

weise als keramisches Produkt zu bezeichnen ist, jedoch in solchem Umfang analoge Verwendungsgebiete hat, daß es zweckmäßig erscheint, es hier kurz zu besprechen und im Anschluß daran die anderen hochfeuerfesten Stoffe. Quarzglas zeichnet sich vor allen anderen benutzten Geräten durch den kleinsten Ausdehnungskoeffizienten aller bekannten Werkstoffe und eine hierdurch unübertroffene Temperaturwechselbeständigkeit aus. Der Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases ist nur ein Zehntel so groß wie derjenige des Porzellans, und seine Zusammensetzung aus reiner erschmolzener Kieselsäure begründet die Verdrängung aller anderen keramischen Produkte für zahlreiche Zwecke, bei denen die Widerstandsfähigkeit gegen heiße konzentrierte Säuren zur Geltung kommt. Die optischen und elektrischen Eigenschaften des Quarzglases sind für den Physiker von größter Bedeutung; ihre Besprechung würde hier zu weit führen.

Andere nur mittelbar keramisch verarbeitete Stoffe sind die hochfeuerfesten Oxyde: *Aluminiumoxyd*, *Magnesiumoxyd* und *Zirkonoxyd*, sowie *Siliciumcarbid* und *Borstickstoff*¹⁾. Alle diese Stoffe haben ihre Einzelvorzüge, die ihre Verwendung für gewisse Spezialzwecke rechtfertigt. Die größte Verbreitung hiervon hat die Verwendung von Tonerde gefunden, die beispielsweise zur Herstellung der Marquartschen Masse für Pyrometerrohre dient, sich auch in Form der Dynamidonsteine für die Auskleidung der Zementdrehöfen bewährt, die aber ziemlich empfindlich gegen plötzliche Temperaturschwankungen ist. Den gleichen Nachteil haben Geräte aus reiner Magnesia, die in Heizrohrform für elektrische Widerstandsöfen, in Ziegelform zur Ausfütterung basischer Konverter für das Thomasverfahren dienen und überall dort zweckmäßig Anwendung finden, wo es auf Indifferenz bei basischen Prozessen kommt.

Zirkonoxyd ist in gleicher Weise gegen Säuren wie gegen Basen widerstandsfähig, hat mit fast 3000°C einen der höchsten Schmelzpunkte, im geschmolzenen Zustand einen Ausdehnungskoeffizienten, der nur etwa so groß wie der des Quarzglases, und elektrisch sehr interessante Isolationseigenschaften. Kein Wunder also, daß eine Verarbeitung nach den verschiedensten Methoden versucht wurde. Über kleine Versuchsstücke sind jedoch alle Erfinder nicht herausgekommen, eine regelrechte Fabrikation beachtenswerten Umfangs hat sich für Zirkongeräte noch nicht entwickelt. Das gleiche gilt für die Verwendung von Siliciumcarbid und Borstickstoff für chemische Geräte.

Zum Schluß möchte ich noch auf die technischen Erfolge aufmerksam machen, die die in den letzten Jahren in immer steigendem Umfang erfolgten Konzentrationsbestrebungen in der keramischen Industrie bewirkten. Nicht nur durch den Austausch der vielen Fabrikationsverfahren, der Rohstoffe usw. wurden wesentliche Fortschritte erzielt, sondern noch mehr durch die sachliche Arbeitsteilung auf Grund höchster Qualitätsforderungen. Z. B. werden jetzt Spezialgeräte hergestellt, zu denen nicht weniger als vier Fabriken eines Konzerns die Einzelteile aus Porzellan, Feinsteinzeug, Magnesia und Steatit liefern, um ein insgesamt unübertroffenes Erzeugnis sicherzustellen.

Da die Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit eine Diskussion hier unmöglich macht, bitte ich Sie, evtl. Anfragen schriftlich an mich zu richten. Ich bin dann zur direkten Beantwortung gerne bereit.

[A. 107.]

Zur Kenntnis der Sulfatlauge.

Von ROBERT SCHWARZ und HELLMUTH MÜLLER-CLEMM.

(Eingeg. 30/5. 1921.)

Obgleich die Literatur über die Herstellung der Sulfatlauge, jener Lösung von Calciumsulfit neben freier schwefliger Säure eine recht umfangreiche ist, vermißt man bei genauerer Betrachtung doch eine rein systematische Untersuchung über den Reaktionsmechanismus und den Gleichgewichtszustand der die Sulfatlauge bildenden Komponenten. Wenn eine derartige Studie sich auch nicht unter den der Technik völlig analogen Bedingungen vollzieht, so wird doch — wie die Untersuchungen auf manchem Gebiete der Technik gelehrt haben — die solcherart gewonnene Erkenntnis dem technischen Verfahren manchen Fingerzeig für eine Verbesserung geben können oder doch zum mindesten klären, wodurch eigentlich die Güte und Wirkungsweise einer althergebrachten, empirisch erworbenen Arbeitsweise bedingt ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die in der vorliegenden Abhandlung beschriebene Studie über Sulfatlauge unternommen. Es galt hierbei zunächst festzustellen: Das Gleichgewicht zwischen schwefliger Säure und Calciumsulfit in einem als Bodenkörper Calciumsulfit enthaltenden Systeme, in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der freien schwefligen Säure.

Wie schon angedeutet, liegt über dieses Thema keine besondere Literatur vor. Alle in Frage kommenden Arbeiten, z. B. auch die

Schrift von Remmler¹⁾, befassen sich stets vom rein technischen Standpunkte mit dieser Frage. Auf Arbeiten, die sich auf analytische Methoden beziehen, wird, soweit nötig, weiter unten eingegangen werden.

Eine Richtlinie für die bei unseren Versuchen einzuhaltenden Bedingungen war durch die Zusammensetzung der technisch verwerteten Sulfatlauge gegeben. Die Turmlauge soll nach Remmler²⁾ etwa folgende Zusammensetzung haben:

3—3,4% gesamte SO_2 ,
1,8—2,0% freie SO_2 ,
1,2—1,4% gebundene SO_2 .

Da die Turmlauge vor ihrer Verwendung als Kochlauge noch eine Verstärkung erfährt, gingen wir von einem etwas höherem Gehalt an freier schwefliger Säure aus. Dieser betrug bei allen Versuchsreihen als Anfangswert 4,5 Volumprozent SO_2 .

Apparatur und Arbeitsweise.

Nach verschiedenen Vorversuchen wurde für die Hauptuntersuchung der in Fig. 1 wiedergegebene Apparat zusammengestellt.

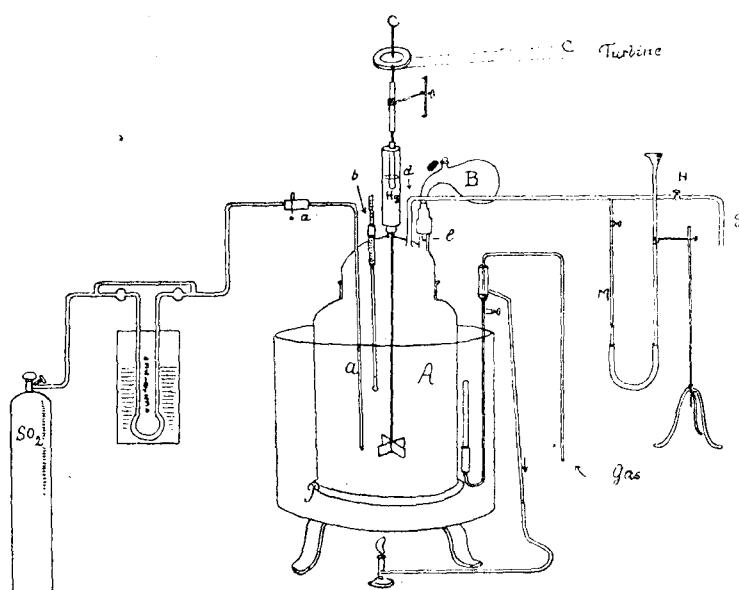


Fig. 1.

Er besteht aus einem 1500 ccm fassenden Glasgefäß A, das mit einer eingeschliffenen Kappe versehen ist. Durch diese sind 5 Rohre geführt, ein bis fast auf den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr a, ein für die Einführung des Thermometers dienendes Rohr b, c für den Rührer mit Quecksilberverschluß, d als Ableitungsrohr, das gleichzeitig mit einem Quecksilbermanometer M verbunden ist, und der Stutzen e, an den zur Einbringung des Calciumsulfits die Flasche B gasdicht aufgezettet wird. Zwischen das Rohr a und die Gasbombe mit SO_2 ist ein Strömungsmesser nach E. H. Riesenfeld³⁾ geschaltet, um die Menge des zur Absorption zu bringenden SO_2 verfolgen zu können und somit eine allzu häufige Entnahme zu Probe-Titrationen zu vermeiden.

Das Gefäß A steht in einem Thermostaten auf einer Asbestplatte P, die einer Überhitzung des Gefäßbodens vorbeugen soll.

Bei den Versuchen wurde in folgender Weise vorgegangen:

In das Gefäß A werden 1060 ccm Wasser gefüllt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Darauf wird aus der Bombe in bestimmter Strömungsgeschwindigkeit SO_2 so lange eingeleitet, bis eine ungefähre Konzentration von 4,5% erreicht ist. Zur genauen Ermittlung des Gehaltes wird nun eine Probe von 20 ccm in der Weise entnommen, daß eine Pipette bei a angesetzt und nach dem Öffnen des Hahnes H bei g Luft eingeblassen wird. Diese so entnommenen 20 ccm werden in einem auf die Versuchstemperatur im Thermostaten vorwärmenen Meßkolben auf 100 ccm mit Wasser der gleichen Temperatur aufgefüllt. Mit dieser verdünnten Lösung wird in 5 ccm Jodlösung (n/5) titriert. Wenn nötig, wird jetzt die ursprüngliche Lösung weiter verstärkt oder verdünnt. Nach genauer Einstellung wird ihr Volumen auf 1000 ccm gebracht. Die Schwierigkeit in der Einstellung erklärt sich daraus, daß die schweflige Säure nicht dem Henry Daltonischen Gesetz folgt.

Jetzt werden 70 g reines CaSO_3 (E. Merck) aus der Flasche B durch den Stutzen e eingebracht, ein Vorgang, der je nach der Temperatur bis zu 36 Stunden in Anspruch nimmt. Um diese Operation gasdicht zu vollziehen, wurde eine Phiole (vgl. Fig. 1) mit dem Stutzen e durch einen kurzen Druckschlauch verbunden, der oben und unten

¹⁾ Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, Bd. 8, „Herstellung der Sulfatlauge“.

²⁾ I. c. S. 46.

³⁾ Chem. Ztg. 1918, Nr. 125/26.

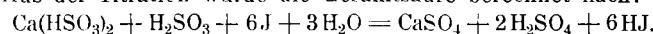
	Schmelzpunkt	Verwendungsgrenze
Al_2O_3	2050° C	
MgO	2800° C	(1800° C)
ZrO	2950° C	
SiO_2	2500° C	(2000° C)
BN	über 3000° C.	

mit Draht verschlossen wurde. Das Einschütten des Salzes entbindet jeweils eine beträchtliche Menge von SO_2 , wie aus der Drucksteigerung am Manometer zu erkennen ist. Hat sich der Überdruck wieder ausgeglichen, wird eine weitere Menge von 2 bis 3 g eingetragen.

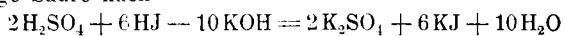
Bei höheren Temperaturen und bei höheren Konzentrationen der schwefligen Säure beansprucht das Einfüllen sehr viel Zeit, weil dabei die Entbindung an SO_2 ganz erheblich zunimmt.

Wenn die Gesamtmenge des Calciumsulfits eingetragen ist, wird die Flüssigkeit einige Zeit mit dem Rührer langsam durchgerührt und darauf bis zum völligen Absitzen des Bodenkörpers stehengelassen, wozu 12 Stunden notwendig sind. Nunmehr werden in der schon beschriebenen Weise 20 ccm Lösung zur Analyse entnommen und wie schon erwähnt, mit Wasser von gleicher Temperatur auf 100 ccm verdünnt und hiermit 5 ccm Jodlösung (n/1) titriert. Diese Lösung wurde in ein Erlenmeyerkölbchen mit Gummistopfen gebracht, durch dessen Durchbohrung die Verlängerung des Bürettehahnes ging, so daß bei der Titration ein luftdichter Abschluß bestand. Die Jodlösung wurde mit einer Natriumthiosulfatlösung bestimmt, die mit einer n/10-Kaliumbichromatlösung eingestellt war.

Aus der Titration wurde die Gesamtsäure berechnet nach:



Die restierende Lösung von Schwefelsäure und Jodwasserstoff-säure wird nunmehr mit NaOH (n/5) titriert, woraus sich die freie schweflige Säure nach



ergibt. 1000 ccm Normallösung zeigen demnach $\frac{\text{SO}_2}{10}$ an. Die an Calcium in Form von Bisulfit gebundene Säure ergibt sich durch Subtraktion der freien Säure von der Gesamtsäure.

Diese von Höhn angegebene Bestimmungsmethode hat sich als die brauchbarste für die Untersuchungen des vorliegenden Systems bewährt. Eine eingehende Diskussion derselben findet sich bei Klason⁴⁾.

Beispiel:

Versuchstemperatur 24,0°, Anfangskonzentrationen der schwefligen Säure = 4,45% SO_2 · 60 g Calciumsulfit eingetragen in zwei Arbeitstagen. Probeentnahme nach 16 Stunden.

Analysen:

1. 10,07 ccm (verd.) Lösung umgesetzt mit 5 ccm Jodlsg. (n = 0,8196).
2. Die mit Jod titrierte Lösung verbraucht zur Neutralisation bei Verwendung von Methylorange 17,55 ccm NaOH (n = 0,385).

Daraus ergibt sich:

Gesamtsäure . . . 6,48%
Freie Säure . . . 2,14%
Geb. Säure . . . 4,34%

Zur Kontrolle der so errechneten gebundenen Säure wurde das in Lösung befindliche Calcium auf folgende Weise bestimmt:

20 ccm der ursprünglichen Lösung wurden mit 2 g Oxalsäure versetzt und das Calcium nach Zusatz von 30 ccm Ammoniak als Oxalat gefällt. Der Niederschlag wurde nach 5stündigem Stehen filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die freie Oxalsäure mit Kaliumpermanganat (n/10) in der Wärme titriert. Der so ermittelte Gehalt an Calcium entsprach auf Calcium-bisulfit umgerechnet, etwa 1% mehr gebundener Säure, als durch die eben erwähnten Titrationswerte festgestellt worden war. Diese Differenz erklärt sich ungezwungen durch die Annahme, daß neben dem Bisulfit auch noch eine gewisse Menge von Calciumsulfat in der Lösung vorhanden ist, die ja durch die Titration mit Jod und Natronlauge nicht erfaßt wird. Es wurde daher zur Bestimmung des Sulfats eine Probe der Lösung unter Ausschluß der Luft im Kohlensäurestrom mit Salzsäure angesäuert, zur Verjagung der schwefligen Säure gekocht und das Sulfat heiß mit Chlorbarium gefällt. Die so ermittelte Menge an SO_4 betrug bei einem Versuch bei 24° Versuchstemperatur 0,12%, entsprechend 0,05% Ca, welches nicht als Bisulfit, sondern als Sulfat vorlag. Zieht man nun das als Sulfat gebundene Calcium von der als Gesamtmenge ermittelten Calciummenge ab, so bleibt das als Bisulfit gebundene Calcium übrig. Die daraus errechnete Menge an gebundener Säure differiert mit der aus den Titrationen mit Jod und Natronlauge bestimmten Mengen um 0,8%.

Es zeigen diese Versuche, daß auch bei Ausschluß von Luft im Reaktionsgefäß doch stets eine kleine Menge von Sulfat durch Oxydation gebildet wird. Wahrscheinlich stammt der dazu erforderliche Sauerstoff teils aus dem Wasser, teils aus der Bombe mit schwefliger Säure.

Die Tatsache, daß bei der jodometrischen und alkalimetrischen Bestimmung weniger gebundene Säure gefunden wird, als sich aus der Calciummenge ergibt, die nach Abzug des an SO_4 gebundenen Calciums übrig bleibt, deutet darauf hin, daß außer dem Sulfat noch eine geringe Menge einer jodometrisch nicht zerlegbaren Calciumverbindung vorhanden sein muß. Die naheliegende Vermutung, es handle sich hier um Polythionate, konnte experimentell nicht bestätigt werden.

⁴⁾ Klason, Der Papierfabrikant, XVI, Heft 51 [1918], S. 883.

Zunächst wurde eine qualitative Prüfung auf Tri-Tetra- und Pentathionat nach den von Debus⁵⁾, Keßler⁶⁾ und Hertlein⁷⁾ angegebenen Methoden mit Mercuronitrat, Kupfersulfat und Silbernitrat ausgeführt, jedoch ohne positiven Erfolg. Sodann wurden auch noch quantitative Versuche unternommen. Es wurde eine Sulfatbestimmung der Lösung nach der Titration mit Jod und darauffolgender Oxydation derselbe mit alkalischem Wasserstoffsulfoxid gemacht, daß die Thionate zu Sulfat oxydieren müßte. Da jedoch der Gehalt an SO_4 in den nur mit Jod oxydierten Vergleichslösungen derselbe war, wie in den weiterhin noch mit H_2O_2 oxydierten Lösungen, so ergab sich, daß Polythionate in nachweisbarer Menge nicht vorhanden sein konnten.

Analysenbeispiele:

- I. Bei der Versuchstemperatur 30° wurden in 10 ccm Jodlösung 10,4 ccm Lauge titriert, diese Lösung mit 36 ccm NaOH neutralisiert und 10 ccm NaOH im Überschuß dazu gegeben. 20 Min. gekocht, mit HCl angesäuert und heiß mit 20 ccm Bariumchloridlösung gefällt.

Gefundene Menge BaSO_4 = 1,0561 g.

- II. Wie I, nur außer den 10 ccm NaOH noch 30 ccm H_2O_2 (3%) dazu, 20 Min. gekocht und wie oben das SO_4 gefällt.

Gefundene Menge BaSO_4 = 1,0572 g.

Die Daten der nach der oben angegebenen Methode durchgeführten Versuchsreihe sind in Tabelle I wiedergegeben und in Figur 2 graphisch dargestellt.

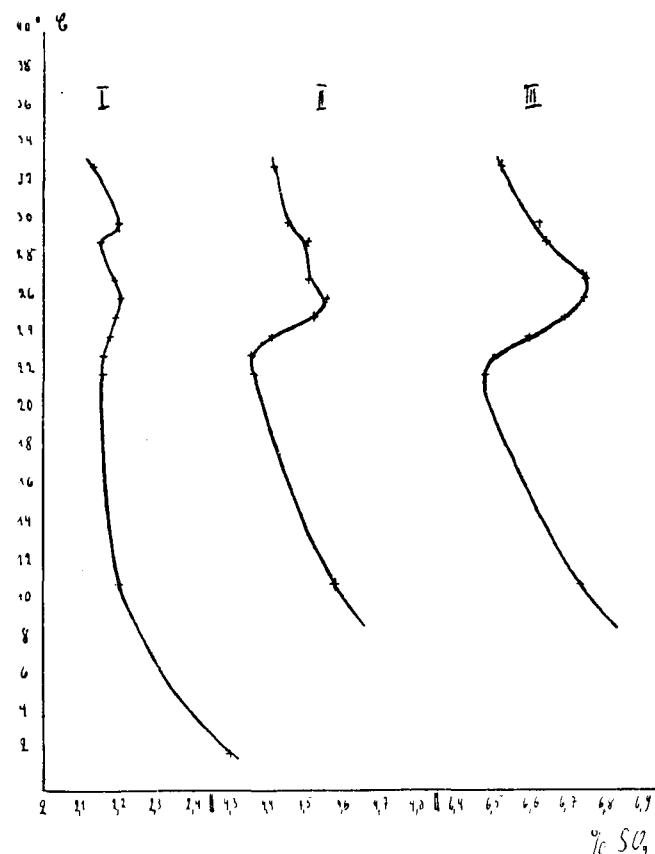


Fig. 2.

Tabelle I

° C	Gesamte SO_2	Gebundene SO_2	Freie SO_2	Gebundene SO_2 Freie
2	7,90	5,4	2,5	2,1
11	6,75	4,56	2,19	2,06
20	—	—	—	—
22	6,47	4,33	2,14	2,01
23	6,48	4,34	2,14	2,03
24	6,58	4,40	2,18	2,08
25	6,70	4,51	2,19	2,06
26	6,75	4,55	2,20	2,06
27	6,69	4,50	2,19	2,06
29	6,65	4,50	2,15	2,09
30	6,65	4,44	2,21	2,01
33	6,53	4,42	2,11	2,09

⁵⁾ Debus, Ann. 244, 76 (1888).

⁶⁾ Keßler, Pogg. 74, 149 (1848).

⁷⁾ Hertlein, Z. phys. Ch. 1, 289 (1896).

Aus ihnen ergibt sich, daß dem Calciumbisulfit in Lösung stets eine bestimmte, von der Temperatur abhängige Menge SO_2 zugesellt ist, die mit dem noch als Bodenkörper vorhandenen Calciumsulfit nicht in Reaktion treten vermag, also auch nicht den Charakter einer freien schwefligen Säure besitzt. Diese Verhältnisse stehen in enger Beziehung zu denen bei der Löslichkeit des Calciumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser, die insbesondere durch eine Untersuchung von F.P.Treadwell und M. Reuter⁸⁾ geklärt wurden. Aus ihren Versuchen geht hervor, daß die Menge des gelösten Bikarbonates eine Funktion der in Wasser gelösten „freien“ Kohlensäure ist, ferner aber auch, daß das Calciumbikarbonat (im Gegensatz zu Magnesiumbikarbonat) als solches in wässriger Lösung in sehr kleinen Mengen beständig ist.

Unsere Versuche ergeben weiter, daß bei immer gleichbleibender Anfangskonzentration, dem jeweiligen äußeren Atmosphärendruck, bei niedrigen Temperaturen proportional am meisten Calciumbisulfit gebildet wird, dann fällt die gelöste Calciumbisulfitmengen zuerst etwas, wird aber ungefähr bei 20° wieder größer, bis sie bei $26-27^\circ$ ihren Höhpunkt erreicht, um nun wieder langsam zu fallen. Die bei 26° erreichte Menge entspricht aber noch nicht der bei niedrigeren Temperaturen, sondern kommt ungefähr den Werten bei 11° gleich.

Diese Beobachtung entspricht den in der Technik gemachten Erfahrungen, nach denen bei $26-28^\circ$ die Turmlaugen den höchsten Gehalt an gebundener Säure haben.

Es erschien uns wichtig, die Beziehung zwischen der sogenannten freien Säure und dem ursprünglichen Gehalt an SO_2 der Ausgangslösung zu verfolgen, insbesondere die Frage zu klären, ob die bei einer bestimmten Temperatur als dem Gleichgewicht entsprechende SO_2 bei eben dieser Temperatur stets „frei“ bleiben muß, oder bei einer niedrigeren liegenden Anfangskonzentration noch in Aktion treten kann, ob, mit anderen Worten, das Verhältnis zwischen Calciumbisulfit und freier Säure stets konstant, also unabhängig von der Anfangskonzentration an SO_2 ist. Dies ist wie die nachfolgenden Versuche zeigen, der Fall.

Bei einer Anfangskonzentration von $4,5\%$ SO_2 und der Temperatur 26° wurde früher der Gehalt der Lösung an freier Säure zu $2,2\%$ gefunden. Entsprechend wurde nun eine Anfangskonzentration von 2% gewählt und bei derselben Temperatur nach Eintragung der gleichen Menge Calciumsulfit das Gleichgewicht ermittelt. Es ergab sich, daß wieder ein Teil der schwefligen Säure „frei“ blieb, und zwar $0,99\%$. Ein weiterer Versuch mit einer Anfangskonzentration von $6,4\%$ SO_2 ergab $2,8\%$ freie Säure.

Berechnet man bei jedem Versuch den Quotienten aus gebundener und freier Säure, so ergibt sich, daß dieser fast konstant ist, nämlich $2,0-2,1\%$ beträgt, und daß, wie Fig. 3 zeigt, die freie Säure eine annähernd lineare Funktion des SO_2 -Gehaltes der Anfangslösung darstellt.

Ein weiterer Versuch, der bei einer Anfangskonzentration von 9% Gehalt gemacht wurde, um die Verhältnisse bei noch höherem SO_2 -Gehalt zu verfolgen, verlief unter folgenden Erscheinungen: Die bei 18° als 9% ige schweflige Säure dargestellte Lösung wurde im Thermostaten auf 29° gebracht. Es setzte sofort eine starke Gasentwicklung ein, die am Manometer einen Überdruck von $80-90$ mm hervorrief. Als in der Flüssigkeit keine Gasblasen mehr aufstiegen, wurde der Hahn H geöffnet, um den Überdruck auszugleichen; sobald die Flüssigkeit unter Atmosphärendruck gelangt war, trat ein abermaliges lebhaftes Entweichen von schwefliger Säure ein. Nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hatte, wurde die Konzentration in der schwefligen Säure durch Analyse zu $7,56\%$ ermittelt. Dies ist also der für 26° geltende Höchstgehalt einer schwefligen Säure. Bei dem Einfüllen des Calciumsulfits in diese gesättigte Lösung, erzeugte schon die geringste Menge des Salzes eine starke Abgabe von SO_2 . Die Lösung des Calciumsulfits ging sehr langsam vor sich. Solange die Lösung unter stärkerem Druck stand, blieb das Calciumsulfit ungelöst auf dem Boden liegen, um in dem Augenblick, wo durch Öffnen des Hahns H der Überdruck ausgeglichen wurde, sogleich in Lösung zu gehen. Nachdem die üblichen 70 g eingefüllt und das Gleichgewicht erreicht war, ergab die Analyse folgenden Gehalt: $9,0$ gesamte SO_2 , $6,6$ gebundene SO_2 und $2,4$ freie SO_2 , Quotient $2,7$. Daraus folgt, daß infolge des Entweichens eines Teiles der schwefligen Säure das Verhältnis gebundene zu freie Säure sich zugunsten der ersteren verschiebt. Der Prozentgehalt der freien schwefligen Säure bei diesem Versuch fällt also, wie aus der Fig. 3 hervorgeht, gegenüber den anderen Werten zu niedrig aus. Wenig Einfluß übt dieser Verlust auf die Resultate bei der gebundenen Säure aus, denn hier fügt sich der Wert $6,6$ gut in den Verlauf der Kurve ein.

Im Anschluß an die Untersuchung erschien weiterhin die Frage von Wichtigkeit, welchen Einfluß eine weitere Anreicherung der fertigen „Lauge“ an freier schwefliger Säure haben würde, und zwar in Laugen, die noch einen reichlichen Satz von Bodenkörpern haben.

Wir gingen von einem System aus, das bei 24° in der üblichen Weise in das Gleichgewicht mit Calciumsulfit bei einer Anfangskonzentration von $4,45\%$ gebracht wurde. Das Resultat war, entsprechend dem früheren Parallelversuche:

6,49 gesamte SO_2 ,
2,14 freie SO_2 ,
4,35 gebundene SO_2 ,
Quotient = 2,03.

In diese Lösung, die noch mit reichlich Bodenkörpern in Berührung stand, wurde nun bei gleicher Temperatur schweflige Säure in langsamem Strome eingeleitet, bis nach Ablauf von 15 Min. am Manometer ein Überdruck von 70 mm Hg abgelesen wurde. Darauf wurde der Gasstrom unterbrochen und der Rückgang des Druckes, d. h. die Absorption der gasförmigen SO_2 abgewartet, wozu etwa $20-30$ Min.

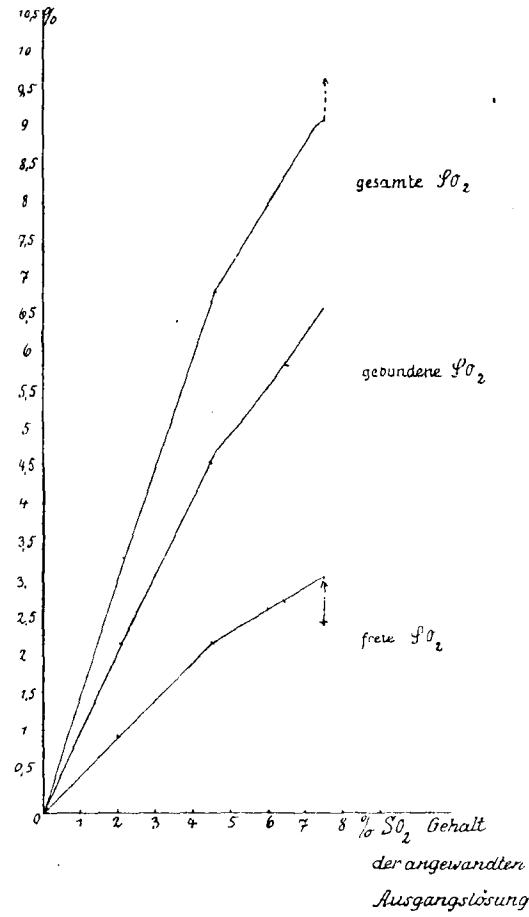


Fig. 3.

erforderlich waren. Das Einleiten unter demselben Überdrucke wurde dann noch mehrmals wiederholt und jedesmal nach Einstellung des Gleichgewichtes der Gehalt der Lösung durch Titration ermittelt. Als die Gesamtsäure so allmählich auf $10,74\%$ gestiegen war, konnte bei weiterem Einleiten keine Absorption von freier Säure mehr erreicht werden, das Manometer behielt seinen Überdruck und der durch Titration ermittelte Gehalt blieb konstant.

Die Zusammensetzung der „Lauge“ war:

10,74% gesamte SO_2 ,
3,88% freie SO_2 ,
6,86% gebundene SO_2 ,
Quotient = 1,78.

Die Zwischenwerte ergeben sich aus Tabelle II.

Tabelle II.
Temperatur: 24° .

Gesamte SO_2	Freie SO_2	Gebundene SO_2	Quotient
6,49	2,14	4,35	2,03
7,24	2,44	4,80	1,97
7,96	2,79	5,17	1,84
10,23	3,66	6,56	1,70
10,74	3,88	6,86	1,78

Nach 30 Stunden Stehenlassen bei offenem Hahn H nach dem Dekantieren:

9,71 3,51 6,20 1,78

Nach weiteren 12 Stunden:

9,35 3,38 5,97 1,78

Aus ihr ist weiter zu ersehen, daß der Quotient gebundene : freie Säure, der zuerst 2,03 betrug, allmählich bis auf 1,78 fällt; mit anderen Worten wird also durch das Einleiten von schwefliger Säure unter Druck die Menge der gebundenen Säure nicht in gleichem Maße erhöht wie die der freien Säure. Die erstere wächst von 4,35 bis 6,86, die freie von 2,14 bis 3,88%.

Es läßt sich demnach durch dieses Verfahren die Lauge nicht unerheblich an Calciumbisulfit und freier schwefliger Säure anreichern. Jedoch befindet sich eine derartige Lösung, wie die nachfolgenden Versuche lehren, im Zustand der Übersättigung. Wurde nämlich die Lauge vom Bodenkörper Calciumbisulfit abdekantiert (in ein Gefäß von gleicher Temperatur), und dicht verschlossen bei konstanter Temperatur sich selbst überlassen, so entwickelte sich nach und nach ein Überdruck bis zu 40 mm. Dieser wurde schließlich durch Öffnen des Hahnes H ausgeglichen, und jetzt die Lösung unter Atmosphärendruck bei offenem Hahn 30 Stunden stehengelassen. Die Titration ergab, daß die Gesamtsäure auf 9,72% gesunken, also um 1,01% vermindert war. Dieser Verlust setzt sich zusammen aus 0,66% gebundener und 0,35% freier Säure. Das Verhältnis ist gleich 1,78, also dasselbe, wie es sich nach Einleiten der schwefligen Säure unter Druck ergeben hatte, nicht gleich 2,03 der Zahl, die den Gleichgewichtsverhältnissen bei normalem Druck entspricht, und die man auch hier wieder hätte erwarten können. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß während des Verlustes der Lösung an freier Säure, wobei ja, wie betont, auch die gebundene Säure abnimmt, aus der Lösung Calciumsulfit als Bodenkörper wieder ausgeschieden wird. Bei weiterem zwölftägigen Stehen nahm die gesamte Säure abermals ein wenig, um 0,36% ab, jedoch blieb auch hier weiter der Quotient 1,78.

Der eben dargestellte Versuch wurde entsprechend auch noch bei 29° und 33° ausgeführt, um eine mögliche Abhängigkeit der gefundenen Verhältnisse von der Temperatur zu erfassen.

Die beobachteten Zahlen sind aus den Tabellen IIIa und b ersichtlich:

Tabelle IIIa.
Temperatur: 29°.

Gesamte SO ₂	Freie SO ₂	Gebundene SO ₂	Quotient
6,32	2,10	4,22	2,0
10,32	3,56	6,76	1,89
Nach 24 Stunden:			
9,65	3,30	6,35	1,92
Nach 48 Stunden:			
8,25	2,73	5,52	2,02

Tabelle III b.
Temperatur: 33°.

Gesamte SO ₂	Freie SO ₂	Gebundene SO ₂	Quotient
6,53	2,11	4,42	2,10
8,30	2,78	5,52	1,91
9,25	3,12	6,12	1,89
9,90	3,41	6,49	1,90

Der Höhepunkt der Aufnahmefähigkeit war bei diesem Versuch noch nicht erreicht, doch genügte es uns, den Quotienten 1,90 gegen 2,10 am Anfang erreicht zu haben. Nun wurde wieder abdekantiert, und die Lauge bei konstanter Temperatur mit offenem Hahn sich selber überlassen. In den nächsten 48 Stunden änderte sich die Lauge folgendermaßen:

Gesamte SO ₂	Freie SO ₂	Gebundene SO ₂	Quotient
8,2	2,7	5,5	2,04
Nach weiteren 12 Stunden:			
7,9	2,55	5,34	2,09

Diesmal hatte die Lauge fast dieselbe Zusammensetzung wie am Anfang des Einleitens, nur mit einer um 1,37% höheren Konzentration der Gesamtsäure, wovon 0,44% auf die freie und 0,93% auf die gebundene SO₂ fallen. Diese Beobachtungen erlauben folgenden Schluß zu ziehen:

Sättigt man eine bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht befindliche Lauge mit schwefliger Säure, so erhält man sowohl eine Anreicherung an gebundener wie an freier Säure. Das Verhältnis dieser beiden Komponenten verschiebt sich mit sinkender Temperatur zugunsten der freien Säure.

Zusammenfassung.

1. Es wurde, um die Verhältnisse bei der Bildung der Sulfitlauge zu klären, das Gleichgewicht zwischen schwefliger Säure und Calciumbisulfit in einem als Bodenkörper Calciumsulfit enthaltenden Systeme in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration der freien schwefligen Säure festgestellt.
2. Es ergab sich, daß in diesem Systeme bei jeder Temperatur und unabhängig von der Konzentration der ursprünglichen schwefligen Lösung der Quotient gebundene durch freie Säure konstant ist und 2 beträgt.

3. Die Menge des gebildeten Bisulfits und der freien schwefligen Säure wächst mit fallender Temperatur. Hierbei tritt jedoch eine Anomalie insofern ein, als in dem Bereich zwischen 30 und 22° Schwankungen auftreten, die zu einer unverhältnismäßig großen Steigerung des Gesamtgehaltes führt, welche bei 26° ihren Höhepunkt erreicht. Bei dieser Temperatur liegt das Maximum der Löslichkeit des Calciumsulfits für den angegebenen Bereich.
4. Bis zu einem Gehalt der anfänglichen schwefligen Säurelösung von 6,5% ist der Quotient gebundene durch freie Säure unabhängig von der Anfangskonzentration. Die Verfolgung dieser Gesetzmäßigkeit bei noch höheren Konzentrationen versagte infolge experimenteller Schwierigkeiten.
5. Sättigt man eine bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht befindliche Lauge mit schwefliger Säure, so erhält man sowohl eine Anreicherung an gebundener wie an freier Säure. Das Verhältnis dieser beiden Komponenten verschiebt sich mit sinkender Temperatur zugunsten der freien Säure.

Freiburg i. B., Chemisches Institut, 27. Mai 1921. [A. 110.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrung: Generaldirektor der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Geh. Rat Prof. Dr. C. Duisberg, wurde der Ehrendoktor der Landwirtschaft der landwirtschaftl. Hochschule Berlin verliehen. C. Koettgen, dem stellvertretenden Vorsitzenden des Vorstandes der Siemens-Schuckert-Werke, wurde von der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung elektrischer Antriebe die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verliehen.

Prof. Dr. phil. et med. Max von Laue von der Universität Berlin wurde der an der Hamburgischen Universität neuerrichtete Lehrstuhl für theoretische Physik angeboten. Prof. von Laue erhielt 1915 den Nobelpreis für Physik.

Dr. Fr. B. Power erhielt wegen seiner Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie eine goldene Medaille von H. S. Wellcome, dem Gründer der Wellcome Chemical Research Laboratories, Washington, D. C.

Es wurden berufen: Geheimrat E. Abderhalden, der hervorragende Physiologe, an die Universität Basel, wo der verstorbene Professor für physiologische Chemie, Gustav v. Bunge, wirkte. Der dortige Lehrstuhl soll für Abderhalden erweitert werden und künftig hin das gesamte Gebiet der Physiologie umfassen; Allen E. Stearn, a. o. Prof. der Chemie an der Universität West-Virginia, Morgantown, W. Va., in gleicher Eigenschaft für das Fach der Elektro- u. physikalischen Chemie an der Universität Missouri, Columbia, Mo; Prof. Dr. Wasicky an die Universität in Belgrad zur Übernahme des Ordinariates für Pharmakologie u. Pharmakognosie.

Gestorben ist: Ing.-Chemiker A. Nydrle, o. Prof. der tschechischen Techn. Hochschule in Prag.

Verein deutscher Chemiker.

II. Nachtrag zu dem Bericht über die Hauptversammlung

Vgl. S. 209—230 u. 255—257.

Berichtigung:

Im Bericht über die Hauptversammlung, Fachgr. f. organ. Chemie (S. 227) muß es statt: „Vortrag Dr. A. Jonas, Breslau“ heißen: Privatdozent Dr. K. G. Jonas, Breslau: „Zur Kenntnis der Lignin- und Huminsubstanzen“. — Der Vortrag wird demnächst im Wortlaut in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Fachgruppe f. Brennstoff- u. Mineralölchemie:

An den Vortrag von Prof. Dr. Fr. Fischer, Mülheim/Ruhr: „Die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle“ (vgl. S. 217) schloß sich eine Diskussion an. Wir bringen in folgendem ein Referat über die Diskussionsrede von Dr. Helmut W. Klever zum Abdruck:

Er weist auf die große Bedeutung der neuen Experimente des Herrn Vortragenden für die Bitumenforschung hin, er kann sich jedoch mit seinen Schlüffolgerungen nicht einverstanden erklären und führt hierzu folgendes aus:

Man kann aus den chemischen Eigenschaften des bitumiinierten fossilen Materials nicht ohne weiteres einen sicheren Schluß auf die Natur des ursprünglichen Bitumensubstrates in seiner ehemals rezenten Form tun, insbesondere dann nicht, wenn so gewaltsame Reaktionsmittel zur Anwendung kommen, wie sie der Herr Vortragende zum vergleichenden Abbau von Stein- und Braunkohle, Torf usw. benutzt hat. Auch das Fehlen der Furanreaktion bei den Abbauprodukten der Steinkohle ist nicht beweisend für das Nichtmehrvorhandensein von Celluloseresten darin. Denn die vergleichenden Versuche des