

röstet Joplinblende zur Erzeugung der Säure und sendet das Röstgut zum Verschmelzen mittels Naturgas nach Westvirginia. Durch die mit mechanischem Rührwerk betriebenen Öfen werden bedeutende Kostenersparnisse und außerdem eine gleichmäßige Entschwefelung des Rüstgutes erzielt.

Wie der Verf. betont, sind in dem Schmelzverfahren in den letzten 40 Jahren keine radikalen Veränderungen vorgenommen worden, vielmehr ist der Zinkofen belgischen Systems noch allgemein im ganzen Westen im Gebrauch, entweder mit direkter Feuerung oder mit Gasfeuerung. Der verbesserte Hegeler Ofen arbeitet mit Gasfeuerung. Verf. gibt eine genaue Beschreibung dieses Ofens, dessen Umfang zwischen 224 und 504 Retorten schwankt. Die Siemens-Regenerativöfen, welche von den Rich. Hill Zinc Works zu Rich. Hill, Missouri, und der Granby Mining & Smelting Co., zu Pittsburg, Kansas eingeführt wurden, sind wieder aufgegeben worden, da sie sich nicht bewährt haben, angeblich wegen fehlerhafter Konstruktion und falscher Bedienung. Dagegen benutzt die Illinois Zinc Co. zu Peru, Illinois, diese Öfen. Der Brown'sche hufeisenförmige Röstofen, der Ropp-Chappeausche Ofen und der Pearce'sche Ofen werden nur von einzelnen Gesellschaften benutzt, welche das alleinige Gebrauchsrecht dafür erworben haben. Die Öfen mit direkter Feuerung enthielten gewöhnlich 112 Retorten, in den Naturgasöfen beträgt die Zahl in der Regel 320. Neuerdings geht die Tendenz dahin, sie anstatt in 4, in 3 Reihen übereinander zu errichten, dafür aber die Länge der Öfen zu vergrößern. Um die Arbeiter vor der Hitze der großen Öfen zu schützen, hat die Edgar Zink Co. zu Cherryvale die Anzahl der Retorten in einem Ofenpaar auf 200 beschränkt, jedoch 3 Ofenpaare mit 12 Fuß Zwischenraum in ein Gebäude gesetzt, wodurch sie dieselbe Arbeitsersparnis erzielt. Ähnlich sind in dem kürzlich von Girard nach Chanute, Kansas, verlegten Werk 4 Ofenpaare von je 160 Retorten in einem Gebäude untergebracht. Die Prime Western Zinc Co. hat unlängst zu Gas City, Kansas, einen Ofen errichtet, in welchem das Rekuperativprinzip des Converse- und De Saullesschen Ofen benutzt wird. Von der U. S. Zinc Co., einem Zweig der Am. Smelting & Ref. Co., ist zu Pueblo, Colorado, ein Werk gebaut worden, um die dort geförderte Blende zu verarbeiten. Aus einer genauen Aufstellung über die in den einzelnen Jahren seit 1863 erbauten Öfen geht hervor, daß 13 936 Retorten aufgegeben wurden und 53 686 Retorten im Gebrauch sind, von letzteren 38 080 in dem Gas- und 15 606 in dem Kohlendistrikte.

Die Form der Retorten ist ausschließlich rund, ihr äußerer Durchmesser gewöhnlich 10—12 Zoll, der innere 8 Zoll und ihre Länge von 48—54 Zoll. Sie werden gegenwärtig fast ausschließlich auf maschinellem Wege, mit der gewöhnlichen Bohrmaschine oder einer hydraulischen Presse hergestellt. Die letztere wird als besser bezeichnet, da die Retorte kompakter wird und ein Entweichen von Zinkdämpfen verhindert. Der verwendete Druck beträgt 3000 Pfund auf 1 Quadratzoll. Die Leistungsfähigkeit beider Apparate ist ungefähr die-

selbe, die Kosten der hydraulischen Presse sind allerdings zehnmal so groß.

Zinkblech wird von der Matthiessen & Hegeler Zinc Co., Illinois Zinc Co. und Lanyon Zinc Co. (zu La Harpe, Kansas) gewalzt. Die Mineral Point Zinc Co. produziert Zinkoxyd. D.

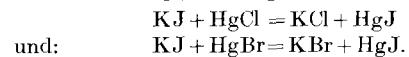
## Über eine neue Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod in Gemengen von Chloriden, Bromiden und Jodiden.

Von O. WENTZKI.

(Eingeg. d. 1.4. 1905.)

Von den zahlreichen Methoden, welche im Laufe der Jahre für die quantitative Bestimmung der Halogene nebeneinander vorgeschlagen worden sind, befriedigt keine einzige den Analytiker vollständig; zuweilen liegen prinzipielle Bedenken vor; meist sind die Verfahren zu weitläufig, wie z. B. das bekannte gewichtsanalytische. Als eine wesentliche Vereinfachung des letzteren erscheint das im Nachstehenden beschriebene Verfahren.

Fügt man zu einer Lösung von Jodalkali Quecksilberchlorür oder -bromür, so wird sofort beim Einfüllen der Quecksilbersalze Jod als Quecksilberjodür niedergeschlagen, während Chlor resp. Brom in Lösung geht entsprechend den Gleichungen:



Ist die Alkalijodidlösung konzentriert, etwa  $1/10\text{-n}$ , so ist die Farbe des Niederschlages grünlich, ist dieselbe verdünnt ca.  $1/100\text{-n}$ , so besitzt der Niederschlag eine gelbe Farbe.

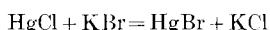
Das Ausfällen des Jods erfolgt auch in sehr stark verdünnter Lösung beim Schütteln mit Quecksilberchlorür sofort; diese Reaktion läßt sich zunächst zum qualitativen Nachweis von Jod benutzen selbst in Konzentrationen, bei denen die üblichen Jodreagenzien, wie Silbernitrat, Chlorwasser oder salpetrige Säure und Chloroform versagen; so gelingt z. B. der Nachweis von Jod noch leicht bei einer Jodkaliumlösung, die im Liter  $1/2\text{ mg}$  Jod enthält.

Will man in sehr verdünnter Lösung mittels Quecksilberchlorür Jod nachweisen, so verfährt man zweckmäßig so, daß man in zwei Reagierzylinder wenig Quecksilbersalz gibt und dann in das eine Glas die zu prüfende Lösung, in das andere destilliertes Wasser füllt. Nach kurzem kräftigen Schütteln läßt man absetzen und vergleicht dann die beiden Sedimente auf einer schwarzen Unterlage; die Reaktion kann dadurch verschärft werden, daß man die Lösung von dem Sedimente abgießt und den Versuch mit einem anderen Teile wiederholt.

Beobachtet man den Vorgang unter dem Mikroskop in der Weise, daß man auf den Objektträger etwas mit Wasser angeriebenes Quecksilberchlorür bringt und nach dem Bedecken mit einem Deckglase vom Rande desselben verdünnte Kaliumjodidlösung zutreten läßt, so sieht man, wie sich die Kalomelkristalle sehr schnell gleichmäßig gelbfärben.

Nimmt man konzentrierte Lösung, so geht das Quecksilberchlorür und ebenso das gebildete Jodür in Lösung, wobei infolge teilweiser Oxydation des letzteren zu Quecksilberjodid oder -oxyjodid kleine Quecksilberkügelchen abgeschieden werden, die sich unter eigentümlichen Bewegungerscheinungen zu größeren Tröpfchen vereinigen.

Bromalkali verhält sich gegenüber dem Quecksilberchlorür wie Jodkalium; läßt man also eine Lösung von Bromkalium auf Kalomel einwirken, so geht entsprechend der Gleichung:



Chlor in Lösung, während Brom ausfällt.

Allerdings tritt hier die Bildung von Quecksilberbromür wegen dessen Farbe nicht so sehr in Erscheinung wie die Bildung von Jodür.

Die Ausfällung von Brom und Jod durch Quecksilberchlorür resp. -bromür erfolgt quantitativ, sofern die Menge der Quecksilbersalze genügend groß genommen wird.

Ich stellte dieses fest, indem ich  $1/100\text{-n}$ . Jodkalium- und  $1/100\text{-n}$ . Bromkaliumlösungen mit Quecksilberchlorür schüttelte, bis Jod resp. Brom sich in einer abfiltrierten Probe nicht mehr nachweisen ließ.

Zum Ausfällen des in 100 ccm Filtrat enthaltenen Chlors wurden stets 10 ccm  $1/100\text{-n}$ . Silbernitratlösung verbraucht, der Titre der Lösung hatte sich also durch die Behandlung mit Quecksilbersalz nicht geändert, sondern es waren lediglich an Stelle von Brom und Jod äquivalente Mengen Chlor getreten.

In der gleichen Weise erhielt ich durch Schütteln von  $1/100\text{-n}$ . Jodkaliumlösung mit trockenem Quecksilberbromür eine  $1/100\text{-n}$ . Bromkaliumlösung.

Die neue Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod beruht auf den bei der Einwirkung von Quecksilberchlorür bzw. Bromür auf Bromide und Jodide stattfindenden Reaktionen.

Im Prinzip stimmt dieselbe mit dem bekannten gewichtsanalytischen Verfahren zur Trennung von Chlor und Jod sowie Chlor und Brom überein, sie ist jedoch wesentlich einfacher, zunächst darum, weil dabei das lästige Erhitzen der Halogensilbersalze im Chlorstrom umgangen ist, dann aber auch deshalb, weil bei der Trennung von Brom und Jod das Ausfallen des Jods mit Palladiumsalz in Wegfall kommt, indem sich die beiden Elemente nach dem gleichen Prinzip wie Chlor und Jod trennen lassen.

Bevor ich die Methode an Hand einiger Analysenresultate beschreibe, will ich noch bemerken, daß die bei meinen Versuchen benutzten Salzlösungen aus reinem Material hergestellt waren; die verwendeten Quecksilbersalze waren frei von Chlorid und Bromid. Da bei der Einwirkung von konzentrierter Jod- und Bromkaliumlösung auf Quecksilberbromür resp. -chlorür wenigstens zu Anfang der Reaktion Quecksilberjodid und -bromid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber gebildet werden, so ist, um dieses zu verhüten, nötig, die Lösungen mit Wasser so zu verdünnen, daß das ausgefällte Quecksilberjodür eine gelbe, das Bromür eine weiße Farbe besitzt.

### Trennung von Chlor und Jod.

In 100 ccm einer Lösung, die im Liter 1,66 g Jodkalium und 0,585 g Chlornatrium enthielt, wurden zunächst Chlor und Jod zusammen als Chlor-Jodsilber bestimmt

(1) Gewicht von  $\text{HgCl} + \text{AgJ} = 0,3781 \text{ g}$ .

Ferner gab ich in einen trockenen, mit Glasstöpsel verschloßenen Kolben ca. 300 ccm der Jodkalium-Kochsalzlösung und trug in dieselbe trockenes Quecksilberchlorür — am besten eignet sich dazu präzipitiertes Kalomel — in kleinen Portionen ein; nach jedem Zusatz wurde die Mischung einige Augenblicke kräftig geschüttelt.

Von Zeit zu Zeit prüfte ich, ob noch Jod in Lösung vorhanden, indem ich eine kleine Probe abfiltrierte und dieser etwas Quecksilberchlorür zufügte; zur Kontrolle wurde, sobald der Versuch negativ ausfiel, eine zweite Probe mit Chlorwasser versetzt und hierauf mit Chloroform ausgeschüttelt.

Auch hierbei erwies sich das Quecksilberchlorür stets als das empfindlichere Reagens auf Jod.

Quecksilberjodür (Bromür) geht sehr leicht beim Abfiltrieren der Lösung durch das Filter hindurch; um ein klares quecksilberfreies Filtrat zu erhalten, muß die Lösung öfters auf das Filter zurückgegossen werden. Ganz besonders am Ende der Reaktion ist darauf zu achten, daß das Filtrat vollkommen klar, d. h. frei von Quecksilberjodür ist, weil sonst natürlich bei der Prüfung mit Chlorwasser und Chloroform noch Jod gefunden wird, auch wenn alles Jod ausgefällt ist.

Ob Quecksilbersalz im Filtrate suspendiert ist, davon kann man sich durch Zusatz von etwas Schwefelammonium überzeugen; da Quecksilberjodür (dasselbe gilt auch für das Bromür) in Kochsalzlösung — wenigstens in den untersuchten Konzentrationen — unlöslich ist, so darf eine Reaktion durch das Reagens nicht entstehen.

Um alles Jod (Brom) aus einer Kaliumjodid(bromid)-lösung auszufällen, ist ein großer Überschuß von Quecksilberchlorür oder auch -bromür erforderlich; nach den von mir gemachten Erfahrungen sind 5–6 g Quecksilbersalz zum Ausfällen von 0,127 g Jod nötig.

Sobald die Prüfung der Probe auf Jod negativ ausgefallen, wurde die Chlorkaliumlösung durch ein chlorfreies Filter in einen trockenen Kolben filtriert und dann in 100 ccm des Filtrates Chlor gewichtsanalytisch bestimmt.

(2) Gefunden 0,2868 g AgCl.

Die Differenz (d) zwischen Chlorjodsilber (1) und Chlorsilber (2) betrug somit 0,0913 und berechnete sich hieraus nach der Formel:

$$\text{AgJ} : (\text{AgJ} - \text{AgCl}) = x : d \quad \text{oder} \quad x = d \cdot 2,568$$

das Gewicht des im Niederschlag (1) enthaltenen Jodsilbers = 0,2344 g, der Gehalt an Chlorsilber betrug demnach 0,1437 g.

In 100 ccm der Jodkalium-Kochsalzlösung waren also enthalten

gefunden	0,1266	Jod	und	0,0355	Chlor
berechnet	0,1268	"	"	0,0354	"
Differenz	-0,0002	Jod	+	0,0001	Chlor

## Trennung von Chlor und Brom.

Wie beim vorhergehenden Versuch wurden in 100 ccm einer Lösung, die im Liter 0,585 g Kochsalz und 1,19 g Bromkalium enthielt, Chlor und Brom zusammen (1) und weiter in 100 ccm des nach Behandlung der Lösung mit Quecksilberchlorür erhaltenen Filtrates das Chlor (2) durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber bestimmt

- (1) Gewicht des Chlor-Bromsilbers 0,3315 g
- (2) „ „ Chlors 0,2867 g
- Differenz 0,0448 g

Aus dieser Differenz berechnet sich nach  $\text{AgBr} : (\text{AgBr} - \text{AgCl}) = x : d$  oder  $x = 4,221 \cdot d$  die Menge des im Chlor-Bromsilberniederschlag enthaltenen Bromsilbers = 0,1890 g, und das Gewicht des Chlorsilbers ist 0,1425 g.

In 100 ccm der Chlornatrium-Bromkaliumlösung waren demnach enthalten:

gefunden	0,0804	Brom und 0,0342 Chlor
berechnet	0,0799	„ „ 0,0345 „
Differenz	+ 0,0005	Brom 0,0003 Chlor.

## Die Trennung von Brom und Jod.

Eine Lösung im Liter 1,66 g Jodkalium und 1,19 g Bromkalium enthaltend, wurde in der bei der Bestimmung von Chlor und Jod angegebenen Weise behandelt; nur wurde zum Ausfällen des Jods nicht Quecksilberchlorür, sondern -bromür benutzt und erfolgte die Prüfung des Filtrates auf Jod hier mittel salpetriger Säure und Chloroform.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Jods und des Broms zusammen bzw. des Broms in der Lösung (1) vor und (2) nach der Behandlung mit Quecksilberbromür ergab:

- (1)  $\text{AgJ} + \text{AgBr} = 0,4227 \text{ g}$
- (2)  $\text{AgBr} = 0,3761 \text{ g}$
- Differenz (d) 0,0466 g

Nach der Formel

$\text{AgJ} : (\text{AgJ} - \text{AgBr}) = x : d$  oder  $5,007 \cdot d = x$  berechnet sich hieraus der Gehalt des Jod-Bromsilberniederschlages (1) an Jodsilber auf 0,2332 g, sein Gehalt an Bromsilber ergibt sich weiter = 0,1895 g.

In 100 ccm der Jod-Bromkaliumlösung waren somit enthalten

gefunden	0,1260	Jod und 0,0806 Broni
berechnet	0,1268	„ „ 0,0799 „
Differenz	- 0,0008	Jod + 0,0007 Broni.

## Trennung von Chlor, Brom und Jod.

In 100 ccm einer Lösung, enthaltend im Liter 0,585 g Kochsalz, 1,19 g Bromkalium und 1,66 g Jodkalium, wurden zunächst wiederum sämtliche Halogene mit Silbernitrat ausgefällt.

- (1) Gewicht von  $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ} = 0,5640 \text{ g}$ .

Weiter wurden ca. 300 ccm der Lösung mit Quecksilberbromür behandelt, bis im Filtrate Jod nicht mehr nachweisbar, dann wurde in 100 ccm des Filtrates Chlor und Brom zusammen bestimmt durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber; das Gewicht des Niederschlages (2) betrug  $\text{AgCl} + \text{AgBr} = 0,5175 \text{ g}$

- (1)  $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ} = 0,5640 \text{ g}$
- (2)  $\text{AgCl} + \text{AgBr} = 0,5175 \text{ g}$
- Differenz = 0,0465 g

Die Differenz mit 5,007 multipliziert, ergibt die Menge des im ersten Niederschlag enthaltenen Jodsilbers = 0,2327 g.

Weiter wurden 300 ccm der Brom-Jodkalium-Kochsalzlösung mit Quecksilberchlorür behandelt, bis sich im Filtrate weder Jod, noch Brom nachweisen ließ, und dann das im Filtrate enthaltene Chlor gewichtsanalytisch bestimmt. Das Gewicht des Chlors (3) betrug 0,4294 g.

- (2)  $\text{AgCl} + \text{AgBr} = 0,5175 \text{ g}$
- (3)  $\text{AgCl} = 0,4294 \text{ g}$
- Differenz 0,0881 g.

Durch Multiplikation der Differenz 0,0881 fand ich die in dem Chlor-Bromsilberniederschlag (2) enthaltene Bromsilbermenge = 0,3718 g und durch Subtraktion des Bromsilbers vom Niederschlag 2 das in letzterem enthaltene Chlorsilber.

- (2)  $\text{AgCl} + \text{AgBr} = 0,5175 \text{ g}$
- $\text{AgBr} = 0,3718 \text{ g}$
- $\text{AgCl} = 0,1457 \text{ g}$ .

Die gleiche Menge Chlorsilber ist aber auch in dem Niederschlag (1) enthalten, dessen Gehalt an Jodsilber bereits oben festgestellt worden war.

Eine einfache Differenzrechnung führt zu der in demselben Niederschlag enthaltenen Bromsilbermenge

- (1) Gewicht von  $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ} = 0,5640 \text{ g}$
- $0,1457 \text{ AgCl} + 0,2327 \text{ AgJ} = 0,3784 \text{ g}$
- $\text{AgBr} = 0,1856 \text{ g}$ .

In 100 ccm der Brom-Jodkalium-Kochsalzlösung waren somit enthalten :

	Chlor	Brom	Jod
gefunden	0,0360	0,0790	0,1257
berechnet	0,0354	0,0799	0,1268
Differenz	+ 0,0006	- 0,0009	- 0,0011

Die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Mengen sind hier wie auch bei den vorhergehenden Bestimmungen auf unvermeidliche Analysenfehler zurückzuführen und nicht der Methode zur Last zu legen.

Ich habe dieselbe nicht nur unter Benutzung von Salzen des Natriums und des Kaliums versucht, sondern meine Versuche erstreckten sich auch auf Halogensalze des Ammoniaks, des Magnesiums und der Erdalkalien. Das Resultat war stets befriedigend und glaube ich daher, obwohl die Versuche nicht vollständig sind, doch die Ansicht aussprechen zu können, daß die Anwesenheit der eben genannten Verbindungen kein Hindernis bei der Trennung von Chlor, Brom und Jod nach der neuen Methode, die ich noch zur Nachprüfung empfehlen möchte, bilden.

## Stativ zur Elektroanalyse mit rotierender Elektrode.

Von F. GROLL - Brüssel.

(Eingeg. am 22.4. 1905.)

In letzter Zeit hat die elektrolytische Bestimmung der Metalle mit Anwendung von rotierenden Elektroden, die eine erhebliche Steigerung der Stromdichte erlaubt, durch die hiermit ver-