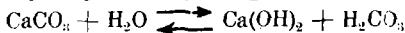


worin K den konstanten Einfluß der festen Phasen zum Ausdruck bringt. Die Ca-Ionenkonzentration ist

$$[Ca] = \frac{K_1}{[SO_4]} \text{ und } [Ca] = \frac{K_2}{[CO_3]}$$

$$\text{Demnach } \frac{[SO_4]}{[CO_3]} = \frac{K_1}{K_2} = K.$$

Es herrscht Gleichgewicht, wenn zwischen den SO_4^{2-} - und CO_3^{2-} -Ionenkonzentrationen ein konstantes Verhältnis eingetreten ist. K kann man aus den bekannten Löslichkeiten berechnen. In der Lösung sind aber nicht ausschließlich freie CO_3^{2-} - und SO_4^{2-} -Ionen vorhanden, sondern daneben finden sich auch noch undissozierte $CaCO_3$ - und $CaSO_4$ -Moleküle. Diese stehen jedesmal bei bestimmten Temperaturen im Gleichgewichtsverhältnis zu den freien Ionen. Der Dissoziationsgrad für $CaSO_4$ -Ionen sei α , für $CaCO_3$ β , dann kommen auf 1 Mol gelöstes $CaSO_4$ ($1-\alpha$) Mol undissozierte Bestandteile und α Mol von jeder Ionenart, auf 1 Mol $CaCO_3$ ($1-\beta$) Mol undissozierte Bestandteile und β Mol jeder Ionenart. Für $CaCO_3$ ist die Dissoziation so gut wie vollständig. Die hydrolytische Spaltung



kann unberücksichtigt bleiben, da es sich nicht um Lösungen in reinem Wasser handelt.

Bezeichnet man die molekulare Löslichkeit für $CaSO_4$ mit Lm_1 , so ist die Konzentration der Ca-Ionen $[Ca] = Lm_1 \cdot \alpha$ und der SO_4^{2-} -Ionen $[SO_4] = Lm_1 \cdot \alpha^2$, das Löslichkeitsprodukt also

$$Lp_1 = [Ca] [SO_4] = Lm_1 \cdot \alpha^2 \cdot \alpha^2.$$

Für $CaCO_3$ ergibt sich auf gleiche Weise

$$Lp_2 = [Ca] [CO_3] = Lm_2 \cdot \alpha^2.$$

Die Konstante K wird also

$$K = \frac{Lp_1}{Lp_2} = \frac{Lm_1 \cdot \alpha^2 \cdot \alpha^2}{Lm_2 \cdot \alpha^2}.$$

Zur Errechnung der Gleichung setzen wir ein:

Löslichkeit des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ bei 18°	$= 2,016$
molekulare Löslichkeit	$= 2,016$
Dissoziationsgrad bei 18°	$= 136$
Löslichkeit des $CaCO_3$ bei 18°	$= 0,60$
molekulare Löslichkeit	$= 0,0128$
	$= 0,0128$
	$= 100$

Wir erhalten dann:

$$K_{18^\circ} = \frac{(0,60 \cdot 2,016)^2}{(0,0128)^2} = \frac{136}{100} = 0,482 \cdot 10^4.$$

Hieraus läßt sich theoretisch die Ausbeute berechnen. Bezeichnen wir beim Gleichgewichtszustand die SO_4^{2-} -Ionenkonzentration mit x (Mol SO_4^{2-} im Liter), die molekulare CO_3^{2-} -Ionenkonzentration mit y, die Normalität $(NH_4)_2CO_3$ der Ausgangslösung mit a, so ergibt sich:

$$\frac{x}{y} = K \quad x + y = a.$$

Für die Umsetzung in einer $\frac{n}{4}$ Ammoncarbonatlösung wird dann

$$\begin{aligned} x &= 4820 \quad x + y = \frac{0,25}{2} \\ y &= 0,125 - x \quad \frac{x}{0,125 - x} = 4820 \\ x &= 4820(0,125 - x) \\ 4821x &= 4820 \cdot 0,125 - 602,5 \\ x &= \frac{602,5}{4821} = 0,12497 \text{ Mol } SO_4^{2-} \text{ im Liter.} \end{aligned}$$

0,12497 Mol SO_4^{2-} sind äquivalent $0,12497 \cdot 36 \text{ g } NH_4 = 4,4989 \text{ g}$. Die $\frac{n}{4}$ Lösung enthält $\frac{18}{4} = 4,5 \text{ g } NH_4$ im Liter. Die Ausbeute errechnet sich also theoretisch zu:

$$\frac{4,4989 \cdot 100}{4,5} = 99,97\%$$

Berechnet man in dieser Weise auch für andere Konzentrationen den prozentischen Umsatz, so ergeben sich folgende Zahlen:

$$\begin{array}{cccccc} \frac{1}{4} n & \frac{1}{2} n & \frac{1}{3} n & \frac{2}{3} n & \frac{4}{3} n \\ 99,975\% & 99,976\% & 99,977\% & 99,979\% & 99,980\% \end{array}$$

Die Umsetzung ist also schon in sehr verdünnten Lösungen fast quantitativ. Mit der Konzentration der Ammoncarbonatlösung steigt die Ausbeute an Ammonsulfat an.

Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht läßt sich auch berechnen, das Temperaturgebiet, für welches diese Berechnung aber in Frage kommen könnte, ist dadurch begrenzt, daß Ammoncarbonat schon bei einer Temperatur von $58^\circ C$ in seine Komponenten H_2O , CO_2 und NH_4 zerfällt, wodurch die normalen Bedingungen der Reaktion gestört werden. Da die Löslichkeit des Gipses nach

Hulett und Allen bei $37-38^\circ$ ein Maximum aufweist, so ist vorauszusehen, daß auch die Ausbeuten in der Gegend dieser Temperatur ein Maximum erreichen werden.

Die sonstige Beeinflussung der Konstanten durch die Temperatur läßt sich an der Hand von van't Hoff's Reaktionsisochore feststellen:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Q ist die Wärmetönung bei der absoluten Temperatur T, R die Gaskonstante. Durch Umformung erhält man:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$$

oder

$$\frac{\ln K_1}{K_2} = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

und nach Einsetzen der Briggsschen Logarithmen

$$2,303 \lg \frac{K_1}{K_2} = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Die Lösungswärme des $CaCO_3$ ist bei dessen geringer Löslichkeit kaum messbar und zu vernachlässigen. Die Lösungswärme des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ist nach de Forcand -690 cal , worin die Dissoziations- und Verdünnungswärme einbegrieffen ist.

Für die Errechnung von K₂ bei 35° setzen wir ein:

$$T_1 = 18 + 273 = 291^\circ$$

$$T_2 = 35 + 273 = 308^\circ$$

$$K_1 = 0,482 \cdot 10^4$$

$$R = 1,985$$

$$K_2 = x.$$

Wir erhalten dann:

$$2,303 \lg \frac{4820}{x} = \frac{690}{1,985} \cdot \frac{308 - 291}{291 \cdot 308} = \frac{690 \cdot 17}{1,985 \cdot 291 \cdot 308}$$

$$\lg \frac{4820}{x} = \frac{0,06593}{2,303}$$

$$\lg 4820 - \lg x = 0,02863$$

$$\lg x = -0,02863 + 3,68305$$

$$\lg x = 3,65442$$

$$x = 4513.$$

Der Wert dieser Konstanten bei 35° weicht von der vorher errechneten in der Größenordnung nur sehr wenig ab, woraus sich ergibt, daß die Temperaturänderung nicht von merklichem Einfluß auf die Umsetzung sein kann.

Rechnet man mit dieser Konstante in der vorher angegebenen Weise den prozentischen Umsatz in einer $\frac{1}{4}$ normalen Ammoncarbonatlösung bei 35° aus, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{x}{y} &= K & x + y &= a \\ 4514x &= 4513 \cdot 0,125 & 564 &= 0,12494 \text{ Mol } SO_4^{2-} \text{ im Liter} \\ 4514 &= 0,12494 \cdot 36 \cdot 100 & 0,12494 &= 99,95\% \\ 4,5 & & & \end{aligned}$$

(Schluß folgt.)

Aus der analytischen Praxis.

Von Dr. F. MUHLERT, Göttingen.

(Eingeg. 4/8. 1921.)

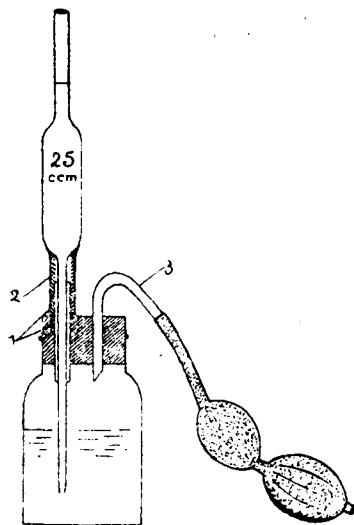
1. Probenehmen und Abpipettieren giftiger oder ätzender Flüssigkeiten.

Es ist zwar am richtigsten, wenn sich der Analytiker sein Handwerkszeug selbst erfindet und zurechtmacht, immerhin dürfte mit der Mitteilung einer bei jahrelanger Handhabung auch in ungeübten Händen bewährter Vorrichtung zum Probenehmen und Abpipettieren giftiger oder ätzender Flüssigkeiten dem einen oder anderen gedient sein.

Zum Probenehmen brauchten wir ein sogenanntes Pulverglas mit weitem Halse von 100, 250 oder 500 ccm Inhalt. Zum Füllen der Pipette daraus setzt man einen doppelt durchbohrten Gummistopfen auf mit folgender Ausrüstung. In die eine, schwächere Durchbohrung wird ein spitzwinklig gebogenes Glasrohr 3 eingeführt mit einem Druckball, in die weitere Durchbohrung kommt ein kurzes Ende Glasrohr 1, welches im Lichten weiter sein muß als die Saugspitze der gebrauchten Pipette, aber erheblich enger als der Bauch derselben. Über das obere Ende des Röhrchens zieht man ein kurzes Ende kräftigen, aber weichen Gummischlauchs 2. Die Pipette läßt sich durch dies Schlauchrohr ohne Mühe und Reibung einführen und wieder herausziehen. Durch leichtes Aufdrücken des Bauches auf den oberen, glatt abgeschnittenen Rand des Gummischlauches (s. Abb.) bewirkt man genügend dichten Abschluß und läßt mit Hilfe des Druckballs die Flüssigkeit in die Pipette aufsteigen, zieht dann die, wie üblich, zugehaltene Pipette etwas hoch, läßt bis zum Strich ablaufen usw. Als Titrerglas benutzen

wir — beiläufig bemerkt — auch gern weithalsige Pulvergläser, die sich bequem am Halse fassen und umschütteln lassen.

Will man aus einem Meßkolben abpipettieren, so versieht man das Rohr 1 mit seitlichem Ansatz für den Druckball — der abgesprengte



Hals eines Fraktionierkolbens kann dazu dienen — und befestigt es mit durchbohrtem Kork oder Gummischlauch auf dem Meßkolben.

Die Länge der Pipettensaugspitze und die Höhe des Probeglasses oder des Meßkolbens Rohr 1 und Schlauch 2 müssen natürlich zueinander passend gewählt werden. [A. 184.]

Über die Reinigung von Quecksilber.

(Eingeg. 12.8. 1921.)

Mit großem Interesse las ich auf Seite 359 Ihrer Zeitschrift den Artikel von Herrn Geheimrat Harries über die Reinigung von Quecksilber. Da ich im Betrieb ständig mit der Reinigung von Quecksilber zu tun habe, habe ich das Verfahren sofort nachgeprüft. Zu diesem Zweck habe ich ein mit 1% Blei verunreinigtes Quecksilber hergestellt und dieses dann unter möglichst genauer Einhaltung der Temperatur von 150° im Sandbad mit Luft durchströmen lassen. Trotz Ausdehnung des Versuches über etwa 8 Stunden gelang es nicht, die reinliche Scheidung von Quecksilber und Bleioxyd durchzuführen, sondern vielmehr bildete sich eine dicke schaumige Masse, die noch sehr reichliche Mengen Quecksilber enthielt, über einer nur noch kleinen Schicht von verhältnismäßig reinem Quecksilbermetall.

Die Mischung dieses Metalles mit dem Schaum konnte durch mehrmaliges Unschütteln mit Salpetersäure von 25 Vol.-% in kürzester Zeit völlig gereinigt werden.

Ein ebenso angesetztes 1%iges Bleiamalgam wurde nach dem allgemein üblichen Verfahren¹⁾ durch Filtration und anschließendes Durchtropfen durch eine 1,7 m lange Säule von 25 Vol.-%iger, mit salpetersaurem Quecksilber gesättigter Salpetersäure glatt und vollständig gereinigt.

Ich möchte mir daher erlauben, trotz der Einfachheit der Anordnung ein gewisses Bedenken gegenüber der von Herrn Geheimrat Harries angegebenen Methode auszusprechen, nachdem es mir nicht gelungen ist, deren Angaben zu reproduzieren. Das Verfahren der Reinigung mittels Durchfallenlassen von Quecksilbertröpfchen durch eine 1,7 m Schicht von 25 Vol.-% Salpetersäure, die mit salpetersaurem Quecksilber gesättigt ist, habe ich in mehrmonatlicher Prüfung als ein sehr brauchbares erprobt. Als einziger großer Nachteil erscheint mir dabei das unkontrollierbare Auftreten von festen harten Krusten von salpetersaurem Quecksilberoxydul, deren Beseitigung manchmal Schwierigkeiten machen kann. Dies dürfte durch Herabsetzung der Säurekonzentration erreichbar sein. [A. 194]

Dr.-Ing. P. H. Prausnitz.

Rundschau.

Wie wir hören, hat der aus Transvaal stammende Dr. Albertus van Rhijn, der an der Universität Frankfurt a. M. seine chemischen Studien abgeschlossen hat, der Studentenhilfe der Universität und dem Chemischen Institut zum Zwecke der Forschung die Summe von M 24000,— überwiesen. Das Geld entstammt einer Sammlung unter den Akademikern Transvaals und ist ein erfreuliches Zeichen für die wiedererwachenden Sympathien, deren sich Deutschland bei dem Burenvolk freut.

In Utrecht fand am 24. Juni dieses Jahres eine private Besprechung von Professoren der Chemie statt. Wir werden gebeten, folgendes Ergebnis der Beratungen zu veröffentlichen:

„Diejenigen Herren Kollegen, welche den Wunsch hegen, für ihre wissenschaftlichen Arbeiten Sonderabzüge ausländischer Abhand-

lungen aus dem Gesamtgebiete der reinen Chemie zu erhalten, wollen sich an das van't Hoff-Laboratorium in Utrecht wenden, welches auf Grund einer von den Unterzeichneten abgehaltenen Besprechung ver suchen wird, solche zu vermitteln. E. Billmann, Chemisches Universitäts-Laboratorium, Kopenhagen; G. Bruni, Corso Buenos Ayres 55, Mailand; Ernst Cohen, van't Hoff-Laboratorium, Utrecht; F. G. Donnan, University College, Gower Street, London W. C.; Victor Henri, Chem. Inst. der Univ. Zürich; H. R. Kruyt, Wilhelminapark 37, Utrecht; P. Van Romburgh, Catharijnesingel 51, Utrecht; R. Schenck, Chem. Inst. der Univ. Münster i. W., Johannisstraße 7; P. Walden, Chem. Univ.-Lab. Rostock; R. Wegscheider, Krotenthaler Gasse 6, Wien VIII/2.“

Personal- und Hochschulnachrichten.

Wien. Mit dem Ablauf des Studienjahres 1920/21 der Wiener Technischen Hochschule schloß auch der 1. Jahrgang der Unterabteilung für Feuerungs- und Gastechnik. Die Schaffung dieser Studieneinrichtung, die eine Ausbildung der künftigen Betriebsingenieure in chemischer wie in maschinentechnischer Hinsicht bezieht, entspricht einem Bedürfnis der Praxis. Dies beweisen die Anmeldungen von bereits in der Praxis stehenden Chemikern und Maschineningenieuren, die die Notwendigkeit der Ergänzung ihrer Studien nach der einen oder der anderen Fachrichtung erkannt haben. Der Studienplan der Unterabteilung für Feuerungs- und Gastechnik stellt eine Vereinigung des Studienplanes der chemischen Fachschule mit dem der Maschinenbauschule in Anpassung an die Bedürfnisse der Feuerungstechniker dar; es ist Absolventen der einen oder der anderen Fachschule möglich, in entsprechend gekürztem Studium die zweite Staatsprüfung als Feuerungstechniker anzugehören. Um den Studierenden der neuen Unterabteilung unter den augenblicklich schwierigen Verhältnissen der Hochschule doch eine möglichst gründliche und individuelle Ausbildung erteilen zu können, wurde die Anzahl der jährlich aufzunehmenden Hörer auf 20 beschränkt, so daß eine rechtzeitige Vormerkung für Laboratoriumsplätze, die das Dekanat der chemisch-techn. Schule, IV., Gußhausstraße 25 A schon jetzt entgegennimmt, geboten ist.

Geheimrat Prof. Dr. Siegfried Gabriel legte mit Schluss des Sommersemesters sein Lehramt an der Universität Berlin nieder und hielt am 29. Juli im großen Hörsaal des I. chemischen Universitäts-laboratoriums vor einer zahlreichen Zuhörerschaft seine Abschiedsvorlesung.

Es wurden ernannt (berufen): T. F. Buehrer zum Dozenten für analytische Chemie an der Universität Arizona, Tucson, Ariz.; Hal T. Beans und Th. B. Freas zu o. Proff. an der Columbia Universität, New York; W. J. Crook, Chefmetallurge der Pacific Coast Steel Co., ist zum o. Prof. der Metallurgie an der Stanford Universität; Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Juckenack zum Ministerialrat im Ministerium für Volkswirtschaft; Privatdozent Dr. phil. E. Pohlhausen zum a. o. Prof. für Mathematik an die Rostocker Universität als Nachfolger des Prof. Haupt; Oberlehrer Dr. H. G. Möller, Privatdozent f. Physik, und der Privatdozent für Mathematik Dr. P. Riebesell, zu außerplanmäßigen a. o. Proff. an der Hamburgischen Universität; M. Fourneaux, Dozent für physikalische Chemie an der Universität Montpellier, als Prof. der Chemie an die Universität Besançon als Nachfolger von M. Boutroux; Prof. Dr. F. Voigtlander, wissenschaftliches Mitglied des chemischen Staatsinstituts, zum Honorarprof. an der Hamburgischen Universität.

Gestorben sind: E. B. Biggar, Gründer des Canadian Chemical Journal (jetzt Canadian Chemistry and Metallurgy). — Dr. phil. E. Knoevenagel, etatm. a. o. Prof. der organischen Chemie und Abteilungsvorsteher am chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg, am 11. 8. im 57. Lebensjahr. — Fabrikdirektor Dr. phil. A. Thate, Freiberg.

Aus anderen Vereinen und Versammlungen. Zusammenschluß der technisch-wissenschaftlichen Vereine Deutschlands.

Die deutsche Technik verdankt ihren beispiellosen Aufstieg zu ihrer jetzigen Höhe nicht zum geringsten Teil dem befürchtenden Einfluß wissenschaftlicher Arbeit auf die Entwicklung technisch-praktischen Schaffens. Andererseits verdankt in ganz besonderem Maße die Technik der unermüdlichen Fürsorge unserer technisch-wissenschaftlichen Vereine und Verbände das für jeden Erfolg ausschlaggebende Zusammensein von Wissenschaft und Praxis. Es liegt in der Natur der Arbeit solcher Körperschaften, daß ihre Ziele nach ihrer Hauptrichtung häufig sehr ähnliche sind, so daß der Zusammenschluß zu gemeinschaftlichem Schaffen auf ganz bestimmtem Gebiet schon seit einiger Zeit als zweckmäßig erkannt wurde. Es sei in diesem Zusammenhang z. B. an die Arbeiten zur Schaffung der Normen für die gesamte deutsche Industrie erinnert.

Um nun möglichst viele solcher gemeinsamen Aufgaben planmäßig zusammenzufassen, hatte sich schon während des Krieges eine Anzahl führender technisch-wissenschaftlicher Vereinigungen, und zwar

1. Verein deutscher Ingenieure,
2. Verband deutscher Architekten- und Ingenieur-Vereine,
3. Verein deutscher Eisenhüttenleute,

¹⁾ Vgl. z. B. Ostwald-Luther, 3. Aufl., S. 164.