01-n.		Säuregrad 0,05-n.		Säuregrad 0,10-n.	
<i>t</i>	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>g</i>
296,63	294,23	296,67	295,05	296,72	295,30 mg

Um zu der berechneten Menge zu gelangen, muß also die Niederschlagsmenge mit diesen Zahlen multipliziert werden:

Säuregrad d. L.	Nied. getrocknet	Nied. gegläht
0,01-n.	1,0061	1,0143
0,05 „	1,0060	1,0115
0,10 „	1,0058	1,0107

Man erhält durch Multiplizieren mit den eben angegebenen Zahlen, wenn keine störenden Salze zugegen sind, richtige Werte für Niederschlagsmengen von 0,30–0,10 g. Für ganz kleine Niederschlagsmengen sind aber diese Zahlen ungültig, so daß die diesbezüglichen Verbesserungswerte auch bestimmt werden mußten. Folgende Zahlen sind dann gültig, wenn man das Fällen aus 100 ccm Lösung in Gegenwart von 1,0 g NH<sub>4</sub>Cl und 1 ccm oder 5 ccm n. HCl mit 5 ccm „10% iger“ Bariumchloridlösung vornimmt. Die Verbesserungswerte werden zu den gefundenen Niederschlagsmengen hinzugezählt. Die für den bei 130° getrockneten Niederschlag bestimmte Verbesserungswerte sollen in der Folge mit *a*, die für den geglähten mit *a'* bezeichnet werden.

Gewicht des Niederschlags	1 ccm n. HCl		5 ccm n. HCl	
	<i>a</i>	<i>a'</i>	<i>a</i>	<i>a'</i>
0,30 g	1,8 mg	4,3 mg	1,8 mg	3,5 mg
0,25 „	1,5 „	3,6 „	1,5 „	2,9 „
0,20 „	1,2 „	2,9 „	1,2 „	2,3 „
0,15 „	0,9 „	2,2 „	0,9 „	1,7 „
0,10 „	0,6 „	1,4 „	0,6 „	1,2 „
0,05 „	0,5 „	0,8 „	0,5 „	0,8 „
0,01 „	0,2 „	0,3 „	0,4 „	0,5 „

Es wurde mit dem eben beschriebenen Verfahren der SO<sub>4</sub>-Gehalt derselben Salzproben bestimmt, welche bei den früheren Untersuchungen benutzt wurden. Auf 100 ccm Lösung wurde etwa 0,3 g Salz, 1 g NH<sub>4</sub>Cl und 5 ccm n. HCl genommen und im übrigen so verfahren wie bei den Versuchen mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Vergleicht man die jetzt gefundenen Zahlen mit den früheren (Abschnitt I), so zeigt sich, daß die Genauigkeit durch den Ammoniumchloridzusatz wesentlich gesteigert wird. Die weiter unten angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen, die voneinander höchstens um 0,09% abwichen. Bei der Verbesserung wurde mit 1,0060 oder mit 1,0115 multipliziert.

	SO <sub>4</sub> ber.	SO <sub>4</sub> gefunden	SO <sub>4</sub> verbessert
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O . . .	43,29	43,00	42,80 43,26 43,29%
3 CdSO <sub>4</sub> , 8 H <sub>2</sub> O . . . . .	37,45	37,27	37,06 37,49 37,49%
MnSO <sub>4</sub> , 4 H <sub>2</sub> O . . . . .	43,07	42,80	42,51 43,05 43,00%
CuSO <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> O . . . . .	38,47	38,24	38,05 38,47 38,49%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O . .	49,00	48,76	48,50 49,05 49,06%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CoSO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O . .	48,61	48,28	48,04 48,57 48,59%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NiSO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O . .	48,64	48,39	48,14 48,68 48,69%
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 24 H <sub>2</sub> O . .	40,49	40,28	40,04 40,52 40,50%

<sup>2)</sup> In Gegenwart von Cu und Hg oder im allgemeinen, wenn durch das Cadmium aus der Lösung das Metall abgeschieden wird, ist man genötigt, auf dieses sonst so nützliche Hilfsmittel zu verzichten.

Sogar in dem Falle, wenn von den weiter unten aufgezählten wasserfreien Salzen je 1,0 g auf 100 ccm Lösung genommen und das Fällen in Gegenwart von je 1 g NH<sub>4</sub>Cl und 5 ccm n. HCl vorgenommen wurde, war das Ergebnis zufriedenstellend. Bei Benutzung von je 50 ccm Kaliumsulfatlösung wurde nämlich gefunden:

	<i>t</i>	<i>g</i>		<i>t</i>	<i>g</i>
— . . . .	296,6	295,1 mg	HgCl <sub>2</sub> . .	296,4	294,5 mg
MgCl <sub>2</sub> . .	296,3	294,6 „	AlCl <sub>3</sub> . . .	296,7	293,7 „
ZnCl <sub>2</sub> . .	295,7	293,7 „	MnCl <sub>2</sub> . .	296,7	294,6 „
CdCl <sub>2</sub> . .	297,0	294,1 „	CoCl <sub>2</sub> . .	296,1	294,4 „
CuCl <sub>2</sub> . .	296,5	294,8 „	NiCl <sub>2</sub> . . .	297,3	295,3 „

In Gegenwart von 3,0 oder 5,0 g MgCl<sub>2</sub> betrug *t* 296,6 oder 296,5, *g* 294,9 oder 294,8 mg; Magnesiumchlorid ist also fast wirkungslos. Kaliumchlorid z. B. verringert dagegen stark das Ergebnis (vgl. weiter unten).

Ferner wurde auch die Frage eingehend untersucht, welche Verbesserungen außer *a* und *a'* noch zur Anwendung gelangen müssen, wenn in der Lösung neben Schwefelsäure reichlich Alkalichloride zugegen sind, und man das Fällen mit 5 ccm „10% iger“ Bariumchloridlösung aus 100 ccm Flüssigkeit in Gegenwart von 1,0 g NH<sub>4</sub>Cl und 1 ccm n. HCl ausführt. Es sollen hier nur die Endergebnisse mitgeteilt werden. Die Zahlen beziehen sich sowohl auf den getrockneten, wie auf den geglähten Niederschlag und sollen in der Folge mit *b* bezeichnet werden<sup>3)</sup>.

#### Verbesserungswerte (*b*) für Kaliumchlorid.

Gewicht des Niederschlags	100 ccm enthalten KCl					
	0,5 g	1,0 g	2,0 g	3,0 g	4,0 g	5,0 g
0,30 g	0,4 mg	2,0 mg	2,5 mg	3,0 mg	3,3 mg	3,5 mg
0,25 „	0,3 „	1,5 „	1,8 „	2,1 „	2,3 „	2,5 „
0,20 „	0,2 „	1,0 „	1,2 „	1,4 „	1,6 „	1,8 „
0,15 „	0,1 „	0,6 „	0,8 „	0,9 „	1,0 „	1,1 „
0,10 „	0,1 „	0,4 „	0,5 „	0,5 „	0,6 „	0,6 „
0,05 „	0,1 „	0,3 „	0,3 „	0,3 „	0,3 „	0,3 „
0,01 „	0,1 „	0,3 „	0,3 „	0,3 „	0,3 „	0,3 „

#### Verbesserungswerte (*b*) für Natriumchlorid.

Gewicht des Niederschlags	100 ccm enthalten NaCl					
	0,5 g	1,0 g	2,0 g	3,0 g	4,0 g	5,0 g
0,30 g	0,3 mg	1,5 mg	2,0 mg	2,4 mg	2,7 mg	2,9 mg
0,25 „	0,3 „	1,5 „	1,8 „	2,1 „	2,3 „	2,5 „
0,20 „	0,3 „	1,4 „	1,7 „	1,9 „	2,1 „	2,2 „
0,15 „	0,3 „	1,4 „	1,5 „	1,6 „	1,6 „	1,7 „
0,10 „	0,2 „	1,2 „	1,2 „	1,3 „	1,3 „	1,3 „
0,05 „	0,2 „	0,9 „	0,9 „	0,9 „	0,9 „	0,9 „
0,01 „	0,1 „	0,5 „	0,5 „	0,5 „	0,5 „	0,5 „

#### Verbesserungswerte (*b*) für Ammoniumchlorid.

Gewicht des Niederschlags	100 ccm enthalten NH <sub>4</sub> Cl					
	0,5 g	1,0 g	2,0 g	3,0 g	4,0 g	5,0 g
0,30 g	0,2 mg	0,7 mg	0,8 mg	0,9 mg	1,0 mg	1,1 mg
0,20 „	0,0 „	0,2 „	0,3 „	0,4 „	0,5 „	0,6 „
0,10 „	0,0 „	0,0 „	0,1 „	0,1 „	0,1 „	0,2 „
0,05 „	0,0 „	0,0 „	0,0 „	0,0 „	0,0 „	0,0 „

In Gegenwart von Magnesiumchlorid (1,0–5,0 g auf 100 ccm Lösung) wurden die Verbesserungswerte innerhalb der Versuchsfehlergrenzen = 0 gefunden.

#### Deutsche Forschungsinstitute für Textilindustrie.

Am 12./6. 1920 fand im Ministerialgebäude in Dresden die Gründungssitzung des Reichskuratoriums zur wissenschaftlichen Förderung der deutschen Textilindustrie statt. In ihm gewinnen die deutschen Forschungsinstitute für Textilindustrie eine zusammenfassende und anregende Zentralstelle zur Förderung ihrer wissenschaftlichen Arbeit. Der Sitz des Kuratoriums ist Dresden. Das Kuratorium zählt 44 Mitglieder, die vom Reichswirtschaftsministerium aus den Kreisen der beteiligten Behörden und der Textilindustrie ernannt werden.

<sup>3)</sup> Wird mit 5 ccm n. HCl angesäuert, so sind die Verbesserungswerte für den getrockneten und geglähten Niederschlag verschieden.