

Rückstand wurde darauf mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, zur Beseitigung des Blei- und Zinkoxyds und Zinksilicats, alsdann nochmals mit Ammoniak, um die letzten Mengen von Zinkoxyd, die bekanntlich durch Natriumhydrat nur schwer entfernt sind, auszulaugen. Der nunmehr erhaltene Rückstand, welcher zur Controle des Verfahrens ausgesüsst, getrocknet und gewogen wurde, musste also, außer der Gangart und den Oxyden, die ersehnten Sulfide enthalten.

eisenreichen Erzen als Endziel etwa 2 Proc. zu betrachten sind, da alsdann — soweit technisch erreichbar — alles Schwefelzink in Oxyd umgewandelt ist. Allerdings ist für den Zinkdestillationsprozess auch dieses Schwefeleisen nicht angenehm, da es — alsbald mit dem Muffelmaterial verschlackend — die Destillationsgefässe zerstört. Es steht aber außer allem Zweifel, dass der bei nachdrücklicherer Abröstung erzielte Mehrgehalt an Eisenoxyd, in der Muffel zum

Analysenbefunde der Blenden (Proc.)

		Oberschlesien			Schweden			Erzgebirge	Steiermark	
		a	b	c	a	b	c		a	b
I. roh	Zn	32,64	22,58	33,07	31,66	35,92	32,45	44,60	44,95	42,80
	Fe	5,95	7,12	4,66	10,53	8,64	10,75	4,29	0,72	0,97
	Pb	3,12	3,20	2,88	6,88	11,10	5,38	2,50	1,12	0,85
	Mn	—	—	—	—	1,30	0,10	—	—	—
II. geröstet . . .	Zn	43,60	30,04	39,81	35,22	40,72	34,90	51,70	50,10	49,66
	Fe	8,11	10,00	5,73	11,78	9,17	11,62	5,12	0,84	1,16
	Pb	3,97	4,19	3,31	7,24	12,04	5,68	2,86	1,20	0,97
	Mn	—	—	—	—	1,46	—	—	—	—
Im ausgelau- ten Rückstand auf II umge- rechnet III	Zn	0,42	0,30	0,58	0,26	0,46	0,18	0,22	—	0,18
	S met.	1,64	1,83	2,02	1,30	2,40	1,06	1,29	0,36	0,68
	ber. Zn S	0,62	0,45	0,87	0,39	0,69	0,27	0,33	—	—
	S, an Fe geb.	1,44	1,68	1,73	1,17	2,17	0,98	1,18	0,36	0,59
also Schwefel geb. an	ber. Fe S	3,96	4,62	4,74	3,22	5,97	2,69	3,24	0,99	1,62
	Zn	0,20	0,15	0,29	0,13	0,23	0,08	0,11	—	0,09
	Fe	1,44	1,68	1,73	1,17	2,17	0,98	1,18	0,36	0,59
	Zn : Fe	1 : 7	1 : 11	1 : 6	1 : 9	1 : 10	1 : 12	1 : 11	1 : ∞	1 : 6 1/2

Ein Theil dieses Laugerrückstandes wurde in einer Vorprüfung nochmals auf Schwefelsäure untersucht und als frei davon befunden. Alsdann wurden — in vierfacher Controle — je 5 g dieses Rückstandes mit Salzsäure oxydiert und aus der Lösung in üblicher Weise die Schwefelsäure bestimmt. Ein anderer Theil wurde in gleichmaliger Wiederholung untersucht auf seinen Gehalt an Blei, Zink und Mangan. Da in allen Fällen und bei sämtlichen untersuchten Blenden Blei und Mangan in diesem Rückstande nicht mehr nachweisbar waren, der ermittelte Zinkgehalt jedoch nur $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{12}$ der gefundenen Schwefelmenge in Anspruch nahm, so ist damit der Beweis geführt, dass der in der totgerösteten Zinkblende noch vorhandene „sulfidische“ Schwefel fast ausschließlich an Eisen gebunden ist. Da die Abröstung der Blende ein Oxydationsprozess ist, so kann ferner die Bildung von Eisenbisulfuret, Fe_2S , hierbei nicht erfolgen. Es ist daher dieser Schwefel vorhanden in der Form von Einfach-Schwefeleisen, FeS .

Die Zusammenstellung der Analysenbefunde bekundet nun recht augenfällig, dass ein Abrösten auf 0,5 Proc. Metallschwefel und darunter wohl nur bei ganz eisenarmen Blenden angezeigt ist, dass dagegen bei

Oxydul verwandelt, gleichfalls mit den Muffelwandungen versintern und diese zerfressen würde.

Durch Abröstung auf 2 Proc. Schwefel ist daher ein für den Hüttenmann belangreicher Metallverlust in Gestalt von flüchtigem Schwefelzink nicht zu befürchten, wie auch diesbezügliche Verhüttungsversuche bestätigen. Ob indess das verschlackende Schwefeleisen die Fähigkeit besitzt, mechanisch mehr Zinkoxyd aus dem Beschickungsmaterial zurückzuhalten, als die gleiche Menge versinterndes Eisenoxydul dies vermag, ist eine rein theoretische Frage, da deren Lösung praktische Folgen kaum hätte.

Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor.

Von

Max Gröger.

Alkalijodide werden durch Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung vollständig in Alkalijodate übergeführt, während Alkalibromide und -chloride dadurch nicht verändert werden. Dieses

Verhalten wurde schon von Reinige (Chem. Centr. 1871, 303) dazu benutzt, um aus dem Permanganatverbrauch die Menge des zu bestimmenden Jodides nach der Gleichung

$$KJ + K_2Mn_2O_8 = KJ O_3 + K_2O + 2MnO_2$$

zu berechnen. Mac Culloch (Chem. Centr. 1888, 419 u. 617) zeigte aber, dass die Oxydation nicht genau in dieser Weise verläuft, weil der ausgeschiedene Kaliummanganitniederschlag weniger Sauerstoff enthält, als dem Manganhyperoxyd entspricht, was ich durch eigene Versuche, bei welchen Kaliumpermanganatlösungen von verschiedener Stärke und Alkalinität zur Anwendung kamen, bestätigt fand. Mac Culloch vertreibt daher im Filtrat vom Manganitniederschlag nach dem Ansäuern die flüchtige Chlor- und Bromwasserstoffsäure, reducirt die zurückbleibende nichtflüchtige Jodsäure wieder zu Jodwasserstoff und bestimmt diesen gewichts- oder maassanalytisch. Viel einfacher und zuverlässiger ist es jedoch, die durch Oxydation entstandene Jodsäure, ohne vorhergehende Reduction, direct jodometrisch zu bestimmen.

Man löst die gewogene Probe, welche die Kalium- oder Natriumverbindungen von Jod, Brom und Chlor enthält, in Wasser zu einem bestimmten Volumen auf. Von dieser Lösung gibt man eine gemessene Menge, welche nicht mehr als höchstens 50 mg Jod enthält, in ein Körbchen, erhitzt auf dem kochenden Wasserbade und tropft eine Lösung von reinem Kaliumpermanganat in der 25-fachen Menge Wasser so lange zu, bis die Flüssigkeit über dem sich ausscheidenden braunen Manganitniederschlag auch nach einige Minuten andauerndem Erhitzen stark geröthet bleibt. Zur Zerstörung des Permanganatüberschusses fügt man einige Tropfen Alkohol zu, wartet, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, filtrirt dann durch ein dichtes genässtes Filter, spült das Körbchen wiederholt mit heissem Wasser aus, ohne den zum Theil an den Wänden fest haftenden Niederschlag zu beachten, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser aus.

Nimmt man zur Untersuchung eine zu grosse Probe, so erfordert das Auswaschen viel Zeit; bei oben angegebener Jodmenge genügt, wenn man das Filter erst dann wieder mit Wasser vollgießt, bis die Flüssigkeit vollkommen abgelaufen ist, ein vier- bis fünfmaliges Auswaschen und ist dieses in 20 bis 30 Minuten vollendet. Das Filtrat enthält sämmtliches Jod als Alkalijodat. Nach völligem Erkalten versetzt man daselbe mit ungefähr 0,5 g jodatfreiem Jodkalium, säuert mit Salzsäure an und misst

das nach der Gleichung

$$KJ O_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + J_2$$

ausgeschiedene freie Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator. Da die ausgeschiedene Jodmenge sechsmal so gross ist, als die zu bestimmende, so zeigt 1 cc $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat 12,654 : 6 = 2,109 mg Jod an.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden Lösungen von reinen Alkalihalogenverbindungen, deren Gehalt gewichtsanalytisch sorgfältig bestimmt worden war, in verschiedenen Verhältnissen gemischt und auf beschriebene Weise untersucht.

KJ	Angewendet mg		Verbraucht cc $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat	mg J	
	K Br	K Cl		gefunden	berechnet
50	—	—	18,15	38,28	38,22
40	—	—	14,50	30,58	30,57
30	—	—	10,90	22,99	22,93
20	—	—	7,20	15,18	15,29
10	—	—	3,60	7,59	7,64
50	100	—	18,10	38,17	38,22
40	200	—	14,45	30,47	30,57
30	300	—	10,85	22,88	22,93
20	400	—	7,25	15,29	15,29
10	500	—	3,65	7,69	7,64
50	—	100	18,15	38,28	38,22
40	—	200	14,45	30,47	30,57
30	—	300	10,85	22,88	22,93
20	—	400	7,25	15,29	15,29
10	—	500	3,65	7,69	7,64
50	100	100	18,10	38,17	38,22
40	200	200	14,50	30,58	30,57
30	300	300	10,90	22,99	22,93
20	400	400	7,30	15,39	15,29
10	500	500	3,70	7,80	7,64

Na J	Angewendet mg		Verbraucht cc $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat	mg J	
	Na Br	Na Cl		gefunden	berechnet
60	—	—	24,05	50,72	50,77
30	—	—	12,05	25,41	25,39
10	—	—	4,00	8,44	8,46
50	100	—	20,05	42,28	42,31
20	500	—	8,00	16,87	16,92
40	—	200	16,05	33,85	33,85
10	—	500	4,05	8,54	8,46
60	100	200	24,05	50,72	50,70
30	200	400	12,00	25,31	25,39
10	300	600	4,00	8,44	8,46

Sind ausser den Halogenverbindungen des Kaliums und Natriums noch die des Ammoniums zugegen, so bildet sich bei der Oxydation aus dem durch das freiwerdende Alkali ausgetriebenen Ammoniak salpetrigsaures Kalium. Beim Ansäuern des Filtrates vom Manganitniederschlag wird dann salpetrige Säure frei, welche aus dem zugesetzten Jodkalium Jod ausscheidet, wodurch der Jodgehalt zu hoch gefunden wird. Die Ammoniumsalze müssen also vor der Oxydation zerstört werden. Man versetzt die Probe in einem Körbchen mit einem kleinen Überschuss von Ätzkali und kocht, bis kein Ammoniak

mehr entweicht, prüft dann, ob die Lösung noch alkalisch reagirt und lässt dann erst Kaliumpermanganatlösung zufließen. Ein zu grosser Überschuss an Ätzkali ist zu vermeiden, weil in stark alkalischer Lösung die Reduction des Permanganates nicht vollständig ist — wie man an der Grünfärbung der Lösung erkennt — und dadurch ein Mehrverbrauch desselben bedingt bez. bei dem nachfolgenden Alkoholzusatz die Niederschlagsmenge vermehrt und dadurch das Auswaschen unnöthigerweise erschwert wird. Man lässt rasch soviel Permanganat zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern violett erscheint, erwärmt dann noch 5 Minuten, zerstört den Permanganatüberschuss durch Alkohol und verfährt im Übrigen wie oben.

Natürlich darf man zum Wegkochen des Ammoniaks auch nicht zu wenig Ätzkali verwenden, da sonst die Flüssigkeit durch Dissociation der Ammoniumsalze sauer wird und auf Zusatz von Permanganat Joddämpfe entweichen. Das Ätzkali muss frei von Nitrit sein.

Angewendet mg	NH ₄ J NH ₄ Br NH ₄ Cl	Verbraucht cc 1/10 N.-Thiosulfat	mg J	
			gefunden	berechnet
60	—	24,95	52,62	52,52
40	600	16,60	35,01	35,02
20	—	8,35	17,61	17,51
20	600	8,30	17,50	17,51

Der Judgehalt des käuflichen häufig chlor-, brom- und cyanhaltigen Jodes lässt sich durch Überführung des Jodes in Jodsäuresalz ebenfalls mit voller Schärfe bestimmen.

Man wägt 0,5 bis 1 g Jod in einem Wägefläschchen genau ab, wirft dasselbe in ein Kölbchen, in welchem man 0,5 bis 1 g reines Ätznatron in wenig Wasser aufgelöst hat, und wägt zurück. Den Inhalt des Kölbchens spült man in einen $\frac{1}{4}$ l-Kolben, verdünnt mit Wasser bis zur Marke, schüttelt durch, pipettirt 25 cc in ein Kölbchen, erwärmt, oxydirt mit Permanganat, entfärbt mit Alkohol, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Jodsäuresalz wie oben.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, wurde reines trockenes Jod nach dem von Meineke (Chem. Centr. 1892, II. 502) beschriebenen Verfahren dargestellt und in dieser Weise untersucht.

mg Jod eingewogen	cc 1/10 N.-Thiosulfat verbraucht	gefunden Jod	
		mg	Proc.
954,0	45,20	953,3	99,92
866,0	41,05	865,7	99,96
838,2	39,65	837,3	99,89

551 mg desselben Jodes in Jodkaliumlösung gelöst beanspruchten 43,5 cc $1/10$ N.-Thiosulfat, entsprechend 550,4 mg Jod oder 99,89 Proc.

Eine Probe chlorhaltigen Jodes in Jodkalium gelöst zeigte bei direkter Titration in zwei Versuchen 100,20 und 100,28 Proc. Jod, nach der Überführung in Jodat aber nur 99,42 und 99,36 Proc. Der Unterschied von im Mittel 0,85 Proc. stellt die Jodmenge vor, welche aus dem Jodkalium durch das Chlor in Freiheit gesetzt worden ist.

K. K. Staatsgewerbeschule Wien I. 23. November 1893.

Nochmals über die Anwendung des Weinsteins für die Stellung der Normallaugen.

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger.

H. Borntraeger hat (Chemzg. 1881) die Anwendung des chemisch reinen Weinsteins für die Stellung der Normallaugen empfohlen. Ich habe diesen Vorschlag aufgenommen und weiter ausgeführt (Z. anal. 1886, 327; 1892, 43), sowie ferner das Kaliumbitartrat auch als Ausgangspunkt für die Herstellung der Laugen vorgeschlagen (d. Z. 1892, 294). An dem Salze rühmte ich den fast vollständigen Mangel an Hygrokopicität, die leichte Beschaffung als reines Präparat und seine Unveränderlichkeit im trockenen Zustande. Auch Heidenhain (Z. anal. 1891, 226) hat das Kaliumbitartrat für die Controle der Normallaugen empfohlen. Er hebt hervor, dass das Salz wasserfrei krystallisiert, kaum hygrokopisch ist, sich bei höherer Temperatur trocknen und unbegrenzt lange aufbewahren lässt.

Wie ich weiter aus dem Auszuge einer mir leider nicht zugänglichen Abhandlung von Parsons (das. 1893, 452) entnehme, bestätigte dieser Autor, dass das Kaliumbitartrat mit Vortheil zur Urtiterstellung der Laugen dienen könne. Er fügte aber hinzu, dass das Salz, wenn nach meiner Vorschrift (s. o.) dargestellt, einer noch dreimaligen Umkrystallisirung aus salzsaurer Lösung bedürfe, um ganz rein zu sein.

Salzer (Z. anal. 1893, 529; vgl. S. 542 d. Z.) erwähnt, dass er bei der Titrirung von je 0,2 g zweier Weinsteine, welche beide den Anforderungen der Ph. G. III genügt hatten und völlig trocken waren, statt der berechneten 10,65 cc $1/10$ -Normalboraxlösung das eine Mal 10,60 verbraucht habe, das andere Mal aber nur 10,3 und 10,4 cc.