

Lichtwirkung in einer photochemischen Oxydation durch die Luft bestehe und zu Oxycellulose führe, haben sie die Bestrahlung der Baumwolle auch in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt und die Schädigung in demselben Betrage wie in Luft beobachten können. Daraus wird geschlossen, daß der Faserangriff keinesfalls in einer Oxydation durch Luftsauerstoff bestehen könne. Auch die Möglichkeit der Oxycellulosebildung nicht durch Sauerstoffeinwirkung sondern durch Wasserabspaltung wurde geprüft, ebenfalls mit negativem Erfolg. Ferner wurde festgestellt, daß bei der Bildung der Photocellulose keine Gewichtsänderung erfolgt, was nur so gedeutet werden könnte, daß die Photocellulose die gleiche Zusammensetzung wie die Cellulose hat, womit auch die Elementaranalysen übereinstimmen.

Übereinstimmend wurde also von Scharwin und Pakschwer sowie von Kauffmann festgestellt, daß durch die Belichtung mittels einer Quecksilberlampe das Baumwollgewebe eine Verringerung der Reißfestigkeit zeigt und die Reaktionen der Oxycellulose gibt, von denen Kauffmann einige anführt, während Scharwin und Pakschwer angeben, daß die belichteten Produkte „alle Reaktionen der Oxycellulose“ zeigten. Während diese aber daraus auf das Vorhandensein von Oxycellulose schließen, kommt Kauffmann zu dem Schlusse, daß keine Oxycellulose vorliegt, und daß der Faserangriff keineswegs in einer Oxydation bestehen

könne. Die Annahme von Scharwin und Pakschwer, daß es sich um einen Oxydationsvorgang handelt, stützt sich aber nicht bloß darauf, daß die belichteten Produkte alle Reaktionen der Oxycellulose zeigten, sondern, daß bei der Belichtung Kohlensäure auftritt, die nicht nur qualitativ nachgewiesen, sondern auch quantitativ bestimmt worden ist.

Die mögliche Bildung von Kohlensäure wurde bei den Versuchen von Kauffmann nicht berücksichtigt. Sie wäre auch mit den Feststellungen, daß in Wasserstoffatmosphäre die Bildung der Photocellulose in gleichem Betrage wie in der Luft beobachtet wurde, und daß bei der Bildung der Photocellulose keine Gewichtsveränderung erfolgt ist, kaum vereinbar.<sup>11)</sup> Da Scharwin und Pakschwer die Fortsetzung ihrer Arbeit in Aussicht stellen, so ist eine Klärung der erwähnten Unstimmigkeiten wohl bald zu erwarten. Die Frage ist ja nicht nur von theoretischem, sondern, wie Kauffmann mit Recht hervorhebt und näher ausführt, auch von praktischem Interesse besonders für die Rasenbleiche.

[A. 118.]

<sup>11)</sup> Erwähnt sei, daß Kauffmann für seine Versuche Abschnitte eines Gewebes verwendet hat, daß nach dem Entschlichten mehrfach mit 3%iger Natronlauge ohne Druck gebäucht, hierauf kurz in 1%iger Säure eingelegt und schließlich mit destilliertem Wasser ausgekocht worden war. Scharwin und Pakschwer führen bloß an, daß sie reines Baumwollgewebe und Filtrierpapier verwendet haben.

### Analytisch-technische Untersuchungen.

## Über ein neues Aufschluß-Verfahren zur Bestimmung von Jod in Gesteinen.

Von Prof. Dr. ERNST WILKE-DÖRFURT.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Vorgetragen im Bezirksverein Hannover des Vereins deutscher Chemiker  
anlässlich der Feier des 50. Geburtstages von Wilh. Biltz am 8. März 1927.

(Eingeg. 22. Oktober 1927.)

Das bisher in der Regel verwendete Verfahren zum Aufschluß von Gesteinen, in denen kleine Jodmengen ermittelt werden sollen, besteht in einem Alkali-Aufschluß. Er kann so durchgeführt werden, daß man das zerkleinerte Material mit einem großen Überschuß höchstkonzentrierter Ätznatronlösung innig zu einer breiigen Masse verrührt, zur Trockne verdampft und in einer Eisenschale längere Zeit auf dunkle Rotglut erhitzt<sup>1)</sup>. Neben der Bindung sämtlichen Jods an Natrium ist ein Hauptzweck des Glühens die Zerstörung der in den hier in Frage kommenden Gesteinen fast nie fehlenden organischen Substanz. Nach dem erschöpfenden Auskochen des erkalteten Glühgutes mit Wasser werden die vereinigten Filtrate, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert wurden, eingengt bis zur Ausscheidung von Kristallen. Nach dem Kaltrühren mit einem Rührwerk (zur Erzielung feinkörniger Kristalle und zur Vermeidung von Mutterlaugen-Einschlüssen) dekantiert man die das gesamte Jod enthaltende Lauge, die zweckmäßig dann nicht mehr als etwa 50 ccm betragen soll, verreibt den ausgeschiedenen Salzbrei mit sehr wenig Wasser, gibt die filtrierte Waschflüssigkeit zur dekantierten und kann nun in dieser Endlösung des Aufschlusses die eigentliche Jodbestimmung vornehmen.

<sup>1)</sup> Dieses alkalischen Aufschlusses bediente sich bereits Sigwart (Jahreshfte d. Ver. f. vaterl. Naturk. i. Württ. 1853, 43).

Im Laufe einer ausgedehnten Untersuchung<sup>2)</sup> über das Vorkommen und die Verbreitung des Jods in der Natur haben wir viele derartige Gesteins-Aufschlüsse vornehmen müssen. Dabei zeigten sich mehrere schwerwiegende Nachteile des Verfahrens. 1. Bei silikatischen Materialien stört in der Endlösung in ganz eigenartiger Weise die Kieselsäure. Sie scheidet sich gelatinös aus, wenn das Jod mit Säure und einem Oxydationsmittel freigemacht wird, und kann dann Jod in solcher Menge adsorptiv aufnehmen, daß starke Jodverluste eintreten. Auch kann sie dadurch zu Irrtümern in der Jodbestimmung Anlaß geben, daß sie, offenbar in hochaktiver Form vorliegend, vor und während der Jod-Titration katalytisch Jod zu Jodat oxydiert. Dem kann man nicht dadurch vorbeugen, daß man in üblicher Weise die Kieselsäure zuvor beseitigt durch Abrauchen mit Salzsäure, weil dann aus dem sauren Medium Jodwasserstoff entweichen könnte. — Wir haben zwar gefunden, daß die Störung vermieden werden kann, wenn man die Kieselsäure mit Ammoniak ausscheidet<sup>3)</sup>, wobei man den Vorteil gewinnt, zugleich das Eisen und das Aluminium aus der Lösung zu beseitigen; Jodverluste bleiben aus, weil die Kieselsäure nicht mit elementarem Jod

<sup>2)</sup> Ein Teil der dabei gewonnenen Ergebnisse ist in LIEBIGS Ann. 453, 298 [1927], Festschrift Otto Wallach, veröffentlicht.

<sup>3)</sup> Die Arbeitsweise im einzelnen wird an anderer Stelle mitgeteilt.

in Berührung kommt. Immerhin aber ist die Notwendigkeit dieser umständlichen Beseitigung der Kieselsäure ein Nachteil des alkalischen Aufschlusses, der ja bei silikatischen Materialien ein kieselsaures Salz notwendigerweise in der Endlösung erwarten lassen muß. 2. Ein weiterer Übelstand des Verfahrens ist die Schwierigkeit, die nötige Menge Aufschlußmittel mit Sicherheit zu treffen. Bei Anwesenheit von zu wenig Ätznatron wird beim Glühen das Produkt kieselsauer, und Jod geht in Verlust. 3. Bei stark kohlenstoffhaltigen Untersuchungsmaterialien ist eine lange Glühdauer erforderlich, und daher mit Jodverlusten durch die Flüchtigkeit von Alkalijodid zu rechnen. 4. Die große Menge des benötigten Aufschlußmittels, zumal bei kieselsäurereichen Gesteinen, hat die Gefahr in sich, daß mit dem selten ganz jodfreien Aufschluß-Ätznatron mehr Jod in die Analyse eingeschleppt wird als im Untersuchungsobjekt vorhanden ist. Die Jodkonzentrationen in Gesteinen, um die es sich bei unseren Untersuchungen handelte, sind oft nur äußerst geringe. 5. Schließlich ist das Alkali-

stört, und die Kieselsäure kann nicht zu störender Wirkung kommen.

Die Aufschluß-Apparatur besteht aus einem zylindrischen gläsernen Reaktionsgefäß und dessen eingeschliffenem Kopfteil, durch den Gas-Zu- und -Ableitung, sowie das Zuflußrohr für die Schwefelsäure führen. Taucht das Reaktionsrohr in ein Ölbad, so kann durch dreistündiges Erhitzen auf 220–230° alles Jod mit Hilfe eines inerten Gases übergetrieben werden (vgl. die Abbildung).

Zur Erprobung dieser Arbeitsweise wurde eine Anzahl von Gesteinen auf ihren Jodgehalt hin untersucht, sowohl mit Hilfe des Alkali-Aufschlusses in der eingangs beschriebenen Form, als auch unter Anwendung von Schwefelsäure als Aufschlußmittel. Die Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden eine gute ist.

| Material                         | Aufschluß           |                     |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|
|                                  | mit Alkali          | mit Schwefelsäure   |
|                                  | gef. mg Jod/kg      |                     |
| Plattenkalk Solenhofen . . . . . | 0,57                | 0,57                |
| Eisenerz Cordigast . . . . .     | 3,46                | 3,44                |
| Eisenerz Auerbach . . . . .      | 0,2                 | 0,2                 |
| Apatit Canada . . . . .          | 0                   | 0                   |
| Phosphat Südfrankreich . . . . . | 9,42                | 10,0                |
| Phosphat Algier I . . . . .      | 2,88                | 2,9                 |
| Phosphat Algier II . . . . .     | 17,73; 17,75; 17,70 | 17,78; 17,79; 17,76 |

Zur Methodik des Schwefelsäure-Aufschlusses muß nur noch gesagt werden, daß bei reichlich kohlen-sauren Kalk führenden Gesteinen durch die Säurezersetzung ein lästiges Schäumen eintritt. Für silikatische, oxydische und carbonatar-me Phosphat-Mineralien und -Gesteine jedoch geben wir ihm vor dem alten Alkali-Aufschluß entschieden den Vorzug.

Bemerkenswert ist übrigens, daß bei der großtechnischen Fabrikation von Superphosphaten aus Phosphaten der Art, wie sie von uns untersucht wurden, ein Teil des Jods im Verkaufsdüngesalz verbleibt. So fanden wir in Superphosphaten folgende Jodmengen<sup>4)</sup>:

| Ausgangsphosphat             | Handelsware mg J/kg |
|------------------------------|---------------------|
| Florida Hardrock I . . . . . | 40,2                |
| " " II . . . . .             | 31,7                |
| Tunis . . . . .              | 6,8                 |
| Algier . . . . .             | 9,5                 |
| Marokko . . . . .            | 29,7                |

Mit 2 Millionen t Superphosphat bei einem durchschnittlichen Jodgehalt von 25 mg/kg würden dem deutschen Boden jährlich 50 t Jod zugeführt werden, eine für den Jodhaushalt unseres Ackerbodens gewiß nicht gleichgültige Menge. Ein Teil des in jodreichen Naturphosphaten enthaltenen Jods wird beim technischen Superphosphatverfahren im Schwefelsäure-Aufschluß zusammen mit anderen flüchtigen Stoffen, wie Fluorsilicium, ausgetrieben. Seine Gewinnung müßte gelegentlich lohnend sein können.

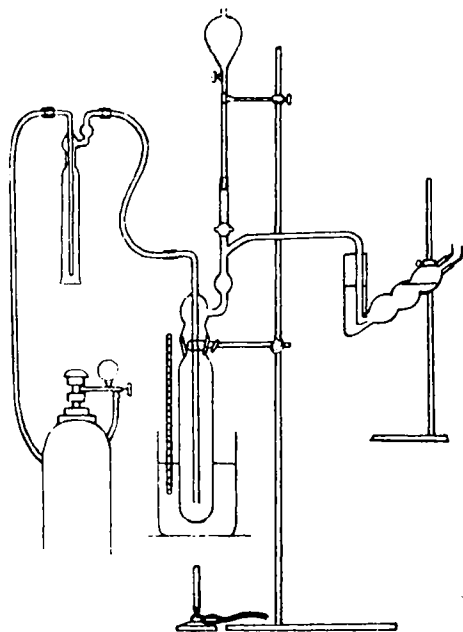
An der Gewinnung der hier vorgetragenen Ergebnisse haben die Herren Dr.-Ing. Julius Beck<sup>5)</sup> und Dipl.-Ing. G. Plepp<sup>6)</sup> mitgearbeitet, denen auch hier für ihren Eifer gedankt sei.

Die Auswertung der Jodbefunde in Naturphosphaten und des bekannten Jodvorkommens im Chilealpeter für die Ansicht, daß diese Lager organogen sind, erfolgt an anderer Stelle. [A. 119.]

<sup>4)</sup> Näheres darüber wird G. Plepp in seiner Dissertation mitteilen.

<sup>5)</sup> Dissertation Stuttgart 1926.

<sup>6)</sup> Diplomarbeit Stuttgart 1925.



Aufschluß-Verfahren unhandlich und zeitraubend, man hat mit einer Dauer von zwei Arbeitstagen für die einzelne Bestimmung zu rechnen.

Die Beobachtung, daß bei Verwendung von zu wenig Aufschlußmittel starke Jodverluste auftreten, weil die Reaktion des Aufschlußgutes sauer wird, legte es nahe, an Stelle des alkalischen einen sauren Aufschluß zu setzen. Nur fragte es sich, ob die hier in erster Linie in Betracht kommende Schwefelsäure unter einfachen Arbeitsbedingungen zuverlässig alles Jod in Freiheit zu setzen vermag. Unsere Untersuchungen haben uns gezeigt, daß das bei den von uns verarbeiteten Gesteinen ganz allgemein der Fall ist.

So ergibt sich als ein sehr viel einfacheres Aufschluß-Verfahren zur Jodbestimmung in Gesteinen das Erhitzen der Substanz mit Schwefelsäure. Zusammen mit anderen dabei flüchtig werdenden Bestandteilen werden Jod und Jodwasserstoff mit Luft oder einem anderen geeigneten Gas in eine Vorlage getrieben, in der dann das Jod ermittelt wird. Die Vorteile sind: Die Gefahr einer Einschleppung von Jod in die Analyse wird vermieden, der einzelne Aufschluß beansprucht ein Drittel der Zeit, man kommt mit viel kleineren Einwagen aus; auch hier wird die organische Substanz völlig zer-