

sehr schwer flüchtigen oder zersetzbaren Stoffen, wie Steinkohle, Öle, Peche, Harze und ähnlichen kann man gleich sehr nahe herangehen und die Flamme hochdrehen, immer gilt als Maßstab für den richtigen Verlauf der Vergasung die kleine Flamme im Innern des Einsatzrohrs oder, wenn mit Flamme brennbare Zersetzungsgase aus der betreffenden Substanz überhaupt nicht entstehen, ein lebhaftes Aufglühen des Platinblechs.

Indem man nun, je nachdem die innere Flamme erlischt oder das Aufglühen des Platins erlahmt, mit der Vergasungsflamme und Dach vorwärts schreitet, stößt man schließlich mit beiden Brennern zusammen, und die Substanz ist völlig verkohlt, dann geht man mit der ganz aufgedrehten Vergasungsflamme noch einmal zurück, setzt die Dächer sämtlich auf, nimmt auch die Verbrennungsflamme zu Hilfe und glüht das ganze Rohr bis zum Platin durch, indem man den inneren Sauerstoffstrom verstärkt, den äußeren ermäßigt. In wenigen Minuten ist gewöhnlich die abgeschiedene Kohle verbrannt und damit die Verbrennung beendigt. Wir brauchen für die eigentliche Verbrennung meist nicht mehr als $\frac{3}{4}$ Stunde. Diese höchste Geschwindigkeit ist jedoch, wie gesagt, erst anzustreben, nachdem man einige Übung erlangt und einige Substanzen verschiedener Beschaffenheit richtig verbrannt hat. Im übrigen verlangt die Methode keine größere Geschicklichkeit, als man sie für jeden überhaupt brauchbaren Chemiker im Durchschnitt voraussetzen muß.

An Stelle der in Fig. 3 abgebildeten doppelten Sauerstoffzuführung, die wir wegen ihrer Handlichkeit bevorzugen, kann man auch die in Fig. 5 abgebildeten Trockentürmchen, die vielleicht eine etwas seltenerne Neufüllung beanspruchen, benutzen.

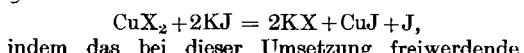
Ich will zum Schluß noch hinzufügen, daß die beschriebenen, durch D. R. G. M. Nr. 268 979 geschützten Apparate, ebenso wie alle übrigen zur vereinfachten Elementaranalyse nötigen Vorrichtungen durch die Firma Dittmar & Vierth in Hamburg, Spaldingstr. 148, zu beziehen sind.

Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers¹⁾.

Von PAUL GERLINGER.

(Eingeg. d. 26.1. 1906.)

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers gründet sich bekanntlich auf die Reaktion:



¹⁾ Literatur: de Haen, Liebigs Ann. **91**, 237 (1854). — Brown, J. chem. soc. **10**, 65 (1857). — Rümpler, J. prakt. Chem. **105**, 193 (1868). — Fresenius, Quantitat. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 335. — Fr. Mohr, Lehrb. d. Titriermethoden, 6. Aufl., S. 329. — Lobjoy de Bruyne, Recueil trav. chim. Pays-Bas **10**, 119 (1891). — Low, Eng. Min. Journ. 9. Febr. 1895. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895, 174. — Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., Bd. II, S. 207. — Litterscheid, Z. anal. Chem. **41**, 219 (1902). — Moser, Z. anal. Chem. **43**, 597 (1904).

durch Thiosulfatlösung gemessene Jod eine äquivalente Kupfermenge anzeigt.

Dieser im übrigen sehr rasch und bequem ausführbaren Methode haftet nun der Übelstand an, daß das Ende der Titration nicht scharf genug hervortritt. Dieser Übelstand bleibt auch dann bestehen, wenn man durch passende Versuchsbedingungen die Schwierigkeiten überwindet, welche aus der Adsorption einer gewissen Jodmenge durch den amorphen Cuprojodidniederschlag erwachsen. Denn schon aus rein optischen Gründen ist der Übergang einer schwachen Jodamylfärbung in farblos wegen des in der Flüssigkeit aufgeschlammten Niederschlages nicht mit genügender Schärfe wahrzunehmen.

Allen Mängeln der Methode läßt sich nun in einfacher Weise dadurch abhelfen, daß man die zu titrierende Kupferlösung mit so viel festem Jodkalium versetzt, daß sich der anfänglich gebildete Niederschlag klar wieder auflöst. Ein Zurückhalten von Jod durch Cuprojodid ist hier ausgeschlossen; und wenn auch unter diesen Umständen die Reaktion zwischen Cuprisalz und Jodkalium eigentlich als reversibel zu betrachten ist, so sorgt doch schon die hohe Konzentration des Jodkaliums dafür, daß der Prozeß quantitativ im gewünschten Sinne verläuft. Infolgedessen erhält man nicht allein einen vollkommen scharfen, unverkennbaren Farbumschlag als Endpunkt der Titration, sondern auch, wie nachstehende Versuche zeigen, so gut wie nur möglich mit den theoretischen Werten übereinstimmende Resultate.

Die Ausführung einer Kupferbestimmung gestaltet sich demnach folgendermaßen. Das Kupfer liege in mineralsaurer Lösung vor — welche selbstverständlich von solchen Stoffen frei sein muß, die entweder Jod absorbieren oder solches aus Jodkalium abscheiden. 10—20 ccm der Lösung, enthaltend 0,1—0,25 g Cu, werden, nach dem Vorgange von Low, nacheinander mit Ammoniak und mit Essigsäure übersättigt. Ist die Verwendung eines größeren Volumens der Kupferlösung wünschenswert, so empfiehlt sich der späteren Jodkaliumersparnis halber der Zusatz von Ammoniumacetat in fester Form. Hierauf wird genügend gepulvertes, jodatfreies Jodkalium zugegeben, um das zunächst ausfallende Cuprojodid klar wieder aufzulösen, was nur wenige Augenblicke erfordert. Nun wird die braune Lösung aus einer Bürette mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfatlösung versetzt, bis ihre Farbe blaßgelb geworden, dann etwas Stärkekleister hinzugefügt und mit Thiosulfat fertig titriert. Zum Schluße bewirkt ein Tropfen Thiosulfat den Farbumschlag der Lösung von violett zu blaßbraun; dieser Punkt bezeichnet das Ende der Reaktion.

Verwendete Lösungen.

1. Kupferlösungen. Aus reinem Kupfervitriol unter Salpetersäurezusatz hergestelltes elektrolytisches Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösungen im Wasserbade eingedampft und auf bekannte Volumina verdünnt.

Lösung: Abgewogen Cu : Gelöst zu:

I	1,6759 g	200 ccm
II	8,1052 g	1000 ccm
III	2,8034 g	200 ccm

2. $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfatlösungen. Je 50 g reinen Natriumthiosulfats wurden in 2 l ausgekochten dest. Wassers gelöst, und die Lösungen (bezeichnet mit A und B) 8 Tage stehen gelassen. Ihr Titer war vor und nach den Versuchen der nämliche.

3. Jodlösungen, zum Einstellen der Thiosulfatlösung A. Jodum resublimatum des Handels wurde mit Jodkalium verrieben und einmal aus diesem Gemenge heraus, ein zweites Mal für sich allein umsublimiert; von dem 2 Tage über Chlorcalcium getrockneten Produkte wurden genau abgewogene Mengen mittels reinem Jodkalium zu bekanntem Volumen gelöst. Von diesen Lösungen wurden sorgfältig abpipettierte Proben zur Titerstellung von A benutzt.

Verwendet J: Verbraucht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. J:
 0,09167 g 7,20 ccm 0,012732 g
 0,10336 g 8,10 ccm 0,012760 g
 0,13460 g 10,57 ccm 0,012734 g
 Mittel 0,012742 g

4. Chamäleonlösung, zur Titerstellung der Thiosulfatlösung B. Die Chamäleonlösung wurde mittels einer Bürette zu wässriger, mit verd. Salzsäure versetzter Jodkaliumlösung

fließen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit B titriert.

Verwendet KMnO_4 : Entspr. J: Verbr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:
 10,00 ccm = 0,0755 g 0,3034 g 22,96 ccm
 10,00 ccm = 0,0755 g 0,3034 g 22,98 ccm

Mittel 22,97 ccm

1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach also 0,013207 g Jod.

Die Chamäleonlösung war in folgender, wohl einwandfreier Weise auf Oxalsäure als Ursubstanz zurückgeführt worden. Genau abpipettierte Proben einer Lösung von reinster Oxalsäure wurden im Corleis'schen Apparate mit Schwefelsäure und Bichromat oxydiert und die entwickelte Kohlensäure mittels eines Liebig'schen Kaliapparates gewogen. Drei Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Verw. Oxalsäure: Gefunden CO_2 : Entspr. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
 25 ccm 0,7257 g —
 25 ccm 0,7267 g 0,7432 g
 25 ccm 0,7266 g 0,7431 g

10 ccm dieser Oxalsäurelösung = 0,29728 g $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ verbrauchten 27,65 ccm Chamäleon.

5. Ammoniak. Konz. Ammoniak mit dest. Wasser auf sein doppeltes Volumen verdünnt.

6. Essigsäure. 120 ccm Eisessig auf 200 ccm verdünnt.

Titrationen.

Tabelle 1.

Nr.	Verwendet		Zugesetzt			Verbraucht		Gefunden		Fehler		
	Lösg. ccm	Cu g	NH ₃	C ₂ H ₄ O ₂	KJ	Lösg. ccm	Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	J g	Cu g			
1	I	25	0,2095			A	32,90	0,4192	0,2099	+ 0,0004		
2	"	25	"	10	10	"	32,90	0,4192	0,2099	+ 0,0004		
3	"	25	"	10	20	"	32,85	0,4186	0,2097	+ 0,0002		
4	II	25	0,2026			"	31,71	0,4040	0,2024	- 0,0002		
5	"	25	"	7	7	20	"	31,73	0,4043	0,2025	- 0,0001	
6	"	10	0,0811			"	12,75	0,1625	0,0814	+ 0,0003		
7	"	10	"	5	5	10	"	12,72	0,1621	0,0812	+ 0,0001	
8	"	10	"	5	15	10	"	12,75	0,1625	0,0814	+ 0,0003	
9	"	10	"	5	25	12	"	12,73	0,1622	0,0812	+ 0,0001	
10	"	10	"	5	25	12	"	12,74	0,1623	0,0813	+ 0,0002	
11	"	10	"	5	25	12	"	12,74	0,1623	0,0813	+ 0,0002	
12	"	10	"	10	20	12	"	12,73	0,1622	0,0812	+ 0,0001	
13	"	10	"	10	20	12	"	12,74	0,1623	0,0813	+ 0,0002	
14	"	10	"	—	—	10	"	12,87	0,1640	0,0821	+ 0,0010	
15	"	10	"	—	—	10	"	12,76	0,1626	0,0814	+ 0,0003	
16	"	10	"	5	15	10	"	12,72	0,1621	0,0812	+ 0,0001	
17	"	10	"	5	15	10	"	12,72	0,1621	0,0812	+ 0,0001	
18	II	10	0,1402	—	—	10	B	21,30	0,2813	0,1409	+ 0,0007	
19	"	10	"	10	15	12	"	21,16	0,2795	0,1400	- 0,0002	
20	"	10	"	10	15	12	"	21,17	0,2796	0,1401	- 0,0001	

Nach dem NH₃-Zusatz zum Sieden erhitzt.

Tabelle 2.

Nr.	Verwendet		Zugesetzt			Verbraucht		Gefunden		Fehler	
	Lösg. ccm	Cu g	CH ₃ -COONH ₄	g	KJ	g	Lösg. ccm	Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	J g	Cu g	
21	II	10	0,0811	0,5	6	A	12,72	0,1621	0,0812	+ 0,0001	
22	"	10	"	6	6	"	12,75	0,1625	0,0814	+ 0,0003	
23	"	10	"	7	7	"	12,70	0,1618	0,0810	- 0,0001	
24	"	25	0,2026	1	10	"	31,75	0,4046	0,2027	+ 0,0001	
25	"	25	"	1	10	"	31,72	0,4042	0,2025	- 0,0001	
26	"	25	"	1	10	"	31,75	0,4046	0,2027	+ 0,0001	
27	"	25	"	1	10	"	31,77	0,4048	0,2028	+ 0,0002	

Nach dem Acetatzusatz zum Sieden erhitzt.

Die Versuche 1—13 zeigen, daß die Menge der zugesetzten Ammoniakflüssigkeit und Essigsäure in erheblichem Maße wechseln kann, unbeschadet des Resultats. Vers. 14, 15 und 18, bei denen die salpetersaure Lösung unmittelbar zur Verwendung kam, gaben etwas zu hohe Werte. Hingegen scheint es nach den Vers. 16 und 17 überflüssig, nach dem Ammoniakzusatz, wie Low vorschreibt, 1 Minute zum Sieden zu erhitzen, wenn man die Oxyde des Stickstoffs durch Eindampfen aus der Lösung entfernt hat. Demgemäß werden auch bei Zusatz von festem Ammoniumacetat richtige Werte erhalten.

Mülhausen i. Els., Januar 1906.

Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beurteilen?

Von V. HASSREIDTER-Trooz.

(Fortsetzung zu Seite 138.)

(Eingeg. 2./2. 1905.)

Die nachstehende Tabelle bringt die für den Röstpfeß in Betracht kommenden Gehalte an Totalschwefel, Blei, Kalk, Magnesia, Baryt, Zinksulfatschwefel und Sulfidschwefel von zehn in verschiedenen Rösthütten (A—F) gerösteten Blendedorten. Zum besseren Verständnis der darin enthaltenen Daten möge unter Bezugnahme auf das S. 137 ff. bereits Gesagte noch folgende Erläuterung dienen:

Alle zehn Blendedorten stammen aus Hütten, welche Röstmuffelöfen betreiben und ihre Röstgase in Schwefelsäure überführen.

Der Totalschwefelgehalt (a), Spalte 7 (s. untensteh. Tab.), wurde stets durch Schmelzen der Abbrände mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat, Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Filtrieren, Ansäuern mit Salzsäure, Kochen jeglicher Spur Chlor (Indikator Methylorange) und Fällen mittels Bariumchlorid bestimmt.

Spalte 8 bringt die Summe des dem Blei, dem Kalk, der Magnesia und dem Baryt entsprechenden Schwefels (b) unter der Annahme, daß diese Körper vollständig in Sulfate übergeführt sind.

Spalte 9 zeigt den unter obiger Annahme berechneten „schädlichen“ Schwefel, demnach a—b.

Spalte 12 endlich bringt die Summe des durch direkte Bestimmung ermittelten Zinksulfatschwefels (d) und Sulfidschwefels (e), also den direkt ermittelten schädlichen Schwefel.

Die obige Zusammenstellung gibt zu folgenden Betrachtungen Anlaß: Wenn die Annahme, daß alles Blei usw. sich beim Rösten vollständig in Sulfat verwandelt, richtig wäre, so dürften die Werte der Spalte 9 nie einen negativen Wert annehmen, und es müßten die Zahlen dieser Spalte identisch mit jenen der Spalte 12, d. h. es müßte a—b = d+e sein. — Dies ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, um so weniger der Fall, je höher die Gehalte an Blei und Magnesia steigen. In ganz eklatanter Weise tritt dies bei den Blendedorten VII, VIII, IX und X hervor, wo die Differenz a—b („schädlicher Schwefel“) sogar einen negativen Wert aufweist. — Die zwischen den Zahlen der Spalten 9 und 12 bestehenden Differenzen betragen für die vier in letzter Linie betrachteten Blendedorten 1,06%, 1,07%, 4,97%, 2,11% „schädlichen“ Schwefel; Beträge, die gewiß, selbst bei technischen Bestimmungen, als enorm zu bezeichnen sind.

Die Blendedort X, welche nach den Ergebnissen der Spalte 9 als vorzüglich geröstet anzusehen wäre, zeigt dennoch durch direkte Analyse 2% Sulfidschwefel, ist also entschieden sehr ungenügend abgeröstet.

Außerdem sehen wir aus den Ergebnissen der Spalten 10 und 11, daß dieselben einen direkten Schluß nicht nur auf den Totalgehalt an „schädlichem“ bzw. noch „austreibbarem“ Schwefel gestatten, sondern auch den Charakter der Röstung klarstellen. So erkennt man z. B., daß die Rösthütte A die Blendedorten I und VI teilweise sulfatisierend geröstet hat, während die Rösthütte E den schädlichen Schwefel als Sulfidschwefel in den Abbränden läßt.

Behandelt man die Rötblende IX längere Zeit mit warmem Wasser, so zeigt sich, daß von den 5,70% MgO nur 0,18% MgO (als Sulfat vorhanden) in Lösung gehen, d. h. daß nur ein sehr geringer Anteil der Magnesia nach dem Rösten als Sulfat vorhanden war. Ähnlich war das Verhältnis bei Blende X, welche von ihren 2,70% MgO nur 0,53% in Form von MgSO₄ an Wasser abgab¹⁾.

1) Um allen Einwänden zu begegnen, sei bemerkt, daß in der betreffenden Rohblende die

Blende- sorte	Rösthütte	% Pb	% CaO	% MgO	% BaO	% Total- S a	% S berechnet aus PbSO ₄ etc. 8	% a-b	% Zinksulfat- S d	% Sulfid- S e	d+e
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	A	2,78	2,38	0,54	—	3,18	2,22	+0,96	0,65	0,80	1,45
II	B	4,06	0,75	0,54	—	1,80	1,52	+0,28	0,40	0,08	0,48
III	C	8,89	1,00	1,00	7,62	4,39	4,34	+0,03	0,05	0,05	0,10
IV	B	7,23	1,50	1,08	13,47	5,67	5,64	+0,03	0,57	0,05	0,62
V	C	3,78	1,65	0,40	—	2,40	1,84	+0,56	0,19	0,42	0,61
VI	A	7,86	1,35	1,04	12,47	6,55	5,43	+1,12	1,15	0,15	1,30
VII	B	10,92	4,42	0,65	—	3,98	4,73	-0,75	0,27	0,04	0,31
VIII	D	11,33	1,75	0,17	—	2,13	2,89	-0,76	0,03	0,28	0,31
IX	F	11,98	2,88	5,70	—	3,14	8,06	-4,92	0,05	0,00	0,05
X	E	1,50	8,45	2,70	—	7,10	7,22	-0,11	0,00	2,00	2,00