

5 ccm dieser gelb gefärbten Lösung im Apparat mit Jodwasserstoffsäure wurde kein Jodsilber erhalten.

Die Anwesenheit geringer Mengen von Na_2CO_3 kommt überhaupt nicht in Betracht. Die Bestimmung störend sind also nur die leicht zu entfernenden Schwefel-, bei genauen Bestimmungen auch die ebenso leicht zu entfernenden Chlorverbindungen.

Ich lasse nun nur noch einige Glycerinbestimmungen in der Unterlauge, einmal nach Ausfällung der Schwefelsäure, das andere Mal nach Ausfällung der Schwefelsäure und des Chlors, folgen.

100 ccm Seifenlauge wurden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, in der Hitze die Schwefelsäure mit Baryumacetat ausgefällt und nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt. Von dem geringen Baryumsulfatniederschlag abfiltriert, wurden je 5 ccm, entsprechend je einem ccm ursprünglicher Lauge, im Apparat verarbeitet. Die Dauer einer jeden Bestimmung betrug 2 Stunden. Gewogen wurden

- I. 0,2102 g JAg gleich 8,25 Proz. Glycerin
- II. 0,2007 g - - 7,87 - -

Bei allen von mir bis jetzt ausgeführten Doppelbestimmungen war noch niemals eine derartige, immerhin beträchtliche Differenz aufgetreten. Schon diese deutet darauf hin, daß störende Beimengungen, in diesem Falle ClNa , zugegen waren. Bei nicht quantitativ verlaufenden Nebenreaktionen können eben unmerkliche Änderungen der Versuchsbedingungen schon stark merkliche Schwankungen der Resultate verursachen.

Beim zweiten Versuche wurden 20 ccm der Seifenlauge mit Wasser auf 100 ccm ergänzt und eine dem ClNa -Gehalte entsprechende Menge festen Silbersulfats zugesetzt. Die Umsetzung ist, namentlich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, in wenigen Minuten vollendet. Nachdem nun noch die Schwefelsäure mit Baryumacetat ausgefällt war, wurde filtriert, gewaschen (der Niederschlag wäscht sich gut aus), Filtrat und Waschwasser auf 70 ccm eingekocht und nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt. Je 5 ccm dieser Lösung, entsprechend je 1 ccm ursprünglicher Lauge, lieferten 0,2125 g JAg, entsprechend 8,34 Proz. Glycerin, und 0,2129 g JAg, entsprechend 8,35 Proz. Glycerin.

Nach diesen Erfahrungen kann für Glycerinbestimmungen in Seifenunterlaugen folgendes Verfahren empfohlen werden: Kann ein Fehler von einigen Zehntel Proz. vernachlässigt werden, so werden 20 ccm Lauge mit zirka dem doppelten oder dreifachen Volum Wasser verdünnt, die Schwefelsäure in der Hitze mit Baryumacetat ausgefällt, nach dem Erkalten

auf ein rundes Volum, z. B. 100 ccm aufgefüllt, abfiltriert oder klar abgegossen und 5 ccm der so erhaltenen Flüssigkeit dem von Zeisel und mir ausgearbeiteten (l. c.) Verfahren unterworfen. Ist große Genauigkeit erwünscht, so werden 20 ccm Lauge, wie oben, verdünnt, die dem Chlorgehalte entsprechende Menge festen Silbersulfats zugefügt, einige Minuten unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und die Schwefelsäure mit heißer Baryumacetatlösung ausgefällt. Das Volumen des gebildeten Niederschlages kann nicht mehr vernachlässigt werden. Man filtriert daher (die Trübung der ersten Anteile des Filtrates ist belanglos), wäscht den Niederschlag barytfrei, und kocht Filtrat und Waschwasser im schiefgestellten Kolben auf etwa 80 ccm ein. Die anfänglich durchs Filter gegangene geringe Menge des Niederschlags färbt sich hierbei dunkel. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit im Meßkolben mit Hilfe des zum Ausspülen des Kochkolbens verwendeten Wassers auf 100 ccm gebracht und 5 ccm entsprechend 1 ccm der ursprünglichen Unterlauge zur Bestimmung verwendet.

Zur

Analyse von Schwefelkies und Abbrand.

Von Dr. R. List.

Wenngleich die quantitative Analyse des Schwefelkieses, insbesondere die Bestimmung des Schwefels durch die Arbeiten Lunge's, ich möchte sagen, bis auf jeden Handgriff in mustergültiger Weise, festgelegt ist, um in kürzester Zeit, wie es für den technischen Betrieb erwünscht ist, aufs genaueste den Schwefelgehalt zu ermitteln, möchte ich doch den Fachgenossen einige Erfahrungen und Verbesserungen mitteilen, die bezüglich der Analyse der Kiese und Abbrände im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind.

Die Schwefelbestimmung in den Kiesen geschieht nach Lunge¹⁾ bekanntlich durch Aufschließen des Kieses (0,5 g) mit Königswasser (10 ccm). Auch für die Kupferbestimmung im Kies und Abbrand, wo man der Genauigkeit wegen meistens nicht unter 5 g in Arbeit nimmt, wendet man zum Auflösen zunächst Königswasser an (ca. 50 ccm). Der Kies löst sich, namentlich wenn er sehr fein gepulvert ist, relativ rasch in Königswasser innerhalb weniger Stunden unter Abscheidung von Kieselsäure, Bleisulfat und Sulfaten der alkalischen Erden, weit schwieriger aber der

¹⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I, S. 244.

Abbrand, da bekanntlich das geglühte Eisenoxyd außerordentlich schwer selbst von konzentrierten Säuren angegriffen wird. Für den Abbrand bedarf es eines mehrtägigen Digerierens mit mindestens der zehnfachen Menge heißen Königswassers, bis alles Lösliche in Lösung gegangen, d. h. die abgeschiedene Kieselsäure und die andern unlöslichen Beimengungen als völlig farbloser, weißer Niederschlag erscheinen.

Es kam mir nun darauf an, bei der Analyse der Kiese und Abbrände das lästige Abrauchen mit Königswasser zu umgehen und eine möglichst rasch ausführbare, zuverlässige praktische Methode für das Fabriklaboratorium zu gewinnen.

Schwefelbestimmung im Kies. Die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure geschieht auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von Kies mit Natriumsuperoxyd. Das Natriumsuperoxyd ist, wie auch schon Lunge²⁾ angibt, schon seit einiger Zeit für diesen Zweck vorgeschlagen worden³⁾. Dieser Methode fehlte jedoch eine gewisse praktische Einfachheit, die ihr erst neuerdings von Fournier⁴⁾ gegeben worden ist. Da die Arbeitsweise Fourniers, welche die Analyse des Schwefelkieses ungemein vereinfacht, jedenfalls wenig Fachgenossen zugänglich ist, möchte ich sie hier kurz wiedergeben: 0,5 g feinstgepulverter Kies werden in einem gewöhnlichen schmiedeeisernen Tiegel mit 5—6 g gepulvertem Natriumsuperoxyd — das Handelsprodukt ist in dieser Form — innig gemischt und bei zugedektem Tiegel leicht über der einfachen Bunsenflamme erhitzt. Sobald die Mischung eine genügende Temperatur erreicht hat, beginnt die Reaktion von selbst, pflanzt sich rasch durch die ganze Masse fort und die Masse beginnt zu schmelzen. Sowie die Masse geschmolzen ist — die ganze Reaktion dauert kaum eine Minute — entfernt man die Flamme und läßt erkalten. Der abgekühlte Tiegel wird in 150—200 ccm Wasser eingetaucht. Die Schmelze löst sich sofort, namentlich wenn das Wasser vorher etwas erwärmt war. Der Tiegel wird herausgenommen, abgespült; das Ganze wird mit Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene Eisenoxyd hierdurch wieder in Lösung gebracht und darauf die Flüssigkeit filtriert. Das Eisen wird aus dem fast kochend gemachten Filtrat mit Ammoniak gefällt, wieder abfiltriert, gut ausgewaschen und das Filtrat kochend heiß mit Chlorbarium gefällt. Es wird also genau in der gleichen Weise verfahren, wie es Lunge vorschreibt.

²⁾ ibidem, S. 247.

³⁾ vgl. Glaser, J. of the Am. Soc. 1898, S. 133.

⁴⁾ *Revue générale de Chimie pure et appliquée* 1903, S. 77.

Ich habe nun gefunden, daß es ganz unnötig ist, nach Auflösen der Schmelze in Wasser, die Lösung anzusäuern und wieder alles Eisenoxyd in Lösung zu bringen und darauf wieder alles Eisen durch Ammoniak auszufällen. Es genügt vielmehr die heiße Lösung der Schmelze annähernd mit Salzsäure zu neutralisieren (10 ccm konz. Salzs.) und das unlösliche, sich ziemlich flockig abscheidende Eisenoxydhydrat abzufiltrieren. Das Abstumpfen des freien Alkalis ist nötig, da sonst leicht ein Reißen des Filters eintritt. Das auf dem Filter verbliebene Eisenoxydhydrat läßt sich leicht mit kochend heißem Wasser auswaschen, wenn man genau in der Weise verfährt, wie es Lunge für das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd vorschreibt. Der Niederschlag läßt sich dann ziemlich rasch mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion auswaschen, so daß man höchstens 250—300 ccm Filtrat für die Fällung mit Chlorbarium erhält. Die ganze Schwefelbestimmung läßt sich bis zur Wägung in zwei Stunden ausführen. Diese Methode ergibt, mit der Lungeschen Methode der nassen Aufschließung verglichen, bei Reinheit des Kiesmaterials, d. h. Abwesenheit größerer Mengen von Sulfaten des Bleis und der alkalischen Erden, völlige Übereinstimmung im Schwefelgehalt. Sind letztere jedoch vorhanden, so werden sie durch das Natriumsuperoxyd aufgeschlossen, und man findet den Schwefelgehalt um ein Geringes zu hoch, in maximo 0,3—0,4 Proz. Handelt es sich also um eine absolut genaue Feststellung des Schwefelgehaltes, so ist die Lungesche nasse Methode anzuwenden; die trockene Methode mit Natriumsuperoxyd ist dagegen in der Fabrikanalysen-Praxis wegen ihrer raschen Ausführung von großem Wert. Vor der Fresenius'schen Aufschließungsmethode auf trockenem Wege hat diese Bestimmungsmethode den Vorzug, daß sie ungemein rasch auszuführen ist, und daß man den kostbaren Platintiegel umgeht, der bekanntlich durch alle oxydierenden Schmelzen außerordentlich stark korrodiert wird, und ihn durch einen äußerst wohlfeilen Eisentiegel ersetzt. Letzterer wird ja allerdings auch durch das Natriumsuperoxyd angegriffen, hält aber doch, wie schon Fournier angibt, mehr als 50 Analysen aus.

Arsenbestimmung im Kies. Auch das Arsen im Schwefelkies läßt sich sehr rasch durch Erhitzen mit Natriumsuperoxyd bestimmen. 2 g feinstgepulverter Kies werden mit 10 g Natriumsuperoxyd innig im eisernen Tiegel gemischt und, wie oben angegeben, erhitzt. Alles vorhandene Arsen geht in Arsensäure über. Man verfährt dann weiter nach

Blattner und Brasseur⁵⁾, löst den Tiegelinhalt nach dem Erkalten in Wasser, stumpft das freie Alkali durch reine Salpetersäure etwas ab, filtriert, wäscht den Niederschlag gut mit kochendem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, kocht auf, neutralisiert genau mit Ammoniak und fällt mit Silbernitrat alles Arsen als arsensaures Silber aus, welches nach dem Abfiltrieren und Auflösen in verdünnter Salpetersäure mit $\frac{1}{10}$ N.-Rhodanammiumlösung titriert wird. Ebenso kann man auch aus der filtrierten, angesäuerten Lösung der Schmelze das Arsen durch Schwefelwasserstoff fällen und gewichtsanalytisch bestimmen.

Kupferbestimmung im Kies. Auch hierbei vermeide ich die nasse Aufschließung des Kieses mit Königswasser, röste den Kies vielmehr an der Luft zur Oxydation des Schwefels ab. 5 g feinstgepulverter Kies werden in einem Porzellantiegel in dünner Schicht ausgebreitet, indem man das Pulver mit einem Glasstabe möglichst an die Wände emporzieht. Ich habe mir für diesen Zweck einen Tiegel beifolgender Form (Fig. 1) durch Vermittelung von Kaehler & Martini, Berlin, herstellen lassen.

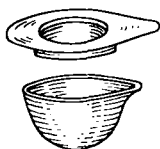


Fig. 1.

Der Tiegel hat vor den üblichen Porzellantiegeln den Vorzug, daß er äußerst flach geneigte Wände hat, die ihn für vorliegenden Zweck ganz besonders geeignet machen, und einen Ausguß besitzt, weshalb er sehr vorteilhaft für alle sonstigen quantitativen Zwecke anzuwenden ist. Der flache, nach Art der Platintiegeldeckel gut auf den Tiegel passende Deckel zerspringt nicht so leicht als der übliche Porzellantiegeldeckel und läßt sich auch sonst gut zur qualitativen Prüfung metallischer Verbindungen anwenden.

Der mit 5 g Kies beschickte Tiegel wird mit einer kleinen Bunsenflamme, deren Oxydationskegel kaum den Tiegel berührt, erhitzt. Der Kies glüht unter Entweichen von schwefliger Säure langsam ab. Man bewegt die Flamme so, daß allmählich alle Teile des Tiegels umspült werden, und erhitzt so lange, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrnehmbar ist. Durch dieses vorsichtige Abrosten erreicht man, daß das gebildete Eisenoxyd nicht zusammenbackt, vielmehr als lockeres Pulver verbleibt. Höchstens finden sich am Tiegelboden einige festere Partikelchen. Letztere zerdrückt man mit Hilfe eines platt gedrückten Glasstabes und pinselt darauf den ganzen Tiegelinhalt in einen kleinen Erlenmeyerkolben. Man bringt 40 ccm konzen-

trierte Salzsäure hinzu. Das Pulver löst sich nach kurzem Erhitzen über der Bunsenflamme unter Zurücklassung der farblosen Verunreinigungen: Kieselsäure und Sulfate vollständig auf. Die Lösung wird bis etwa auf die Hälfte eingedampft, mit Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages geht langsam von statten, da die Kieselsäure die Poren des Filters stark verstopft, immerhin ist es in 1—2 Stunden zu bewerkstelligen. Das Filtrat wird erhitzt und mit Ammoniak versetzt, bis sich eben etwas basisches Eisenoxysalz ausscheidet. Letzteres wird durch Zusatz von wässriger, schwefliger Säure (100—150 ccm) in Lösung gebracht, die Lösung zum Kochen erhitzt und mit Rhodankaliumlösung alles Kupfer als Kupferrhodanür gefällt. Das Kupferrhodanür fällt unter diesen Umständen als flockiges Pulver rasch zu Boden, so daß es gleich dem schwefelsauren Baryt bald filtriert werden kann. Das Filtrat trübt sich zuweilen nachträglich unter Abscheidung eines weißen Niederschlages. Es ist dies kein Kupferrhodanür, vielmehr schwefelsaures Blei, welches von dem Bleigehalt der Kiese herrührt. Das Kupferrhodanür wird mit destilliertem, mit etwas wässriger, schwefeliger versetztem Wasser Säure gut gewaschen. Der getrocknete Niederschlag blättert äußerst leicht vom Filter ab. Er wird möglichst vollkommen in ein Becherglas gebracht und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm verdünnter Salpetersäure überschichtet und schwacherwärmt. Das Kupferrhodanür geht unter vorübergehender Bildung von Schwefelkupfer plötzlich unter stürmischer Gasentbindung — das Becherglas ist gut zu bedecken — als Kupfersulfat in Lösung, unter Zurücklassung von etwas Bleisulfat. Das Filter mit den geringen Mengen noch vorhandenen Niederschlages wird im Porzellantiegel verascht, mit wenigen Tropfen Salpetersäure das Kupfer unter Erwärmen gelöst und der Tiegelinhalt zu der Lösung im Becherglas gespült. Die Lösung wird vom schwefelsauren Blei abfiltriert und in ihr in üblicher Weise das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

Die Kupferbestimmung im Abbrand läßt sich sehr beschleunigen dadurch, daß man 5 g Abbrand mit der gleichen Menge Natriumbicarbonat gut mischt und im eisernen Tiegel über der Bunsenflamme anfangs mit, später ohne Deckel eine Stunde lebhaft glüht. Das sonst so schwerlösliche Eisenoxyd wird durch diese Vorbehandlung leicht löslich in konzentrierter Salzsäure. Der Tiegelinhalt wird nach zuvorigem Zerdrücken etwa zusammengebackener Partikelchen in einen Erlenmeyerkolben übergeführt, vorsichtig

⁵⁾ Lunge, Ch. t. U. I 251.

mit 50 ccm konz. Salzsäure übergossen und der Kolben zum Kochen erhitzt. Das Eisen-oxd geht sehr bald unter Zurücklassung aller unlöslichen, ungefärbten Verunreinigungen in Lösung. Man dampft etwas ein, verdünnt mit Wasser, filtriert und verfärbt im übrigen wie bei der Kupferbestimmung im Kies.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Saccharin-Fabrik A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co.

Über neue Fortschritte auf dem Gebiete der Metallvergoldung.

Von Christian Göttig.

Die bisher verwendeten Methoden zur Vergoldung von Metallen begegnen technischen Schwierigkeiten, wenn es sich darum handelt, nur einzelne Teile umfangreicher Gegenstände mit einem Goldüberzuge zu versehen. Es mußten die betreffenden Stücke — abgesehen von der Anreibevergoldung und einzelnen anderen Verfahren — entweder, wie bei der galvanischen und der Kontaktvergoldung, unter Benutzung eines Schutzüberzuges für die nicht zu vergoldenden Teile, in ein Bad getaucht oder, wie bei der Feuervergoldung und Goldplattierung, nachträglich abgeraucht bez. erhitzt werden.

Die anderen oben angedeuteten Wege, um ohne Eintauchen oder Erhitzen einzelne Teile von Gebrauchs- oder kunstgewerblichen Gegenständen zu vergolden, konnten wegen ihrer Unvollkommenheit nur eine sehr beschränkte Verwendung erfahren, wie aus folgendem hervorgeht: 1. Das Einpinseln mit einem Gemisch von Chlorgold, Cyankaliumlösung, Kreide und Weinstein setzte, abgesehen von anderen Unvollkommenheiten, eine vorherige Verzinkung voraus. 2. Die Vergoldung durch Einpinseln mittelst einer ätherischen Goldchloridlösung war nur für Eisen und Stahl verwendbar und gab Überzüge von meist nur geringer Haltbarkeit. 3. Die Vergoldung durch Anreiben, welche dadurch charakterisiert ist, daß goldhaltiger Zunder mittelst Salzwasser mechanisch auf den zu vergoldenden Gegenständen verrieben wird, ist, wie nahe liegt, sehr umständlich sowie von beschränkter Verwendbarkeit und Haltbarkeit.

Um diesen Übelständen abzuhelpen, habe ich neue Goldlösungen¹⁾ hergestellt, mittelst welcher man durch bloßes Aufpinseln auf Silber, Stahl, Nickel, Alfenide etc., infolge selbsttätiger Reduktion eine gute und hinlänglich dauerhafte Vergoldung erhält, ohne daß die bisher bei einschlägigen Versuchen eingetretenen Hindernisse und Schwierigkeiten durch schnelle Zersetzung der Goldlösung oder nußfarbige Beschaffenheit des reduzierten Goldüberzuges hervortreten.

¹⁾ DRP. No. 134428.

Zur Ausführung meiner neuen Vergoldungsmethode werden sauerstofffreie, schwefelhaltige Goldverbindungen bez. Doppelverbindungen benutzt, zu deren Lösung hauptsächlich Wasser sowie mit diesem mischbare organische Verbindungen, namentlich aus der Gruppe der Alkohole, durch deren Gegenwart auch die Haltbarkeit gewisser Mischungen bedingt ist, verwendet werden.

Die Farbe der Goldbeläge kann unter Umständen durch Mitwirkung reinigend und polierend wirkender Stoffe, wie Alkalien inkl. Ammoniak, Alkalicarbonaten, Ammoniumsalzen, Säuren u. s. w. verschönert werden.

Zur Herstellung der Vergoldungsflüssigkeit wird in der Regel das Goldchlorid verwendet, welches in wässriger Lösung mittelst Lösungen von geeigneten Schwefelverbindungen, wie z. B. Natriumsulfid, Natriumarsenpersulfid, Rhodankalium u. s. w. zersetzt wird, wodurch man gewöhnlich unter Zusatz von Oxalsäure mit Alkohol und eventuell anderen organischen Lösungsmitteln für gewisse Goldsalze, wie Rhodankaliumlösung, verschieden gefärbte Überzüge erhalten kann.

So ergeben sich z. B. aus Goldchloridlösung mit Natriumsulfidlösung, Alkohol und Putzmitteln meistens bräunliche, aus Goldchloridlösung, Alkohol und Natriumarsenpersulfidlösung unter Bildung von Goldarsenpersulfid ($2\text{Au}_2\text{S}_3$, Au_2S_5) mitunter rötliche Beläge, aus Goldchloridlösung mit überschüssiger Rhodanammoniumlösung, Alkohol und Oxalsäurelösung oder Weinsäurelösung meist gelbe Überzüge, wobei zu bemerken ist, daß die Färbung der Vergoldungsschicht auch wesentlich von der Natur des zu vergoldenden Metalles abhängt.

Die Konzentration der Vergoldungsflüssigkeit ist je nach der angestrebten Schnelligkeit des Erfolges verschieden und muß erheblich höher sein, wenn die Vergoldung durch Einpinseln, als wenn dieselbe durch Eintauchen geschehen soll.

Zur Bildung des Chlorkalks.

(Antwort an Herrn Förster.)

Von F. Winteler.

Die letzte Bemerkung des Herrn Förster auf meine Entgegnung hat sachlich nichts gebracht. Wenn Förster auf die Richtigstellung einiger mir angeblich unterlaufener Ungenauigkeiten verzichtet, so kann ich dies im Interesse der Sache nur bedauern. Als billiger Ausweg ist wohl auch seine Auslassung zu verstehen, daß ich nicht verstehe, was und wie er mir geantwortet habe.

Die Diskussion erachte ich nunmehr auch von meiner Seite als erledigt.