

wirkung des Kaliumpermanganats gegenüber der salpetrigen Säure macht sich aber insofern unliebsam bemerkbar, als ersteres auch oxydierend auf die Bromide wirkt und daher das Brom bei der colorimetrischen Bestimmung stören kann, während bei einer Oxydation mit salpetriger Säure lediglich das Jod in Freiheit gesetzt wird. Zur Beseitigung der Bromfarbe des Schwefelkohlenstoffes soll nach dem amerikanischen Verfahren tropfenweise Rhodankaliumlösung zugefügt werden, bis die braune Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwunden ist, und bei Anwesenheit von Jod eine violette Farbe auftritt. Dieser Zusatz hat natürlich mit sehr verdünnter Rhodankaliumlösung vorsichtig zu erfolgen, da ja auch das Jod durch Rhodanide unter Bildung von Bisulfat und Cyanwasserstoffsäure zu Jodwasserstoffsäure reduziert wird, d. h. bei unvorsichtigem Rhodankaliumzusatz erhält man auch bei Gegenwart von Jod keine Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffes oder Chloroforms. Auf diesen Nachteil weist die amerikanische Arbeitsmethode nicht hin. Wir halten es aber für angebracht, auf den Nachteil des Verfahrens bei Gegenwart von Brom gegenüber den anderen aufgeführten Arbeitsgängen hinzuweisen, bei denen die Jodermittlung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromiden keinerlei Störung erfährt.

Verbesserungsfähig ist die amerikanische Methode, die mit etwa 100 ccm Lösung und 3 ccm organischem Lösungsmittel arbeiten läßt, ferner durch weiteres Einengen der Lösung auf 5–10 ccm und Anwendung kleiner Mengen Lösungsmittel, und wir empfehlen nach den Angaben von Th. v. Fellenberg mit möglichst kleinen Mengen organischen Lösungsmittels zu arbeiten, wodurch die Brauchbarkeit und Genauigkeit des Verfahrens wesentlich gesteigert wird. Wir haben die schließlich erhaltene Jodidlösung auf etwa 5–10 ccm eingeengt, mit 0,2 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und dabei wesentlich bessere Ergebnisse gehabt, als bei Einhaltung der in der amerikanischen Vorschrift von Eldridge angegebenen Mengen. Bei Anwendung der Jodausschüttelungsröhrchen sowie bei Anwendung des Zentrifugiermikrocolorimeters nach Th. v. Fellenberg kann man auch noch mit 0,02 ccm organischem Lösungsmittel arbeiten und dabei noch winzigere Jodmengen erkennen.

Nach den Untersuchungen, wie sie im Chemischen Untersuchungslaboratorium von Prof. Haupt in Bautzen vorgenommen wurden, besteht der Vorteil des Verfahrens nach Eldridge also lediglich darin, daß bei Vornahme der Oxydation mit Kaliumpermanganat

das Wegglühen der organischen Substanz unnötig geworden ist, liegt also lediglich in einer Zeitersparnis bei der Aufbereitung des nach Abdampfen des Wassers erhaltenen Rückstandes. Hingegen halten wir bei der nachfolgenden colorimetrischen Ermittlung des Jods das Arbeiten mit kleineren Flüssigkeitsmengen, wie sie von Th. v. Fellenberg in der biochemischen Zeitschrift (Band 139) angegeben sind, für zweckmäßiger. Bei Vorhandensein verhältnismäßig großer Jodmengen und Abwesenheit von Brom bedeutet das Verfahren von Eldridge allerdings eine Vereinfachung des bisher bekannten Analysenganges. [A. 135.]

Zur Schwefelsäurestatistik.

Von WOLF J. MÜLLER, Leverkusen.

(Eingeg. 9. Juli 1926.)

In meinem Vortrag über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.¹⁾ gab ich eine Tabelle über die Statistik der deutschen Schwefelsäureproduktion, welche ich dem Statistischen Jahrbuch für das Deutsche Reich 1923, 43. Jahrg., S. 72 entnommen habe. Nachträglich sei hierzu bemerkt: In der Tabelle sind die Jahre 1913 bis 1918 doppelt angeführt. Hierbei beziehen sich die ersten Zahlen, die in der nachfolgenden Wiedergabe unterstrichen sind, auf den damaligen Umfang des Reiches, die zweiten Zahlen auf den Umfang des Reiches ohne Elsaß-Lothringen und Polnisch-Posen, Saargebiet, Danzig und Memel. In dem seit der Zeit neuerschienenen Statistischen Jahrbuch 1925, S. 100, ist eine weitere Statistik veröffentlicht, in der auch noch die Produktion von Ober-Ostschlesien weggelassen ist, welche in der vorherigen Tabelle noch enthalten war. Dementsprechend beziehen sich die jeweils in zweiter Reihe angegebenen Zahlen auf den heutigen Umfang des Reiches, während die unterstrichenen Zahlen bis 1918 das ganze damalige Reich, seit 1918 dieses ohne Elsaß-Lothringen und die an Polen abgetretenen Gebiete der Provinz Posen, seit 1919 weiter ohne das Saargebiet, Danzig und Memel, seit 1922 ohne Ober-Ostschlesien umfassen.

Die Tabellen (S. 1100 und 1101) lassen die Verschiebung in der Schwefelsäureproduktion deutlich erkennen. Der Vollständigkeit wegen ist auch die Zahl der beschäftigten Personen angegeben, welche für den Vortrag damals nicht direkt in Betracht kam.

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 169 [1926].

Tabelle 1.

(Statistisches Jahrbuch 1923.)

Betriebe, die Schwefelsäure und verflüssigte schweflige Säure herstellen.

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Verbrauch an Rohstoffen (1000 t)				Erzeugung (1000 t)		
			Schwefelkies	Zinkblende	Andere geschwefelte Erze und Steine	Sonstige schwefelhaltige Stoffe	Schwefelsäure (Monohydrat)	Kiesabbrände, Erze und Steine	Abgeröstete Zinkblende
1913	107	6785	1043,8	573,5	109,6	60,4	1727,4	822,2	479,3
1913	100	6559	974,5	573,5	109,6	60,4	1636,1	774,6	479,3
1917	83	6237	812,4	431,9	155,6	59,3	1104,3	754,0	357,1
1917	81	6162	804,0	431,9	155,6	59,3	1095,8	748,0	357,1
1918	81	5768	764,8	421,4	150,5	35,9	1009,2	715,7	345,5
1918	80	5728	761,0	421,4	150,5	35,9	1006,2	713,0	345,5
1919	71	4723	312,0	276,9	82,2	13,8	441,5	310,3	226,6
1920	75	5732	562,6	305,5	91,5	17,7	791,5	487,6	251,5
Wert der Jahresproduktion 1913							59468	1000 M	59949

Tabelle 2.
(Statistisches Jahrbuch 1925.)
Betriebe, die Schwefelsäure und verflüssigte schweflige Säure herstellen.

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Verbrauch an Rohstoffen (1000 t)				Erzeugung (1000 t)		
			Schwefelkies	Zinkblende	Andere geschwefelte Erze und Steine	Sonstige schwefelhaltige Stoffe	Schwefelsäure (Monohydrat)	Abgeröstete Kiese, Erze und Steine	Abgeröstete Zinkblende
1913	107	6785	1043,8	573,5	109,6	60,4	1727,4	822,2	479,3
1913	90	4563	967,9	253,7	83,2	60,4	1476,2	738,5	221,4
1917	83	6237	812,4	431,9	155,6	59,3	1104,3	754,0	357,1
1917	72	3984	801,5	134,7	130,3	59,3	949,1	719,4	117,2
1918	81	5768	764,8	421,4	150,5	35,9	1009,2	715,7	345,5
1918	71	3746	760,9	116,8	132,9	35,3	848,3	693,5	101,6
1919	71	4723	312,0	276,9	82,2	13,8	441,5	310,3	226,6
1919	62	2870	311,5	64,0	65,6	13,5	366,8	289,0	56,0
1920	75	5732	562,6	305,5	91,5	17,7	791,5	487,6	251,5
1920	66	3696	562,5	61,8	70,2	17,7	671,8	466,0	53,0
1921	78	6152	706,3	265,1	110,8	24,7	953,6	601,4	221,0
1921	68	4440	699,9	72,8	94,7	24,7	861,6	579,6	63,6
1922	67	4724	799,3	82,2	83,1	57,7	1040,0	658,6	73,7
Wert der Jahresproduktion 1913							59468	1000 M	59949

[A. 193.]

Die katalytische Wirkung des Kupfer-Ions bei Salzsäureentwicklung.

Von Dr. J. BODNÁR und Dr. LILI EVELINE ROTH.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität in Debrecen und
kgl. ung. pflanzenbiochemisches Institut in Budapest.

(Eingeg. 5. Juni 1926.)

Als wir uns mit der Bestimmung des Quecksilbergehaltes einiger chlorhaltiger, organischer Quecksilberpräparate (Beizmittel) beschäftigten, fanden wir, daß wir aus der mit konzentrierter Schwefelsäure zerstörten Substanz das sich in Form von Salzsäure verflüchtigende Chlor selbst durch längeres Erhitzen nicht verjagen konnten; die mit Wasser verdünnte, konzentrierte Schwefelsäurelösung gab mit Silbernitrat eine starke Trübung. Diesbezüglich teilte uns Assistent Dr. Schulek persönlich seine Erfahrung mit, daß nach Eindampfung der mit Schwefelsäure angesäuerten Kupferchloridlösung keine Salzsäure zurückblieb; ähnliche Resultate ergaben auch unsere Versuche.

Auf Grund dieser Erfahrungen führten wir die folgenden Versuche aus:

1. Wir gaben zu 100 ccm ungefähr 1%iger Kochsalzlösung 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und erhitzen in einer Porzellanschale auf siedendem Wasserbade vier Stunden lang. Nach der Abkühlung spülten wir den Inhalt der Schale in einen 100 ccm fassenden Meßkolben, füllten bis zur Marke auf, entnahmen daraus 10 ccm und bestimmten nach Neutralisation den Chlorgehalt mit $\frac{1}{10}$ n AgNO_3 .

	$\frac{1}{10}$ n AgNO_3	In 100 ccm Lösung Cl'	In Form von Salzsäure verflüchtigtes Cl'	
	ccm	mg	mg	%
Original-NaCl-Lösung . .	17,6	624	—	—
Mit Schwefelsäure eingedampfte NaCl-Lösung .	16,6	589	35	5,6
Dasselbe	15,4	546	78	12,5
„	15,7	557	67	10,7

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß, wenn wir die die Schwefelsäure im Überschuß enthaltende Kochsalzlösung auf dem Wasserbade eindampfen, bloß ein geringer Teil des Chlors in Form von Salzsäure sich verflüchtigt. Auf Grund der erwähnten Eigenschaft des Kupferchlorids wiederholten wir die obige Versuchsreihe in Gegenwart von 1 mg Kupfer (in Form von CuSO_4).

	$\frac{1}{10}$ n AgNO_3	In 100 ccm Lösung Cl'	In Form von Salzsäure verflüchtigtes Cl'	
	ccm	mg	mg	%
Original-NaCl-Lösung .	17,6	624	—	—
Mit Schwefelsäure in Gegenwart von 1 mg Cu^{++} eingedampfte NaCl-Lösung	2,8	99	525	84,1
Dasselbe	3,2	113	511	81,9
„	3,2	113	511	81,9
„	3,2	113	511	81,9
„	2,8	99	525	84,1

Demnach wird die Salzsäurebildung bzw. die Verflüchtigung des Chlors in Form von Salzsäure schon bei Gegenwart von 1 mg Kupferion stark katalytisch beschleunigt. In Gegenwart von Kupfer verflüchtigt sich bei der Temperatur des Wasserbades also ungefähr die zehnfache Menge Salzsäure als ohne Kupfer.

Unsere nächste Aufgabe war, die Frage zu beantworten, in welchem Maße sich die Salzsäure bei höherer Temperatur (bei Erwärmung über freier Flamme) entfernt, und ob auch in diesem Falle das Kupfer eine katalytische Wirkung ausübt.

2. Wir gaben zu 10 ccm ungefähr 10%iger Kochsalzlösung 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und erhitzen in einem Kjeldalkolben drei Stunden lang, zur Vermeidung des Kochens über kleiner Flamme. Die abgekühlte Lösung spülten wir in einen 100 ccm fassenden Meßkolben, und bestimmten darin auf die schon erwähnte Weise die Menge des Chlors. Diese Versuche wiederholten wir auch bei Gegenwart von 1 mg Kupferion.

	a = ohne Kupfer		b = mit Kupfer			
	$\frac{1}{10}$ n AgNO_3	In 100 ccm Lösung Cl'	In Form von Salzsäure verflüchtigtes Cl'			
	a b	a b	mg	%	mg	%
	ccm	mg				
Original-NaCl-Lösung .	17,0	17,1	603	603	—	—
Mit Schwefelsäure gekochte NaCl-Lösung .	13,4	475	0	128	21,2	603
Dasselbe	13,5	479	0	124	20,5	603
„	—	—	0	—	603	100

Aus diesen Daten kann festgestellt werden, daß sich das Chlor auf die Wirkung von Schwefelsäure aus der Kochsalzlösung selbst bei höherer Temperatur nur teil-