

wandten Stereochemie werden die Fermente und Mikroorganismen, die ein so vorbildliches Verständniss für chemische Vorgänge bez. für die Einleitung derselben besitzen, auch fernerhin eine führende Rolle spielen.

### Ueber die Haltbarkeit von Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat als Titersubstanzen.

Von Dr. Dupré jun. und A. von Kupffer.

In der „Chemiker-Zeitung“ 25, 900 schlägt Wagner die Einführung einheitlicher Titer-substanzen vor, u. a. Kaliumtetroxalat als Titer-substanz für alkalimetrische und oxydimetrische Zwecke, Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat als Titer-substanzen für oxydimetrische Zwecke. Ersteres Salz empfiehlt er deshalb ganz besonders, weil es sich sowohl alkalimetrisch wie acidimetrisch bestimmen lässt. Wir haben beide Titer-substanzen ganz besonders auf ihr Verhalten beim Aufbewahren geprüft, worüber in der über diesen Gegenstand bereits veröffentlichten Litteratur wenig zu finden war. Kaliumtetroxalat hat bereits Meinecke<sup>1)</sup> untersucht und gefunden, dass sich dieses Salz nur durch mehrfaches Umkrystallisiren und wochenlanges Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig chemisch rein darstellen lasse, ohne nähere Angaben über die Haltbarkeit des Salzes zu machen.

Sörensen empfiehlt<sup>2)</sup> Natriumoxalat als ein leicht chemisch rein darstellbares und auch luftbeständiges Salz, ohne jedoch die Luftbeständigkeit des letzteren mit Zahlen zu belegen.

Um festzustellen, ob beide Salze die an eine Titer-substanz zu stellende Forderung der Haltbarkeit besitzen, haben wir eine Reihe von guten Handels- und selbsthergestellten Präparaten in bestimmten Zwischenräumen untersucht.

Die von uns benutzte Permanganatlösung stellten wir nach Treadwell<sup>3)</sup> mit elektrolytisch gefälltem Eisen ein.

Die Methode ist etwas Zeit raubend, liefert aber ausgezeichnete Resultate. Das elektrolytisch gefällte Eisen zeigte nach dem Abspülen mit Wasser, Alkohol und Äther eine gleichmässig graue, vollständig oxydationsfreie Farbe und löste sich klar in Schwefelsäure. Bei den nachherigen Titrationen wurden möglichst dieselben Bedingungen wie bei der Titerstellung innegehalten. Benutzt wurde eine Schwefelsäure 1:3 und bei c. 40°C. titrirt.

Die Prüfung der Salze geschah zum Theil alkalimetrisch, wobei Phenolphthalein das eine Mal in der Kälte, das andere Mal in der Wärme als Indicator diente. Die benutzte Normalsäure war mit chemisch reiner Soda eingestellt, die Normallauge kohlensäurefrei; von Zeit zu Zeit wurden sämmtliche Normallösungen controlirt.

Kaliumtetroxalat No. 4 und 5 stellten wir her nach der Vorschrift von Kraut<sup>4)</sup> durch Vermischen einer heissgesättigten Lösung von Kaliumoxalat mit der berechneten Menge einer heissgesättigten Oxalsäurelösung und Reinigen des erhaltenen Productes durch Umkrystallisiren, Natriumoxalat 7 durch Aufeinanderwirken heißer Lösungen chemisch reiner Soda und chemisch reiner Oxalsäure, heißer Lösungen, um die Bildung des sauren Salzes zu vermeiden.

No. 1—5 Kaliumtetroxalate. No. 6—7 Natriumoxalate. No. 1, 2, 3 und 6 sind Handelsprodukte; No. 4, 5 und 7 selbsthergestellte Präparate.

	oxydim.	alkalim.
	No. 1.	
	99,11 Proc.,	
nach 24 Tg.	98,99	nach 29 Tg. 98,88 Proc.
- 39 -	98,99	- 50 - 98,88 -
- 60 -	98,68	-
	No. 2.	
	100,75 Proc.,	
nach 25 Tg.	100,36	nach 29 Tg. 100,41 Proc.
- 60 -	99,99	- 50 - 100,41 -
	No. 3.	
	98,99 Proc.,	
nach 24 Tg.	98,74	nach 29 Tg. 98,88 Proc.
- 39 -	98,74	- 50 - 98,88 -
- 60 -	98,61	-
	No. 4.	
	99,73 Proc.,	
nach 25 Tg.	98,74	-
- 49 -	98,60	nach 50 Tg. 98,71 Proc.
- 64 -	97,99	-
- 85 -	97,99	-
	No. 5.	
	99,36 Proc.,	
nach 15 Tg.	99,36	nach 5 Tg. 99,56 Proc.
- 35 -	99,36	- 27 - 99,56 -
	No. 6.	
	99,30 Proc.,	
nach 23 Tg.	99,30	-
- 38 -	99,24	-
- 59 -	99,11	-
	No. 7.	
	99,36 Proc.,	
- 15 -	99,36	-
- 35 -	99,36	-

Beide Titer-substanzen, Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat sind, wie aus dem angeführten Zahlenmaterial ersichtlich, schwierig chemisch rein darzustellen; weder Handels- noch selbsthergestellte mehrfach umkrystallisierte Präparate erreichen den erforderlichen

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1895, 1.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chemie 36, 639.

<sup>3)</sup> Treadwell B. II S. 68.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 126, 629.

Reinheitsgrad. Es finden sich Differenzen von + 0,75 bis - 2 Proc. Die Haltbarkeit des Kaliumtetroxalates lässt sehr viel zu wünschen übrig; nur ein einziges selbsthergestelltes Präparat 5 zeigte sich beständig, die übrigen zeigten während einer Beobachtungsdauer von ca. 3 Monaten mehr oder weniger grosse Abnahmen, bis zu 2 Proc.

Natriumoxalat weist nur geringe Differenzen bis zu 0,2 Proc. auf, ist also als beständig anzusehen, leider aber ebenso schwierig chemisch rein darstellbar wie Kaliumtetroxalat.

Kaliumtetroxalat besitzt dagegen nicht, wie das Analysenmaterial zeigt, die an Titorsubstanzen zu stellende Forderung der Haltbarkeit.

Zur Abhandlung in Heft 10 ist zu bemerken, dass Essigsäure (bei Abwesenheit eines Acetats) aus Thiosulfaten in der Kälte Schwefel abscheidet, Erwärmung begünstigt die Abscheidung. *Dupré jun.*

Chemisches Laboratorium des Höheren Technischen Instituts Cöthen.

### Ueber die beim Rösten silberhaltiger Zinkblenden eintretenden Verluste an Edelmetall.

Von C. Sander-Chaudfontaine (Belg.).

Beim Rösten silberhaltiger Zinkblenden in Etagen-Röstöfen<sup>1)</sup>) treten Verluste an Edelmetall ein, über deren Grösse aber bisher wenig oder gar nichts bekannt ist. Es wurden daher die folgenden Versuche angestellt, deren Resultate in Tabelle I zusammenge stellt sind. Unter „Röstverlust“ ist hier der Gewichtsverlust zu verstehen, den die Blende nach ihrer Röstung erlitten hat, und müssen die fixen Bestandtheile des Erzes eine dem Röstverlust entsprechende Anreicherung erfahren.

Tabelle II enthält Angaben über die wichtigsten Bestandtheile der in Frage kommenden Roherze.

Tabelle I.

Bezeichnung	Röstverlust Proc.	Silbergehalt der Blenden		Auf 100 g Ag gingen ver- loren in %
		roh g p. t.	geröstet g p. t.	
Blende M. V.	10,50	340	335	11,77
- M. P.	10,05	413	410	10,68
- F.	11,25	230	227,5	12,15
- C.	12,70	324,5	330	11,22
- A.	12,00	375	375	12,00

Zu Tabelle I ist zu bemerken, dass die Silbergehalte durch die sog. Tiegelprobe ermittelt worden sind, und zwar wurden immer 20 g Erz mit 20 g Bleiglätte im eisernen Tiegel eingeschmolzen und das erhaltene silberhaltige Blei abgetrieben. Da jedoch nach dieser Methode bei schwefelhaltigen Substanzen ein kleiner Verlust an Edelmetall zu befürchten ist, indem etwas Silber in die Schlacke geht, so wurde, um vergleichbare Resultate zu erzielen, der gerösteten Blende so viel Schwefel zugesetzt, als sie beim Rösten verloren hatte. Dieser Zusatz schwankte je nach dem Schwefelgehalt der rohen und gerösteten Blende zwischen 4—6 g pro 20 g Einwage und soll nebenbei erwähnt werden, dass sich diese Vorsicht geradezu als unnötig erwies, indem die Unterschiede in den Resultaten, die mit oder ohne Schwefelzusatz erhalten wurden, in keinem Falle mehr als 5 g Ag in der Tonne Erz betragen.

Aus der letzten Spalte der Tabelle I ist ersichtlich, dass die Verluste an Edelmetall bei den 5 untersuchten Erzen fast gleich gross sind, obschon letztere in 2 verschiedenen Röstanstalten entschwefelt wurden. Es liegt mir allerdings fern zu behaupten, dass die Einbusse an Ag überall, bei jedem Erze und Silbergehalte wie bei den vorliegenden Blenden 10—12 Proc. des gesammten Silbers betrage, denn sie hängt besonders von der Temperatur ab, die im Röstofen herrscht. Die Verluste sind hauptsächlich auf Verflüchtigung des bei der Röstung gebildeten metallischen Silbers zurückzuführen und deshalb kann man annehmen, dass dieselben um so grösser sind, je höher die Temperatur des Röstofens ist.

Tabelle II.

Bezeichnung	Zink Proc.	Schwefel Proc.	Blei Proc.	Eisen Proc.	Kalk Proc.	Magnesia Proc.	Schwer- spat Proc.	Quarz Proc.
Blende M. V.	31,00	22,26	7,50	4,25	1,60	0,65	24,50	2,75
- M. P.	41,80	27,40	4,00	3,00	1,40	0,80	10,55	10,20
- F.	43,93	24,95	7,35	5,20	0,10	0,15	—	15,46
- C.	47,50	33,26	2,15	13,60	—	1,20	—	1,14
- A.	42,60	29,07	8,75	7,50	0,12	1,10	—	10,00

<sup>1)</sup> Im vorliegenden Falle handelte es sich um Maletra- und Liebig-Eichhorn'sche Öfen.

In der rohen Blende ist das Silber in den meisten Fällen als Schwefelsilber enthalten, welches sich beim Röstprocess in