

sich ausscheidenden Niederschlag von Acetylenkupfer oder Acetylen Silber sehr leicht ein Verstopfen der Capillaren der Absorptionspipetten eintrat; auch ging die Absorption immer noch verhältnismäßig langsam vor sich.

Die Verwendung von Aceton als Absorptionsmittel, die schließlich noch in Betracht gezogen wurde, zeitigte infolge der leichten Flüchtigkeit dieses Lösungsmittels ebenfalls keine verwertbaren Ergebnisse.

Es wurde schließlich deshalb eine Methode angewandt, die sich auf Beobachtungen stützt, welche Ilosvay<sup>2)</sup> seinerzeit mit Kupferoxydsalzen anstellte, die durch Hydroxylaminchlorhydrat reduziert waren. Wird nämlich Acetylen in eine solche farblose Kupferlösung<sup>3)</sup> eingeleitet, so entsteht zunächst je nach der Menge des eingeleiteten Gases eine mehr oder minder starke Rotfärbung der Lösung. Man kann mit dieser Lösung selbst Spuren von Acetylen sehr deutlich nachweisen, indem man das auf Acetylen zu prüfende Gas mit einigen Kubikzentimetern dieser Lösung schüttelt, wobei bei Gegenwart von Acetylen mindestens eine Rosafärbung eintritt. Handelt es sich darum, etwa bei Undichtigkeiten festzustellen, ob Acetylen ausströmt, oder will man in einem Raum die Strömung oder Verteilung von Acetylen ermitteln, so kann man auch frisch mit der Kupferlösung getränkte Streifen von Filtrierpapier verwenden.

Um die Eigenschaft dieser Lösung, sich selbst bei Spuren von Acetylen z. B. in Acetylen-Luftgemischen deutlich zu färben, quantitativ verwerten zu können, wurde folgendermaßen verfahren:

In ein Reagenrohr wurden 5 ccm der Kupferlösung gegeben und durch diese Menge Flüssigkeit mittels einer Humpelschen Gasbürette eine bestimmte Menge des Gas-Luftgemisches so lange mittels eines Capillarrohres durchgesaugt, bis eine bestimmte Rotfärbung erzielt wurde.

Um nun durch diese Färbung auf den Acetylengehalt des Gas-Luftgemisches schließen zu können, wurde diese mit einer gleichen Färbung (hervorgerufen in der gleichen Menge Lösung) verglichen, die durch eine Anzahl Kubikzentimeter eines Gas-Luftgemisches von bekanntem Acetylengehalt erhalten wurde. Riefen z. B. 50 ccm des Gas-Luftgemisches in 5 ccm der Kupferlösung die gleiche Färbung hervor wie 20 ccm eines Acetylen-Luftgemisches mit 1% Acetylen, so war in 50 ccm des Gas-Luftgemisches die gleiche Menge Acetylen wie in 20 ccm des bekannten Acetylen-Luftgemisches, nämlich 0,2 ccm oder 0,4%. In einem anderen Falle ergab 1 ccm des Gemisches die gleiche Färbung wie 4,8 ccm des 1%igen Acetylen-Luftgemisches. Das Gas-Luftgemisch enthielt demnach 4,8% Acetylen usw.

Es konnten auf diese Weise noch deutlich 0,001 ccm Acetylen nachgewiesen werden.

Der einzige Nachteil, der sich bei dieser Methode unangenehm bemerkbar machte, lag darin, daß das anfangs kolloidal vorhandene Acetylenkupfer, durch welches klare, rote Lösungen in verschiedener Stärke je nach dem Acetylengehalt erhalten wurden, selbst bei sehr verdünnten Gasgemischen, also bei ganz heller Rosafärbung nach wenigen Minuten auszuflocken begann. Es mußte also im Laufe der Untersuchungen die Vergleichslösung immer frisch hergestellt werden, was zum mindesten unbequem war.

Es gelang nun, die Färbungen in den verschiedensten Abstufungen dauerhafter zu machen, wenn der nach folgender Vorschrift hergestellten Lösung des Kupfersalzes einige Kubikzentimeter einer 2—3%igen Gelatinelösung zugesetzt wurden. Auf diese Weise konnten die Lösungen vollkommen klar und in der Färbung unverändert 3 Tage lang erhalten werden, während nach dieser Zeit die Färbungen zurückgingen.

Ilosvay gibt für die Herstellung der Lösungen folgende Vorschriften an:

1. 0,75 g Cuprichlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ), 1,5 g Ammoniumchlorid, 3 ccm Ammoniak (20%ig), 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat.

2. 1 g Cuprinitrat [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ], 4 ccm Ammoniak, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

<sup>2)</sup> Ber. 32, 2697 [1899].

<sup>3)</sup> Genaue Vorschriften für die Herstellung solcher Lösungen werden weiter unten gegeben.

3. 1 g kryst. Cuprisulfat, 4 ccm Ammoniak, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

Man löst das Kupfersalz in einem 50 ccm Kölbchen in wenig Wasser, läßt Ammoniak langsam hinzulaufen, fügt das salzsaure Hydroxylamin hinzu, schüttelt um und füllt alsdann auf 50 ccm auf.

Diese Vorschrift wurde bei der Kupferchloridlösung (1), mit der die Versuche und Untersuchungen vorgenommen wurden, dahin abgeändert, daß vor dem Auffüllen der Lösung 6 ccm einer 2—3%igen Gelatinelösung zugesetzt wurden. Diese Menge erwies sich bei den vielen angestellten Versuchen als die zweckmäßigste, da mit ihr die dauerhaftesten Färbungen erhalten wurden; dagegen war es gleichgültig, ob eine 2- oder 3%ige Gelatinelösung angewendet wurde, da die erhaltenen Färbungen mit verschiedenen Mengen Acetylen bei der 2- und 3%igen Lösung fast gleich waren. Die bei Gelatinezusatz erhaltenen Färbungen wichen übrigens etwas von denen ohne diesen Zusatz ab, was aber für die Anwendung ohne Bedeutung war, da alle Vergleichsversuche mit den gleichen Lösungen durchgeführt wurden.

Die Kupferlösungen, die nach wenigen Minuten farblos werden, sind wohl mehrere Tage für den qualitativen Nachweis des Acetylens brauchbar; für die quantitative Bestimmung empfiehlt es sich jedoch, die Lösung jeden Tag neu und nur in der ungefähren zu gebrauchenden Menge herzustellen, da im Laufe der Zeit die Empfindlichkeit nachläßt.

Die beschriebene Methode läßt sich natürlich auch für die Bestimmung des Acetylens in Lösungen, z. B. im Wasser verwenden; jedoch ist dann die Empfindlichkeit der Methode, wie Versuche ergaben, bedeutend kleiner, was vielleicht auf Umwandlung des Acetylens in wässriger Lösung (vgl. Vogel, „Das Acetylen“ 1911, Seite 27) und auf der durch die wässrige Lösung verursachten Verdünnung der Flüssigkeitsmenge beruhen mag. Eingehendere Untersuchungen, die darüber noch angestellt werden sollten, konnten infolge anderer Arbeiten nicht fortgeführt werden.

Selbstverständlich ist es für denjenigen, der sich häufiger mit solchen Untersuchungen beschäftigen muß, zweckmäßiger, an Stelle der von Zeit zu Zeit neu herzustellenden Vergleichslösungen sich einer Farbenskala zu bedienen, die er sich auf Grund einmal hergestellter Vergleichslösungen durch Papierstreifen oder Farbstofflösungen vom hellsten Rosa bis zum dunklen Kirschrot anfertigt. Die Bestimmung des Acetylengehaltes würde dann in ähnlicher Weise erfolgen wie viele andere colorimetrische Bestimmungen, z. B. die Ammoniakbestimmung nach Neßler. Berücksichtigt müßte aber auch hierbei werden, daß die Empfindlichkeit der Kupferlösung, wie schon oben erwähnt, für Acetylen-Luftgemische größer ist als für wässrige Lösungen von Acetylen.

Ich habe im Jahre 1914 auch versucht, die Methode für die Bestimmung des Carbidgehaltes im Kalkstickstoff, die ja eigentlich auf der unmittelbaren Messung der durch Einwirkung von Wasser auf den Kalkstickstoff entwickelten Acetylenmenge beruht, nutzbar zu machen. Die Versuche haben in der Weise, wie ich sie vorgenommen hatte, leider damals nicht den gewünschten Erfolg ergeben, was vielleicht auf die Anwesenheit anderer chemischer Körper (Cyanamid, Dicyandiamid) in den wässrigen Auszügen des Kalkstickstoffs zurückzuführen ist. Das schließt aber nicht aus, daß es trotzdem gelingen kann, ein Verfahren zu finden, das gestattet, die colorimetrische Methode auch für diese Bestimmung zu verwenden.

[A. 97.]

## Über den Jodgehalt des Staßfurter Sylvins und Carnallits.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 29./5. 1916.)

Die Frage, ob die Staßfurter Salze Jod enthalten oder nicht, wurde schon öfters der Prüfung unterzogen. Die Beantwortung war teils eine bejahende, teils eine verneinende<sup>1)</sup>. Durch vorliegende Untersuchungsergebnisse

<sup>1)</sup> Vgl. Gmelin-Krauts „Handbuch der anorganischen Chemie“ Bd. I, Abt. II, S. 433 und Angew. Chem. 23, 342 [1910].

wird dieser Gegensatz überbrückt. — Die zur Anwendung gelangten Untersuchungsverfahren waren die folgenden:

**Nachweis des Jodgehaltes.** Von dem zu untersuchenden Salze wurden 10,00 g in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst; nötigenfalls wurde die Flüssigkeit filtriert. Die klare Lösung wurde in einen etwa 300 ccm fassenden Scheidetrichter mit dünn ausgezogener Ausflußröhre<sup>2)</sup> geschüttet, in dem sich 10 ccm reiner Tetrachlorkohlenstoff befand. Zur Flüssigkeit wurden nun 10 Tropfen Natriumnitritlösung (1%) und 10 Tropfen rauchende Salzsäure gegeben und einige Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Enthalten die 10 g Salz 0,1 mg Jod, so ist der sich abscheidende Tetrachlorkohlenstoff gut sichtbar rosenschwarz gefärbt. Es wurde in entsprechenden Fällen unter gelegentlichem Durchschütteln  $\frac{1}{4}$  Stunde gewartet und die Farbe des Tetrachlorkohlenstoffs nochmals beobachtet. Wie die Versuche zeigten, läßt sich auf diese Weise 0,05 mg Jod eben noch nachweisen.

Ist die Menge des Jods in 10 g Salz geringer als 0,05 mg, so bleibt der Tetrachlorkohlenstoff scheinbar farblos. Um einen allenfalls vorhandenen, noch geringeren Jodgehalt nachzuweisen, kann ein ähnliches Anreicherungsverfahren Anwendung finden, wie bei der Untersuchung des Meerwassers<sup>3)</sup>: man wartet von Anfang des Versuches an gerechnet  $\frac{1}{2}$  Stunde und läßt nach öfterem Durchschütteln den auf Jod zu prüfenden Tetrachlorkohlenstoff ab. Das Durchschütteln mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird noch 2 mal wiederholt. Die Anteile des jodhaltigen Tetrachlorkohlenstoffs werden einzeln in einem etwa 20 ccm fassenden Scheidetrichter gesammelt, an dessen unterem verjüngten Teile die Raummenge von 0,5 ccm mit einer Marke bezeichnet ist; in dieses Gefäß wird 1 ccm Wasser und 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (0,1%) gegeben. Der dritte Anteil des vom Jod befreiten Tetrachlorwasserstoffs wird bis auf einen Rest von 0,5 ccm abgelassen. Endlich werden in das kleine Schüttelgefäß 5 Tropfen Schwefelsäure (10%) und 2 Tropfen Nitritlösung gegeben, und nach öfterem Durchschütteln wird der Tetrachlorkohlenstoff samt der wässrigen Flüssigkeit in ein kleines Fläschchen mit Glasstöpsel einfließen gelassen.

In Gegenwart von 0,01 mg Jod ist der letzte Anteil des Tetrachlorkohlenstoffs ziemlich kräftig rosenschwarz gefärbt; es lassen sich aber auch noch 0,005 mg Jod sicher nachweisen.

**Bestimmung des Jodgehaltes.** Je nachdem beim Prüfen auf Jod die 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff sich rosenschwarz färbten, oder die Färbung nur an der 0,5 ccm betragenden Menge sichtbar war, wurde das im Salze vorhandene Jod auf jodometrischem Wege bzw. durch Farbenvergleich bestimmt.

Bei der jodometrischen Bestimmung wurde in etwas abgeänderter Form das schon früher angegebene Verfahren<sup>4)</sup> benutzt: Vom jodhaltigen Salze wurden 5,00 g in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst, filtriert und mit 50 ccm nachgewaschen. Zu der in einem Kochkolben von 200 ccm befindlichen Lösung wurde eine Messerspitze grobes Bimssteinpulver<sup>5)</sup>, 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und etwa 2 ccm frisches Chlorwasser gegeben, dann die Flüssigkeit vom Aufkochen an gerechnet 10 Minuten lang in heftigem Sieden gehalten. Als Gegenprobe wurden 5 g reines Kaliumchlorid und 0,015 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser gelöst, Salzsäure und Chlorwasser hinzugefügt und auch im übrigen genau so verfahren, wie beim ersten Versuch. Zu den vollständig erkalteten Proben wurden je 5 ccm 25%ige Phosphorsäure und 0,2 g reinstes Kaliumjodid hinzugefügt und die Kolben ins Dunkle gestellt. Nach 10 Minuten wurde endlich das freie Jod in den ersten Kolben mit  $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlösung gemessen. In den zweiten Kolben erfolgte keine oder nur eine sehr geringe Jodabscheidung; die allenfalls bei dem Gegenversuch verbrauchte geringe Menge (etwa

0,05 ccm) Thiosulfatlösung wird als Verbesserungswert benutzt<sup>6)</sup>.

Bei der Bestimmung durch Farbenvergleich wurden ganz unter denselben Verhältnissen, wie bei den Untersuchungen der Sylvins- und Carnallitproben, mit einer 5%igen, 20 mg Br enthaltenden Kaliumchloridlösung Gegenversuche vorgenommen; diese Kaliumchloridlösung war mit abgestuften Mengen Kaliumjodidlösung versetzt. Im übrigen wurde in ähnlicher Weise, wie bei den Versuchen mit Meerwasser (a. a. O.) verfahren.

**Untersuchungsergebnis.** Die Versuche mit „Staßfurter Sylvins“ ergaben folgendes; in 1000 g sind enthalten:

|   |            |
|---|------------|
| Sylvins, kristallin., farblos (Samml. d. Inst.) . .   | 0,0 mg Jod |
| Sylvins, wasserklare Kristalle (Samml. d. Inst.) . .  | 0,0 mg „   |
| Sylvins, farblose Kristalle (v. Merck) . . . . .      | 23,7 mg „  |
| Sylvins, krist., blaßrötlichgelb (v. Merck) . . . . . | 13,1 mg „  |
| Sylvins, kristallin., gelbrot (v. Merck) . . . . .    | 73,1 mg „  |
| Sylvins, farblose Kristalle (v. Krantz, Bonn) . .     | 0,0 mg „   |

Die Versuche mit „Staßfurter Carnallit“ führten zu folgendem Ergebnis; in 1000 g sind enthalten:

|   |            |
|---|------------|
| Carnallit, kristallin. gelblich (Samml. d. Inst.) . .   | 5,0 mg Jod |
| Carnallit, kristallin. grau (v. Merck) . . . . .        | 4,5 mg „   |
| Carnallit, kristallin. farblos (v. Merck) . . . . .     | 1,5 mg „   |
| Carnallit, kristallin. rot (Nat. Museum) . . . . .      | 0,0 mg „   |
| Carnallit, kristallin. rosenschwarz (v. Krantz, Bonn) . | 0,0 mg „   |
| Carnallit, farblose Kristalle (v. Krantz, Bonn) . .     | 0,0 mg „   |

In den aufgezählten Kalisalzen konnte kein Kaliumjod nachgewiesen werden; im jodhaltigen Sylvins befindet sich also Kaliumjodid, und der jodhaltige Carnallit enthält wahrscheinlich Jodcarnallit:  $\text{KJ} \cdot \text{MgJ}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Es wurde auch eine Probe Rohbrom untersucht. Vom Rohbrom wurden 10,0 g in 1000 ccm destilliertem Wasser gelöst, 10 ccm n. Salzsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit vom Aufkochen an gerechnet 10 Minuten lang in heftigem Sieden gehalten. Die erkaltete Flüssigkeit wurde zu 1000 ccm ergänzt, dann auf Jodsäure mit jenem Verfahren geprüft, welches bei der Untersuchung des Meerwassers auf Jodat-Ion in Anwendung kam (vgl. das a. a. O. an zweiter Stelle beschriebene Verfahren mit Arsenitoxylösung). Der endgültige Anteil (0,5 ccm) des Tetrachlorkohlenstoffs war völlig farblos. Bei einer Gegenprobe mit 10,0 g Rohbrom wurde zur wässrigen Lösung 0,05 mg Jod (als sehr verdünnte Kaliumjodidlösung) hinzugefügt; der 0,5 ccm-Tetrachlorkohlenstoff war kräftig rosenschwarz gefärbt. Das untersuchte Rohbrom ist also jodfrei.

Für gewöhnlich wird die Sache so hingestellt, daß im Rohbrom das in der Carnallitendlauge allenfalls vorhandene Jod sich anhäufen sollte; wenn also das Rohbrom (bzw. Bromsalzen) kein Jod enthält, so ist auch in den Staßfurter Kalisalzen kein Jod enthalten. Dieser Gedankengang ist aber m. E. ganz unrichtig, denn wenn auch eine verhältnismäßig jodreiche Endlauge zur Bromdarstellung benutzt wird, kann im Rohbrom für gewöhnlich kein Jod enthalten sein. Durch das freie Chlor oder Brom wird nämlich das Jod oxydiert und bleibt in der vom Brom befreiten Endlauge als Jodsäure zurück. Auch bei der oben erwähnten Gegenprobe verflüchtigte sich das Jod nicht, sondern konnte in der ausgekochten Flüssigkeit wiedergefunden werden.

**Zusammenfassung:** Manche Proben Staßfurter Sylvins und Carnallits sind jodfrei, andere sind jodhaltig; das Rohbrom enthält kein Jod. [A. 88.]

## Über Büretten und die Verwendung des Noniusses an denselben.

VON FRITZ FRIEDRICHS.

(Eingeg. 2./8. 1916.)

Die Herstellung von Büretten erfolgt bekanntermaßen in der Weise, daß ein möglichst zylindrisches Glasrohr durch Eingießen gravimetrisch bestimmter Volumina senkrecht zur Achse in Abschnitte bekannten Inhaltes geteilt wird,

<sup>6)</sup> Macht man auch einen Gegenversuch, so ist das früher angegebene Prüfen mit Methyloangelösung (vgl. a. a. O.) überflüssig.

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 28, I, 495 [1915].

<sup>3)</sup> Angew. Chem. 29, I, 205 [1916].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 28, I, 496 [1915].

<sup>5)</sup> Früher wurde, um einen Siedeverzug zu vermeiden die Verwendung einiger kleiner Bruchstücke reinen Calcits empfohlen; wie neuere Versuche zeigten, wirkt das Bimssteinpulver besser: das überschüssige freie Chlor und Brom wird vollständig vertrieben.