

1878 wiederum direkt Pyritröstgase, welche durch Pyritabbrände oder durch Platinschwamm in rotglühendem Zustande geleitet werden, und absorbieren das gebildete Schwefelsäureanhydrid nach erfolgter Kühlung durch mit konz. Schwefelsäure berieselte Türme zu rauchender Schwefelsäure.

Mit diesen Angaben mag die ältere Literatur über die Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren beschlossen werden. Es käme eine Reihe neuerer Veröffentlichungen. Wiewohl die ältere Literatur in der neuesten Auflage von Lunge's vorzüglichem Handbuch der Soda-industrie auch eingehende Berücksichtigung gefunden hat, so erschien es doch nicht überflüssig, in einer Zeitschrift alte Veröffentlichungen einmal in einer Weise zusammenzustellen, daß derjenige, welcher die heutige Darstellung von rauchender Schwefelsäure kennt, sich bewußt wird, daß eigentlich längst Bekanntes heute modern ist, und daß die heute laufenden Patente zur Konstruktion einer Kontaktschwefelsäureanlage nicht absolut nötig sind.

## Zur Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. 2./10. 1905.)

Dennstedt und Haßler (diese Z. 18, 1562) glauben, die Ursache der Abweichungen in den Resultaten der Schwefelbestimmung in dem „internationalen Pyritmuster“ darin gefunden zu haben, daß bei der Aufnahme des Abdampfungsrückstandes nach der Aufschließung, wenn diese nach meiner Vorschrift „mit 1 cem konz. Salzsäure und 100 cem Wasser“ geschehe, leicht basisches Ferrisulfat zurückbleibe. Dies werde vermieden, wenn man zuerst mit dem 1 cem konz. Salzsäure erhitzte und dann erst die 100 cem Wasser hinzusetze.

In bezug auf das letztere stimme ich mit den genannten Herren vollständig überein; ja noch mehr, seit den über 30 Jahren, daß ich meine Methode zur Schwefelbestimmung ausgearbeitet habe, habe ich selbst nie anders verfahren, und habe es auch meine Schüler so gelehrt. In meiner Vorschrift steht ja auch nicht, man solle 100 cem 0,3%iger Salzsäure anwenden, sondern 1 cem konz. Salzsäure und 100 cem Wasser, und das ist eben wie oben zu verstehen, nämlich daß man erst die Salzsäure und dann das Wasser zusetzt; ohnehin arbeitet man dabei immer auf dem Wasserbade und wird eben die konz. Salzsäure erst einige Minuten einwirken lassen, ehe man das Wasser zusetzt. Ich gebe zu, daß allenfalls der eine oder der andere mißverständlich die Salzsäure mit dem Wasser schon vor dem Zusatze verdünnen könnte, aber die meisten Chemiker müssen meine Vorschrift doch richtig verstanden haben, denn sonst müßte bei den vielen Tausenden von Bestimmungen nach meiner Methode obiger Fehler schon längst bemerkt und gerügt worden sein. Selbst ein ganz wenig geübter Chemiker kann doch den „zarten gelben Rückstand“ von basischem Ferrisulfat nicht mit unaufgeschlossener Gangart verwechseln, und wenn ihm einmal ein derartiger Rückstand aufgestoßen

ist, so wird er von selbst darauf kommen, daß man meine Vorschrift in der richtigen Weise auffassen müsse, die von den Herren Dennstedt und Haßler für neu gehalten wird.

Der beste Beleg dafür, daß die Abweichungen in den Resultaten für das internationale Pyritmuster nicht auf dem von den Herren Dennstedt und Haßler angenommenen Grunde beruhen, ist folgender: Wenn jener Grund der richtige wäre, so hätten diejenigen Chemiker, welche, wie Dennstedt und Haßler, den Rückstand zuerst mit der konz. Salzsäure erwärmen, die höheren, die anderen aber die niedrigeren Resultate gefunden. Nun gehören aber gerade die in meinem Laboratorium gefundenen Resultate zu den niedrigsten, und doch kann ich positiv versichern, daß wir immer nach derselben Weise wie Dennstedt und Haßler verfahren haben, und ebenso positiv, daß wir jenes basische Ferrisulfat nicht übersehen haben.

Die Ursache der erwähnten Differenzen hat sich inzwischen als ganz wo anders liegend herausgestellt, nämlich in der Art der Fällung mit Chlorbaryum, ob allmählich oder in einem Gusse. Diese Aufklärung verdanken wir den Herren Prof. Hintz und Dr. Weber in Wiesbaden, welche in nächster Zeit in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ darüber berichten werden. Infolge deren freundlicher brieflicher Mitteilung konnte auch ich mit Herrn Stierlin diesen Gegenstand bearbeiten; wir haben ganz dasselbe gefunden und werden ebenfalls an geeigneter Stelle darüber berichten. Für heute will ich nur sagen, daß nunmehr jeder Grund für eine größere Abweichung als  $\pm 0,1\%$  Schwefel im Pyrit nach meiner Methode fällt.

Was die von den Herren Dennstedt und Haßler ausgearbeitete Bestimmung des nutzbaren Schwefels durch Verbrennung im Sauerstoffstrom betrifft, so erscheint sie mir durchaus rationell, und ich bezweifle ihre Genauigkeit um so weniger, als sie ja mit meiner richtig angewendeten Methode durchaus übereinstimmt. Es ist mir aber doch fraglich, ob sich die neue Methode zur allgemeinen Anwendung und zur Verdrängung der meinigen im Pyrithandel eignet, da sie immerhin erheblich mehr Apparat und Zeit als die letztere erfordert und eben doch dieselben Resultate ergibt, wie ihre Erfinder selbst angeben.

Zürich, 1. Oktober 1905.

## Glycerinbestimmungsmethode nach Dr. Shukoff und Dr. Schestakoff.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Dynamitfabrik Schlebusch.

(Eingeg. d. 16./8. 1905.)

Zur Nachprüfung der Methode von Dr. Shukoff und Dr. Schestakoff haben wir eine Reihe Versuche angestellt und geben in nachstehendem die erhaltenen Resultate.

Die von Dr. Shukoff und Dr. Schestakoff ausgearbeitete Methode oder, wie wir sie kurz nennen wollen, die Extraktionsmethode, hat ohne Zweifel gewisse Vorzüge, die ihre Anwendung sehr empfehlen. Sie ist zunächst eine direkte Me-

thode, d. h., es wird der zu bestimmende Stoff selbst isoliert und durch Wägung die Menge desselben festgestellt, nicht aber berechnet aus der zu einer bestimmten chemischen Umwandlung gebrauchten Menge eines anderen Stoffes, wie bei der H e h n e r s c h e n Bichromatmethode oder der Acetিনmethode, auch nicht wie bei der Krümmeler'schen Methode, wo man das Glycerin bestimmt aus der Differenz der Gesamtlösung und der übrigen Komponenten.

Weitere Vorzüge der Extraktionsmethode sind, daß man leicht eine Reihe von Bestimmungen nebeneinander machen kann, und daß die Ausführung einer Bestimmung, etwa 2—3 Tage, immerhin keine allzulange Zeit, beansprucht. Besonders aber verdient bemerkt zu werden, daß sich die Extraktionsmethode auf alle Lösungen von Glycerin, also auf Seifenunterlagen, Rohglycerine und Dynamitglycerine ohne Schwierigkeit anwenden läßt.

Welche Zuverlässigkeit haben nun die mit dieser Methode erzielten Resultate im Vergleich mit denen der übrigen Methoden?

Ehe wir diese Frage beantworten, möchten wir einige Bemerkungen zu der Vorschrift der Ausführung machen, wie sie in dieser Z. 1905, Heft 8, S. 295 gegeben ist.

Es heißt da bezüglich der Arbeitsweise:

„Ist die zu analysierende Lösung alkalisch, so wird sie mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, von etwaigem Niederschlag, resp. Trübung abfiltriert und mit Pottasche bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt. Saure Flüssigkeiten werden ebenso vorher mit Pottasche schwach alkalisch gemacht.“

Diese Vorschrift bedeutet nach unseren Erfahrungen, wenigstens wenn man sie genau befolgen will, eine nicht unbedeutliche, in den meisten Fällen unnötige Komplikation der Methode.

Zunächst ist doch mit der Ausführung der obigen Manipulationen eine erhebliche Vermehrung der angewandten Flüssigkeitsmenge verbunden, wodurch natürlich für das spätere Eindampfen der Lösung eine entsprechend längere Zeit nötig ist, was umso mehr ins Gewicht fällt, da dies bei der vorgeschriebenen Temperatur von 80° sowieso schon langsam vor sich geht. Dann aber ist dieser ganze Prozeß nach unseren Erfahrungen gegenstandslos, wenigstens bei den allermeisten Laugen und Glycerinwässern. Denn macht man diese nur eben schwach sauer und kocht nicht auf, so erhält man eine mehr oder weniger deutliche Trübung, die sich im allgemeinen nicht abfiltrieren läßt, sondern mit durchs Filter geht. Ist aber ein geringer Niederschlag vorhanden, so verstopfen sich nicht selten in kurzer Zeit die Filterporen derart, daß dann eine für praktische Zwecke viel zu lange Zeit erforderlich ist. Im allgemeinen wird es deshalb genügen, die zur Extraktion zu verwendende Flüssigkeit schwach sauer und dann, ohne zu filtrieren, schwach alkalisch zu machen. Vielleicht dürfte es sich dagegen empfehlen, zum Schluß von dem Niederschlag abzufiltrieren, nachdem man alkalisch gemacht hat.

Es heißt dann an einer anderen Stelle der Vorschrift:

„Wir nehmen so viel vom Ausgangsmaterial, daß die resultierende Menge reines Glycerin 1 g nicht übersteigt.“

Dieser Maßregel stimmen wir zu auf Grund unserer Versuche, nimmt man größere Mengen, so gebraucht man zuviel Natriumsulfat, resp. die Papierdüte des S o x h l e t s c h e n Apparates faßt das Extraktionsgemenge nicht, auch wird nicht alles Glycerin extrahiert oder doch nicht in der angegebenen Zeit.

Wieviel Gramm soll man nun bei einer Seifenlauge zur Analyse nehmen?

Ohne vorherige Analyse läßt sich das gar nicht angeben, denn eine Lauge von 25° Bé. kann ebenso gut 4% wie 12% Glycerin enthalten, hat man dann einmal zuviel abgewogen, so wird das Resultat unsicher, während man bei der H e h n e r s c h e n Methode in diesem Falle die Freiheit hat, die zugesetzte Bichromatmenge zu vermehren, wenn man sieht, daß sie zur Oxydation nicht ausreicht. Dieser Nachteil kommt allerdings nicht in Betracht bei Kontrollanalysen, und so empfiehlt sich die Extraktionsmethode, wie das weiter unten noch näher ausgeführt werden soll, gerade als Kontrollmethode.

„Die Extraktion“, so heißt es in der Vorschrift, „geschieht mit trockenem Aceton..., sie dauert etwa 4 Stunden.“

Bei unseren Versuchen haben wir nun beobachtet, daß diese Zeit nicht immer ausreicht. Wir können uns wenigstens die zuweilen aufgetretenen, zu niedrigen Resultate nicht anders erklären. Jedenfalls sollte es unseres Erachtens besser heißen: „dauert 5—6 Stunden“, man erhält dann, auch wenn man etwas größere resp. langsamer arbeitende Apparate benutzt, besser stimmende Zahlen. Die Vorschrift fahrt fort:

„Sollte nach der Abdestillation des Acetons das Glycerin auf der Oberfläche Fettröpfchen usw. zeigen, so sind sie leicht durch Abspülen mit leichtsiedendem Petroläther zu entfernen.“

Hierzu wäre nur zu bemerken, daß zuweilen einige Tröpfchen ungelöst zurückbleiben. Es dürfte dies jedoch kaum die Resultate erheblich beeinflussen, da in Petroläther nur sehr wenig Fette nicht lösbar sind. Nicht in gleichem Maße zustimmen können wir indessen den Schlußsätzen der Vorschrift, die, wie folgt, lauten:

„Das Glycerin wird jetzt in dem Extraktionskölbchen in einem Luftbade bei 75—80° bis zu annähernd konstantem Gewicht getrocknet, was in etwa 4—5 Stunden erreicht wird; es ist dabei besonders acht zu geben, daß die Temperatur der Kölbchen wirklich diese Grenze nicht übersteigt, deshalb ist genau zu beobachten, daß die Thermometerkugel dicht bei dem Boden des Kölbchens angebracht sei. Das Glycerin wird nun gewogen, wobei zu beobachten ist, daß das Kölbchen mit einem eingeschlifften Glasstöpsel verschlossen werden muß.“

Als wir bei unseren Versuchen, genau den hier gegebenen Weisungen entsprechend, bei 75—80° trockneten, bemerkten wir zunächst, daß entgegen der oben ausgesprochenen Behauptung nach 4 bis 5 Stunden noch kein annähernd konstantes Gewicht eingetreten war, sondern, daß dieser Punkt erst später erreicht wurde, wenn wir das Trocknen noch weiter fortsetzten, bei einigen Versuchen nach 5 bis 6 Stunden, bei anderen erst nach 10 Stunden. Um nun einerseits diese lange Zeit möglichst zu verkürzen, andererseits mit den bei den übrigen Me-

thoden erhaltenen Resultaten besser übereinstimmende Zahlen zu erhalten, trockneten wir das extrahierte Glycerin jetzt bei ca. 90°, später bei 96° bis 97°. — Das Verfahren verstößt zwar durchaus gegen die oben angeführte Vorschrift, ist aber unseres Erachtens vollständig gerechtfertigt resp. richtiger. Es geht dies am besten aus den mit einem Dynamitglycerin erhaltenen Resultaten hervor. Wir erhielten 101,5% und 100,5% wenn wir bei 75—80% trockneten, und selbst bei einem später ausgeführten Kontrollversuch, wo wir bei 90° trockneten, fanden wir 100,0%, während die übrigen Methoden ca. 99,5% ergaben. Die Dauer des Trocknens wird natürlich davon abhängen, wieviel Aceton nach der Abdestillation noch bei dem Glycerin zurückgeblieben ist. Was aber die Temperatur betrifft, bei der getrocknet werden soll, so ist vor allem zu bedenken, daß bekanntermaßen die letzten Teile eines Lösungsmittels durch Verdampfen sehr schwer zu entfernen sind. Um eine möglichst schnelle und vollständige Entfernung des Acetons zu erreichen, empfiehlt es sich also, die Temperatur so hoch zu wählen, als es mit den

sonstigen Versuchsbedingungen vereinbar ist, d. h. die Temperatur muß so gewählt werden, daß eine Verdampfung von Glycerin noch nicht in wesentlichem Maße eintritt, was nach unseren Erfahrungen bei ca. 90° noch nicht zu befürchten ist. Dem widersprechende Angaben aus der Literatur sind uns nicht bekannt, allgemein wird vielmehr, so z. B. bei der Krümmeler'schen Methode, das Glycerin zur Bestimmung des Wassergehaltes bei ca. 100° getrocknet. Dazu kommt nun noch, daß die Gefahr, Wasser aus der Luft aufzunehmen, bei 95° ganz wesentlich geringer ist, als bei 75°, sowie die Ersparnis an Zeit, da dann viel früher das annähernd konstante Gewicht sich einstellt. Aus der Reihe von Versuchen, die wir zur Klärung dieser Verhältnisse anstellten, geben wir einige Beispiele in den folgenden Tabellen I und II.

Das annähernd konstante Gewicht, d. h. der Punkt, von wo ab nach je ca. 2 Stunden Trocknen das Gewicht nur um 1—2 mg etwa schwankt, ist, wie man hier sieht, nach ca. 5 Stunden Trocknen bei 75—80° durchaus noch nicht erreicht. An-

Tabelle I.

	Temp.	Zeit Std.	Gewicht	Glyc. in %	Bemerkungen
Glycerinwasser . . . . .	75—80°	2	48,2844	15,1	
		2	48,2779		
		2	48,2647		
		2	48,2592	14,75	
	90°	2	48,2594		
		2	48,2432		
	96—97°	2	48,2350		
		2	48,2279		Oxydationsmethode. 14,15%
Seifenlauge . . . . .	75—80°	5	48,2280	14,33	
		2	47,9525	6,95	
		2	47,9350		
		2	47,9260		Oxydationsmethode.
	97°	2	47,9188		
		2	47,9182	6,74	6,4%

Tabelle II.

	Temp.	Zeit Std.	Gewicht	Glyc. in %	Bemerkungen
Glycerinwasser . . . . .	75—80°	5	43,7387	16,66	
		2	43,7193		
		2	43,7050		
	90°	2	43,6880		
		2	43,6809		
	96—97°	2	43,6750		Oxydationsmethode. 15,50
Rohglycerin . . . . .	75—80°	5	43,6737	15,68	
		2	51,5269	88,9	
		2	51,5025		
		2	51,4947		
	97°	2	51,4878		K r ü m m e l e r Methode.
		2	51,4856		
		2	51,4829	84,7	83,5 Acetinmethode.
		2	51,4848		84,5
Dynamitglycerin . . . . .	75—80°	5	51,4830		
		2	43,6642	104,2	
		2	43,6384		
	90°	2	43,6317		
		2	43,6283		K r ü m m e l e r Methode.
		2	43,6234	100	99,38
	97°	2	43,6243		

dererseits aber ist auch zu erkennen, daß die bei 90—95° gefundene Zahl des annähernd konstanten Gewichts nicht niedriger, sondern immer höher als die bei den entsprechenden Vergleichsmethoden erhaltene ist.

Diese Tatsache, wie auch die oben angeführten Überlegungen dürften wohl die Annahme gerechtfertigt erscheinen lassen, daß das Resultat durch das Trocknen bei 90—95° keineswegs gefälscht, der Punkt des annähernd konstanten Gewichts aber schneller und sicherer erreicht wird, es also auch unbedenklich ist, sogleich bei 90—95° zu trocknen, wie wir es bei späteren Versuchen immer getan haben.

Daß man unter den von uns vorgeschlagenen Versuchsbedingungen gut untereinander stimmende Resultate erhält, zeigen z. B. die folgenden, bei 3 Extraktionen eines Rohglycerins erhaltenen Zahlen: 87,39%, 87,29%, 87,41%. Dasselbe Glycerin hat bei der Differenz- oder K r ü m m e l e r Methode 86,3%, bei der Acetinmethode 87,6% und bei der Oxydations- oder H e h n e r s c h e n Bichromatmethode 87,6% ergeben.

Wenn man nun annimmt, daß die Differenzmethode das der Wirklichkeit am nächsten stehende Resultat liefert, so wäre zu schließen, daß die Extraktionsmethode zu hohe Zahlen liefert, ähnlich, wie die Acetinmethode.

Das gilt nun allgemein, wie man deutlich aus den weiter folgenden Tabellen ersehen kann, wo wir die von uns nach der Extraktionsmethode, sowie die nach den anderen oben erwähnten Methoden erhaltenen Zahlen nebeneinander gestellt haben.

Bei einem Vergleich unterscheidet man zunächst am besten zwischen den verdünnten glycerinhaltigen Lösungen wie Seifenunterlauge oder Glycerinwasser und den konzentrierteren wie Rohglycerin oder Dynamitglycerin.

Im ersteren Falle haben wir zum Vergleich mit der Extraktionsmethode nur die Oxydationsmethode herangezogen, wie wir weiterhin kurz das von H e h n e r empfohlene Verfahren nennen wollen, das Glycerin aus der zur Oxydation derselben verbrauchten Menge einer bekannten Bichromatlösung zu berechnen.

T a b e l l e III.

**Analysenresultate der Extraktions- und Oxydationsmethode bei verschiedenen Seifenunterlaugen und Glycerinwässern.**

	Glycerin in % nach der		Bemerkungen
	Extraktionsmethode	Oxydationsmethode	
Glycerinwasser	15,68	15,5	
	14,33	14,15	
	13,25	13,7	
Seifenunterlauge	6,7	6,4	
	6,86	6,7	
	11,3	11,3	
	6,37	6,32	

Aus der vorstehenden Tabelle III erkennt man deutlich, wie die Resultate der Extraktionsmethode gegenüber denen der Oxydationsmethode die oben schon erwähnte Tendenz zeigen, zu hoch

ausfallen, doch ist der Unterschied nicht sehr bedeutend.

Die dem wirklichen Gehalt entsprechende Zahl dürfte wohl in der Mitte liegen.

Denn die Oxydationsmethode liefert im allgemeinen etwas zu niedrige Resultate, während die Extraktionsmethode wohl schon aus dem Grunde etwas zu hohe Resultate liefert, weil es schwer resp. unmöglich ist, ohne Glycerinverlust vollständig zu trocknen, d. h. Aceton resp. später aufgenommenes Wasser vollständig zu entfernen. Außerdem aber werden auch sicher außer dem Glycerin durch das Aceton noch andere Substanzen extrahiert, die weder durch das Trocknen, noch durch das Abspülen mit Petroläther entfernt werden. Wenn hierdurch das Resultat im allgemeinen auch nicht erheblich beeinflußt sein mag, so halten wir doch die Tatsache für bemerkenswert, daß das aus Rohglycerin, Laugen usw. extrahierte Glycerin bei unseren Versuchen immer mehr oder weniger stark gefärbt war.

Mehr ins Gewicht fallen aber die eben berührten Erscheinungen bei den konzentrierten Lösungen. Denn die etwa dadurch hervorgerufenen Fehler treten bei der prozentuellen Berechnung durch die Multiplikation viel stärker hervor, da man ja den Versuchsbedingungen entsprechend nicht mehr als ca. 1 g zur Analyse anwenden kann. Infolgedessen machen, wie das auch aus der oben angeführten Tabelle III ersichtlich ist, häufig 2 bis 3 mg Gewichtsdivergenz fast 1/2% Unterschied im Glyceringehalt aus.

Dementsprechend sehen wir in der folgenden Tabelle IV, daß bei Rohglycerinen usw. die Differenzmethode gewöhnlich die niedrigste Zahl liefert, daran schließt sich meist die Oxydationsmethode, während die Extraktionsmethode sich mehr der Acetinmethode nähert.

T a b e l l e IV.

**Analysenresultate nach der Extraktions-, Oxydations-, Acetin- und Differenzmethode bei verschiedenen Rohglycerinen und Dynamitglycerin.**

	Extraktionsmethode	Oxydationsmethode	Acetinmethode	Differenzmethode	Bemerkungen
Dynamitglycerin	100,5	99,0	99,2	99,4	
	100,5	—	—	—	
	100,0	—	—	—	
Chemisch reines Glycerin	99,1	98,3	—	98,45	
Saponifikat	89,5	88,4	88,9	87,4	
	86,8	88,6	88,4	87,7	
	85,8	84,8	86,6	84,7	
	91,0	88,2	90,4	89,5	
	82,5	83,9	84,3	82,4	
	84,7	—	84,5	83,5	
	83,0	85,0	84,6	83,0	
Laugenglycerin	78,1	79,8	78,9	78,2	
	87,3	87,65	87,6	86,3	
	76,5	76,6	79,0	77,3	
Eingedampftes Glycerinwasser	71,0	69,6	70,7	69,2	

In einzelnen Fällen zeigen die nebenstehenden Zahlen andere Verhältnisse. Wir glauben, daß diese Abweichungen auf unvollständiger Extraktion,

Verluste beim Mischen der Extraktionsmasse, beim Abdestillieren oder dgl. zurückzuführen ist.

So vermuteten wir anfänglich, daß eventuell infolge ungleicher Mischung eine ungleiche Extraktion erfolge. Durch entsprechende Versuche haben wir uns jedoch überzeugt, daß dasselbe Resultat erhalten wird, gleichgültig, ob man das abgewogene Rohglycerin in einzelnen Tropfen von dem Salzpulver aufsaugen läßt und dann die so erhaltenen Klümpchen in eine größere Salzmenge einbettet, oder ob man das zur Analyse verwandte Glycerin innig mit der gesamten Salzmenge mischt.

Einige auffallend hohe Resultate, die wir im Anfange erhielten, waren wohl darauf zurückzuführen, daß bei dem heftigen Auffallen der Tropfen im Extraktionsapparat feine Salzkörnchen aus der Papierdüte herausgespritzt und nachher durch die ablaufende Flüssigkeit in das Kölbchen mit übergerissen sind. Dies haben wir jedoch bei den späteren Versuchen dadurch vermieden, daß wir auf das in der Papierdüte befindliche Extraktionsgemenge passende Papierstücke legten, auf die dann die Tropfen auffielen.

Um uns gegen Verluste beim Mischen, wo solche leicht eintreten könnten, zu schützen, haben wir von vornherein dabei die möglichste Sorgfalt angewendet.

Zu niedrige Resultate sind unseres Erachtens hauptsächlich auf unvollständige Extraktion zurückzuführen, es ist daher besser, wie schon oben erwähnt, ca. 6 Stunden statt ca. 4 Stunden zu extrahieren.

Um schneller und sicherer zuverlässige Resultate zu erreichen, trocknet man besser bei 90—95° statt bei 75—80°.

Aber auch bei Einhaltung dieser Bedingung müssen wir allgemein annehmen, daß die Extraktionsmethode zu hohe Resultate liefert aus den schon oben angeführten Gründen, nämlich, daß außer Glycerin noch andere, weder durch Petroläther, noch durch Trocknen zu entfernende Substanzen mit extrahiert resp. mitgewogen werden, und daß eine absolut genaue gravimetrische Feststellung des Glycerins sich nicht, oder doch praktisch nicht, ermöglichen läßt, da beim Trocknen des Glycerins, je nach der gewählten Temperatur, entweder Glycerinverluste eintreten, oder aber Aceton resp. später aufgenommenes Wasser nicht bis zum letzten Rest durch Verdampfen entfernt wird. Sind die daher rührenden Unterschiede in den Analysenresultaten der verschiedenen Methoden auch bei Seifenunterlaugen und Glycerinwässern weniger bemerkbar, sie betragen hier nur 0,1 bis 0,2%, so machen sie doch bei Rohglycerinen und Dynamitglycerinen nicht selten ca. 1% aus.

Die Extraktionsmethode ist also unter Berücksichtigung aller der oben dargelegten Verhältnisse wohl brauchbar zur Bestimmung des Glycerins, doch empfiehlt sich unseres Erachtens ihre Anwendung vorläufig nur neben den anderen, nicht an Stelle der anderen, schon bestehenden Methoden. Bei verdünnten glycerinhaltigen Lösungen (Seifenunterlauge, Glycerinwässer) liefert die Oxydationsmethode weit leichter und schneller ebenso genaue Resultate, und bei Rohglycerinen usw. geben Acetin- und Oxydationsmethode im allgemeinen keine wesentlich davon verschiedenen Resultate.

Der Wert der Extraktionsmethode liegt hauptsächlich in ihrer Eigenart, den zu analysierenden Körper zu isolieren und dann zu bestimmen, und das empfiehlt auch ihre Anwendung als Kontrollmethode neben den auf anderen Prinzipien beruhenden Methoden für Seifenunterlaugen, Glycerinwässer, wie für Rohglycerine und Dynamitglycerine.

## Die Chemie auf der Lütticher Weltausstellung.

Von Dr. ERWIN HÜTTNER.

(Eingeg. d. 28./8. 1905.)

An den malerischen Ufern der Maas und Ourthe erheben sich gegenwärtig die buntbeflaggten Pavillons und Baulichkeiten der Lütticher Weltausstellung. Weltausstellung! Der Name ist vielleicht doch etwas zu kühn gewählt, denn wenn es auch an die dreißig Staaten sind, die sich an der Ausstellung beteiligen, so überwiegt doch Frankreich und Belgien dermaßen, daß die Benennung belgisch-französische Ausstellung wohl angebrachter erscheinen dürfte. — Die Ausstellung besteht eigentlich aus vier Teilen, dem schattigen Parc d'Acclimation und de la Boverie, dem Parc de Vennes, der den Hauptpalast — Halles genannt — enthält, und dem Parc de Fragnée, in dem meist die Vergnügungsorte ihren Platz gefunden haben. Gänzlich abseits von diesen miteinander zusammenhängenden Teilen liegt der Parc de Cointe, der zur Abhaltung der landwirtschaftlichen Ausstellungen sowie zu sportlichen Übungen und Schaustellungen dient.

In den drei erstgenannten Anlagen muß sich nun der Chemiker, allerdings mit ziemlicher Mühe, das herausuchen, was ihn interessiert, denn die einzelnen Abteilungen liegen recht verstreut auf diesem gewaltigen Terrain.

Betritt man die Ausstellung beim Haupteingang Fragnée, so findet man gleich links ein mächtiges, strohgedecktes Bauernhaus, auf dem mit großen, weißen Lettern die Worte „Nitrate de Soude“ zu lesen sind. — Es ist dies eine Ausstellung, veranstaltet von der „Delegation der vereinigten Salpeterproduzenten für Belgien und Holland“, die recht interessant ist.

Wir sehen hier die rohe Caliche und in großen Bildern ihren Abbau und die Art und Weise ihrer Verarbeitung auf Chilesalpeter und seine Nebenprodukte. In anschaulicher Weise ist die große Bedeutung des Salpeters für die Landwirtschaft dargestellt, und es steht dem Besucher eine reiche Literatur in mehreren Sprachen über dieses Gebiet zur Verfügung. — Anschließend an diese Ausstellung befinden sich diverse Pflanzenkulturen, die den Einfluß der einzelnen Elemente auf das Wachstum und Gedeihen der Pflanzen in lehrreicher Weise demonstrieren.

Wir kommen nun an dem hochinteressanten Pavillon und Bohrturm der „Erkelenzer Tiefbohrgesellschaft“ vorbei, in dem man sehen kann, welcher Mittel sich die moderne Technik bedient, um Hunderte von Metern in das Erdinnere einzudringen, um uns von den daselbst verborgenen Schätzen Kunde zu bringen. — Sehr schön sind