

führung mehrerer Analysen jedenfalls doch mehrere vollständige Apparate gehören, und dass wohl auch die Beaufsichtigung der Chlorirungsoperation nicht so sehr gering sein darf, denn „bei stärkerem Erhitzen wird das Eisen plötzlich stark angegriffen, Eisenchloriddämpfe gehen stürmisch über und der Versuch ist verloren“. Ein grosser Nachtheil des Verfahrens, zumal für die Analyse von zur Entzinnung angekauften Blechabfällen, scheint mir darin zu liegen, dass man nur 2 bis 3 g Material verwenden kann.

Ich habe mich bemüht, ein Verfahren ausfindig zu machen, dass die Langwierigkeit der alten Methode und die Übelstände des Chlorverfahrens vermeidet und bin unter Anlehnung an ein ebenfalls technisch angewendetes Entzinnungsverfahren zu einer Methode gelangt, die, glaube ich, an Einfachheit wenig zu wünschen übrig lässt.

Weissblech wird durch einige Minuten langes Kochen mit Salzsäure von 8 bis 10 Proc. HCl vollständig entzint, ohne dass verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Eisen in Lösung gehen.

Ich digerire gewöhnlich 25 g des mässig zerkleinerten Materials<sup>1)</sup> einigemal je fünf Minuten lang mit je 50 cc 10 proc. Salzsäure in einem Becherglase bei Siedehitze und giesse die zinnhaltige Lösung in einen  $\frac{1}{4}$  l-Kolben ab. Man erkennt leicht an dem Aussehen der Schnitzel, wann die Entzinnung vollständig ist; meist sind schon zwei, immer höchstens vier Behandlungen genügend. Die Lösung ist farblos und braucht, da sie Kohle nicht enthält, nicht filtrirt zu werden. Von der zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit bringt man 50 cc in ein 100 cc-Kölbehen, setzt Ammoniak hinzu, bis eben Zinnoxidulhydrat auszufallen anfängt, fügt 10 cc starkgelbes Schwefelammonium hinzu, schüttelt um und füllt auf.

50 cc des Filtrates, entsprechend 2,5 g Ausgangsmaterial, werden im Erlenmeyerkolben mit Wasser verdünnt und bis zur vollständigen Ausfällung des Zinnsulfids mit Essigsäure versetzt; man lässt gut absetzen, am besten bis zum folgenden Tage und bringt mit Hülfe einer 10 proc. Lösung von Ammoniumacetat auf das Filter.

Da man statt Kaliumsulfid Ammoniumsulfid angewendet hat, was wegen der Abwesenheit von Kupfer durchaus zugänglich ist, kann man sich das Auswaschen auf dem Filter ersparen, man kann auch, da ja überhaupt glühbeständige Dinge ausser der Zinnverbindung nicht in der Lösung vorhanden

sind, die 50 cc derselben direct im Porzellantiegel eindampfen und weiter behandeln; ich ziehe indessen die Ausfällung mit Essigsäure vor. Den scharf getrockneten Niederschlag bringt man mit dem Filter in den Tiegel und glüht, bis die Asche weiss ist, bez. wiederholt unter Zusatz eines Stückchens von Ammoniumcarbonat. Dass die nach diesem Verfahren erhaltenen Zahlen sich mit den Resultaten der gewöhnlichen Methode<sup>2)</sup> in Übereinstimmung befinden, beweisen die nachfolgenden Beispiele:

No.	Neues Verfahren	Gew. Methode
1	3,07 Proc.	3,06 Proc.
2	2,26	2,26
3	2,56	2,64
4	1,94	1,91

Ich hätte das hier beschriebene Verfahren gern noch an Mustern, die stärker in ihrem Zinngehalt variiren, geprüft; ich habe aber, obwohl ich Bleche von ziemlich verschiedener Dicke analysirte, weitere Grenzen als 1,91 nach unten und 3,07 nach oben hier nicht beobachten können.

Lissabon, 8. April 1897.

### Schwefelbestimmung in Koks.

Von

N. Oteha.

Wiederholte tägliche Bestimmungen von Schwefel in Koks sind, besonders wenn man eine grössere Anzahl derselben neben einander machen soll, ziemlich zeitraubend und daher meist nicht innerhalb einer vom Auftraggeber gewünschten Frist zu erledigen. Hierzu gesellt sich noch der Umstand, dass der ausführende Chemiker häufig nicht im Besitze so vieler Plattingefässe sich befindet, um gleichzeitig mehrere derartige Analysen in Arbeit nehmen zu können. Des Weiteren: auf absolute Genauigkeit der Analysen wird seitens der Betriebsleiter häufig weniger gesehen als auf eine möglichst schnelle Ausführung derselben, und genügt es daher, wenn die chemische Untersuchung nur einen für Betriebszwecke brauchbaren Anhalt gibt. Schliesslich ist es eine bekannte Thatsache, dass man trotz sorgfältigster Analyse aus verschiedenen Durchschnittsproben ein und desselben Materials mitunter recht erheblich von einander abweichende Analysenresultate erhält, die gefundenen Zahlen dann also nur Verhältnisswerthe bedeuten können.

Diese Gründe veranlassten Verfasser

<sup>1)</sup> Wenn es sehr ungleichmässig ist, werden bis zu 100 g in Arbeit genommen.

<sup>2)</sup> Statt des Kaliumsulfids wurde allerdings auch dabei Ammoniumsulfid angewendet.

dieses, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches bei möglichst kurzer Zeitdauer für Betriebszwecke brauchbare Werthe liefert. Bedenkt man, dass der Schwefel im Koks in dreierlei Form vorhanden sein kann, und zwar als sog. Metallschwefel in der Form von Sulfür, als organischer Schwefel und als Erdalkalisulfat, so ist dabei zu berücksichtigen, dass diese letzte Modification infolge des Ganges der Koksbereitung nicht oder doch nur in so geringer Menge vorhanden sein kann, dass die analytische Bestimmung derselben auf das Gesamtergebn einen kaum merklichen Einfluss hat. Bei der Bestimmung des Metallschwefels bieten sich keine erheblichen Schwierigkeiten. Zieht man weiter für die Bestimmung des organischen Schwefels in Betracht, dass es gelingt, durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von Wasserstoff im Status nascendi den Schwefel aus organischen Verbindungen in Form von Schwefelwasserstoff zu erhalten, so ist ein einfacher Weg zur Schwefelbestimmung in Koks gegeben, und zwar: Kochen des Koks mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Zusatz eines beim Auflösen Wasserstoff erzeugenden Metalles (Zn, Al o. dgl.) und Auffangen des entwickelten Schwefelwasserstoffs mittels Cadmiumacetats zur colorimetrischen Bestimmung oder mittels eines Oxydationsmittels zur Gewichtsanalyse. Der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff gewährt ausserdem den Vortheil, als Träger des gewonnenen Schwefelwasserstoffs zu dienen.

Wo es nun auf eine möglichst schnelle Bestimmung ankommt, wäre die Wiborgh'sche Methode mit Vortheil anzuwenden, die bei richtiger Innehaltung der dafür gültigen Vorschriften recht gute Resultate liefert\*). Verfasser verfährt hierbei folgendermaassen: Von der feinst gepulverten und innigst gemischten Probesubstanz werden 0,1 g abgewogen und in den mit kochendem Wasser und einigen Stückchen reinsten Zinks oder Aluminiums beschickten Entwicklungskolben des Wiborgh'schen Apparates gegeben und derselbe wieder geschlossen. Nachdem nach einigen Minuten durch Kochen aller Sauerstoff aus dem Apparat entfernt ist, werden durch den Glockentrichter etwa 50 cc heisse verdünnte Schwefelsäure (1:3) zugegeben und die Probe im langsamen Sieden durch 15 bis 20 Minuten erhalten. Darauf wird die Zeugscheibe abgenommen und nach dem Trocknen derselben der Schwefelgehalt in

\*) Verfasser hat nach langjährigen Erfahrungen gefunden, dass die ältere ursprüngliche Construction des Wiborgh'schen Schwefelbestimmungsapparates im Allgemeinen zuverlässigere Resultate ergibt.

bekannter Weise festgestellt. — Zur Oxydationsmethode (Bromsalzsäuremethode oder andere) verwendet man nach Belieben 5 g und mehr Probesubstanz und dementsprechend mehr Zink oder Aluminium und Salzsäure.

Die nach obigem Verfahren gewonnenen Resultate stimmten mit den ausgeführten Vergleichsanalysen recht gut überein, und waren selbst bei der geringen Einwaage von 0,1 g nur Differenzen bis zu 0,15 Proc. zu verzeichnen, ein für Betriebszwecke hinreichend genügendes Resultat.

## Über die Ursache der niedrigen Jodzahl von Leinkuchenfetten.

Von

G. Fassbender und J. Kern.

Bei Untersuchung von Leinkuchenfetten machten B. A. Ketel und A. C. Antusch (d. Z. 1896, 581) die Wahrnehmung, dass die Jodzahlen des in den Kuchen enthaltenen Fettes weit niedriger waren als die Jodzahl des Gesamtfettes aus noch so stark verunreinigter Leinsaat. Das Öl einer Leinsaat, die mit 20 Proc. Kohlsamen versetzt war, gab als Jodzahl immerhin noch 170, während das Öl aus Kuchen, die nach Schätzung weniger als 10 Proc. Verunreinigungen enthielten, Jodzahlen wie 166, 167 u. s. w. zeigten. Hieraus glaubten die genannten Autoren schliessen zu müssen, dass die untersuchten Leinkuchen einen Zusatz fremden Öles, etwa von Baumwollsaatöl, erhalten hätten. Daraufhin bemerkte Mastbaum (d. Z. 1896, 719), es sei nicht nöthig, eine solche Annahme zu machen, da sich die niedrige Jodzahl des Leinkuchenfettes gegenüber der höheren Zahl der Leinsaat wohl aus verschiedenen anderen Umständen erklären lasse. Er machte u. a. darauf aufmerksam, dass beim Pressen eine Trennung der verschiedenen, ein Pflanzenöl zusammensetzenden Glyceride stattfindet, dass vorwiegend die leichter flüssigen der ungesättigten Fettsäuren ausfliessen, und die festeren Glyceride, mit durchgängig niedrigerer Jodzahl, vorwiegend im Presskuchen verbleiben.

Für denjenigen, der die Verhältnisse der Leinöl- und Leinkuchenfabrikation am Niederrhein kennt, kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die verschiedene Consistenz des Leinsamenfettes einerseits und des Öles der die Leinsaat gewöhnlich verunreinigenden Samen andererseits eine ausreichende Ursache für die auffallend niedrige Jodzahl des Leinkuchenfettes ist. Die in den Öl-