

1,4-2-Isomeren völlig gereinigt war, verarbeitet; letztere Stoffe finden in der Teerfarbenindustrie für synthetische Farbstoffe<sup>6)</sup>, als Gemisch für Tanninheliotrop, 1,3-4-Xylidin für Sudan II, Scharlachfarben usw., 1,4-2-Xylidin für Ponceaufarben und Dianin-beta-schwarz Verwendung.

Technisches Xylidin und Abfallxylidin wurden von der I. G. Farbenindustrie in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt, wofür ihr an dieser Stelle nochmals gedankt wird.

Im folgenden sind die Ausbeuten, die bei einer Trennung von 2 kg Abfallxylidin erzielt wurden, angegeben.

Ausgangsmaterial . . . . .	2000 g	Abfallxylidin
nach fraktionierter Destillation . . . . .	1935 g	100%
1,3-4-Xylidinacetat . . . . .	720 g	25%
1,4-2-Xylidinchlorhydrat . . . . .	—	—
1,3-2-Xylidin . . . . .	405 g	21%
1,2-3-Xylidin . . . . .	525 g	27%
1,2-4-Xylidin . . . . .	365 g	19%
Verlust . . . . .	—	8%

Die Herstellung des 1,3-5-Xylenols erfolgt vorteilhaft nach Haller und Adams<sup>7)</sup> aus 1,3-4-Xylidinacetat, indem dieses mittels Essigsäure-anhydrids zu 1,3-4-Acetylxyldin acetyliert und die Acetylverbindung mit Salpetersäure (D. 1,55–1,57) in der Kälte (0–5°) zum 5-Nitro-1,3-4-acetylxyldin nitriert wird. Nach Verseifen der Acetylgruppe durch zweistündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird das 5-Nitro-1,3, 4-xylidin (Schmp. 76°) diazotiert und durch Behandeln mit Zinnoxidnatrium in alkalischer Lösung die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Bei diesem Reduktionsverfahren belief sich die Ausbeute an 1,3, 5-Nitroxylol (Schmp. 67°), bezogen auf angewandte Acetylverbindung, auf rund 80%, während nach Haller und Adams (s. o.) nur 55% erreicht wurden. Die Nitrogruppe wurde darauf mit Eisen und Salzsäure reduziert und das Amin nach Diazotieren zu 1,3-5-Xylenol verkocht.

#### B. Äthylphenole.

Um die drei isomeren Äthylphenole in ausreichender Menge herzustellen, bestehen die verschiedensten Möglichkeiten.

Das erforderliche Äthylbenzol kann nach Fittig aus Brombenzol und Äthylbromid mittels Natrium, oder nach Friedel und Crafts aus Benzol und Äthylbromid mittels Aluminiumchlorid als Katalysator dargestellt werden. Beide Verfahren können jedoch, da sie sehr zeitraubend und verlustreich arbeiten, vorteilhaft durch das von Milligan und Reid<sup>8)</sup> ersetzt werden,

<sup>6)</sup> Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie 12, 130 [1923].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1840 [1920].

<sup>8)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 362 [1925].

nach dem in relativ kurzer Zeit jede beliebige Menge Äthylbenzol synthetisiert werden kann.

Zu diesem Zweck wird Benzol in einem geeigneten (Wittschen) Kolben auf 75° erhitzt und unter kräftigstem Rühren im Laufe mehrerer Stunden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator eine bestimmte, berechnete Menge Äthylen eingedrückt, dessen Herstellung am vorteilhaftesten mit theoretischer Ausbeute nach Kesting<sup>9)</sup> aus Äthylalkohol erfolgt, indem dessen Dämpfe über hochoerhitztes Aluminiumoxyd geleitet werden. Nach Beendigung der Reaktion und Erkalten wird der Kolbeninhalt, der sich in eine obere helle und untere dunkle Schicht getrennt hat, mehrmals mit Wasser, Salzsäure und Ammoniak ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation getrennt. Der zwischen 100° und 150° übergehende Anteil wird daraufhin nochmals fraktioniert (135–137°).

Es wurden Versuche angestellt, das optimale Molekularverhältnis von Benzol zu Äthylen zu ermitteln und in je 2,5 Mol. Benzol, 5,4 und 3 Mol. Äthylen eingeleitet. Da die Äthylierung bis zum Hexaäthylbenzol getrieben werden kann, andererseits das eingeleitete Äthylen nicht quantitativ verbraucht wird, ergab sich, daß das beste Verhältnis das von 2,5 zu 3 ist, da andererseits bereits in steigendem Maße Äthylbenzol gebildet wird.

Nr. des Versuchs	Mol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Mol C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Rührgeschwindigkeit, Umdr./min	Temp. t °C	Dauer Std.	Gasgeschw. ccm/min	Gesamtausbeute g	Benzol 80–100°	Äthylbenzol 100–150°	Höhere Äthylbenzole	Ausnutzung des Äthylens
I	2,5	5	1200	75°	5	370	231	—	122	104	54
II	2,5	4	1200	75°	4	370	226	16	137	66	57
III	2,5	3	1200	75°	3	370	215	36	161	15	58

Der Verlauf der Äthylierung ist aus obenstehender Tabelle leicht ersichtlich.

Das Äthylbenzol wurde zunächst nach Schulz und Flachslander<sup>10)</sup> nitriert, wobei zu zwei Drittel o-Nitroäthylbenzol und zu einem Drittel p-Nitroäthylbenzol entstehen, und diese nach Beilstein und Kuhlberg<sup>11)</sup> durch fraktionierte Destillation getrennt. Die Reduktion der Nitrokörper kann mit Eisen und Salzsäure durchgeführt werden, die Amine werden nach Paucksch<sup>11)</sup> über deren Acetylverbindungen gereinigt, letztere mittels konzentrierter Salzsäure verseift, kaustifiziert und durch Diazotieren und Verkochen in die betreffenden Phenole übergeführt. [A. 119.]

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. 66, 160 [1902].

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. 156, 206 [1870].

<sup>11)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2801 [1884].

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Gleichzeitige Bestimmung von Eisen Kupfer und Arsen durch potentiometrische Titration.

Von Prof. Dr. E. ZINTL und Dr. F. SCHLOFFER.

(Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingeg. 21. Juni 1928.)

Die maßanalytische Bestimmung von Eisen und Kupfer nebeneinander ist für die Analyse von Kupfererzen, metallurgischen Produkten und Kupfersalzen von praktischer Wichtigkeit. In zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand wurden meist Differenzverfahren vorgeschlagen, bei denen in einer Probe die Summe von Kupfer und Eisen auf jodometrischem Weg ermittelt und in einer zweiten Probe das Kupfer allein titriert wird,

nachdem das Eisen abgetrennt oder durch Zusatz eines Komplexbildners wie Phosphat, Pyrophosphat oder Fluorid gegen Jodion maskiert ist.

O. Tomicek<sup>1)</sup> hat zuerst versucht, Eisen und Kupfer in einer Operation durch potentiometrische Titra-

<sup>1)</sup> O. Tomicek, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 800, 812 [1924].

tion zu bestimmen. Titriert man eine schwach salzsaure, Eisen(III)- und Kupfer(II)-Salz enthaltende Lösung mit Titantrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur, so soll nach Tomicek zuerst quantitativ das Eisen(III)- zu Eisen(II)-Salz reduziert werden und nach Beendigung dieses Vorgangs ein kleiner Sprung auftreten, der genau beim Äquivalenzpunkt liegt. Das Titrationsbeispiel, das Tomicek selbst gibt, zeigt aber nur eine Andeutung eines flachen Wendepunktes. Wir haben die Versuche Tomiceks nachgeprüft und gelangten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Gewiß läßt sich bei größerer Übung oder vorheriger Kenntnis des erforderlichen Volumens der Maßlösung manchmal der Wendepunkt einigermaßen erkennen; wir halten es aber für verfehlt, solche Methoden als analytisch brauchbare Verfahren zu bezeichnen.

Th. F. Buehrer und O. E. Schupp jr.<sup>2)</sup> geben eine Vorschrift zur gleichzeitigen potentiometrischen Titration von Eisen und Kupfer in metallurgischen Produkten. Danach sollen bei der Titration einer salzsauren Lösung beider Metalle mit Chromchlorür zuerst das Ferrisalz zur zweiwertigen Stufe, dann das Cuprisalz zu Cuprosalz reduziert und schließlich metallisches Kupfer gefällt werden; der quantitative Ablauf jeder dieser Reaktionen werde durch einen scharfen Potentialsprung angezeigt, falls das Anfangsvolumen der Lösung nicht mehr als 50 ccm betrage.

Bei der Nachprüfung stellte sich heraus, daß unter gewissen Bedingungen sich Kupfer und Eisen nach diesem Verfahren nebeneinander bestimmen lassen, jedoch sind die Potentialsprünge teilweise nur sehr mangelhaft ausgebildet. Das Volumen der Lösung darf 50 ccm nicht überschreiten, eine Bedingung, die für eine praktische Verwendung als lästig empfunden wird. Der dritte Wendepunkt ist nur wahrzunehmen, wenn weniger als 2% HCl zugegen sind. Die Titration muß bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, weshalb sich die Potentiale an den Wendepunkten langsam einstellen. Auch bei einer anschließenden Oxydation mit Bichromat sind die Sprünge begreiflicherweise zum Teil ebenso flach, und wir können deshalb auf Grund unserer Versuche die Methode von Buehrer und Schupp nicht als empfehlenswert bezeichnen.

Diese bisherigen Versuche zur gleichzeitigen potentiometrischen Bestimmung von Eisen und Kupfer erscheinen nicht befriedigend, weil in salzsaurer Lösung der Unterschied zwischen den Oxydationspotentialen Fe(III)/Fe(II) und Cu(II)/Cu(I) nicht groß ist und deshalb die Reduktion des Eisen(III)-Salzes nicht sprunghaft, sondern durch ein merkliches Gleichgewicht in die des Kupfer(II)-Salzes übergeht.

Mit zunehmender Chloridkonzentration wird nun das Potential Cu(II)/Cu(I) immer edler, entsprechend der komplexen Bindung des Cuproions durch Chlorid. Demzufolge wird die Reduktionskurve des Cuprisalzes bei um so negativeren Potentialwerten verlaufen, der Wendepunkt in der Titrationskurve zwischen Eisen und Kupfer um so besser ausgeprägt sein, je geringer die Chloridkonzentration ist. In chloridfreier, schwefelsaurer Lösung läßt sich die potentiometrische Bestimmung von Eisen und Kupfer nebeneinander in einem Zug glatt durchführen. Unter diesen Umständen führt die Reduktion des Cu(II)-Salzes über die nicht komplex gebundene einwertige Stufe hinaus quantitativ zum Metall.

<sup>2)</sup> Th. F. Buehrer u. O. E. Schupp jr., Ind. engin. Chem. 18, 121 [1926]; vgl. auch Zintl, ebenda 19, 760 [1927].

Als Reduktionsmittel bedienen wir uns des Chromosulfats, über dessen Verwendung zu maßanalytischen Zwecken schon früher berichtet wurde<sup>3)</sup>. Natürlich muß bei allen diesen Bestimmungen die Luft ausgeschlossen und in einer Kohlensäureatmosphäre titriert werden. Als Vergleichselektrode diente Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Bestimmung von Kupfer allein in schwefelsaurer Lösung.

Chromosulfat fällt aus heißer, schwefelsaurer Kupfersulfatlösung nicht sofort metallisches Kupfer, vielmehr entsteht zunächst Kupfer(I)-Sulfat in beträchtlicher Menge unter stetigem Sinken des Potentials. Nach einiger Zeit tritt Dismutation zum Kupfer(II)-Salz und Metall ein, wobei das Potential leicht ansteigt, um dann wieder bis zum Endpunkt zu fallen (vgl. Kurve 1 in der Abbildung). Das metallische Kupfer scheidet sich in feinverteilter Form als prächtig roter Niederschlag aus. Der Endpunkt selbst ist durch einen sehr scharfen Potentialsprung gekennzeichnet, dessen Lage mit der Schwefelsäurekonzentration sich etwas ändert. In 5%iger Schwefelsäure beträgt das Umschlagspotential etwa -620, in 10–20%iger Säure etwa -540 Millivolt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Potentialeinstellung etwas zögernd, in heißen Lösungen geht sie momentan vor sich; die Titration wird deshalb zweckmäßig bei etwa 80° ausgeführt. Die Konzentration der Schwefelsäure ist zwischen 2 und 15% ohne Einfluß; höhere oder ganz geringe Säurekonzentration setzt die Titrationsgeschwindigkeit herab, weil die Einstellung der Gleichgewichtspotentiale langsamer vor sich geht.

Man verfährt wie folgt: Die 2–15% freie Schwefelsäure enthaltende, von Salpetersäure freie Kupfersulfatlösung wird zur Entfernung gelösten Luftsauerstoffs, der zu hohe Resultate verursachen würde, im Titrationsapparat unter Kohlensäure einige Minuten lang ausgekocht. Noch größere Sicherheit als das Auskochen gewährt die „Vorreduktion“: Man versetzt die heiße Kupferlösung mit einigen Kubikzentimetern  $n/_{10}$ -CrSO<sub>4</sub>-Lösung; das gebildete Cuprosalz verbraucht den gelösten Sauerstoff sofort. Dann wird unter potentiometrischer Kontrolle mit etwas überschüssigem Permanganat oder Bichromat wieder oxydiert und schließlich mit der Chrom(II)-Sulfatlösung titriert. Wenn der Überschuß des Oxydationsmittels verbraucht ist, setzt mit einem sehr scharfen Potentialsprung bei etwa 240 Millivolt im Falle von Permanganat, bei ungefähr 0 Volt im Falle von Bichromat die Reduktion des Kupfer(II)-Salzes ein. Man läßt während der Kupferfällung den als Indikatorelektrode dienenden Platindraht über die Rührerflügel schleifen, damit sich das Metall nicht auf ihm absetzt. Der zweite Potentialsprung bei -540 bis -620 Millivolt zeigt den Endpunkt an (vgl. Kurve). Die zwischen beiden Potentialsprüngen verbrauchte Maßlösung entspricht dem vorhandenen Kupfer und ist genau doppelt so groß wie bei der schon früher beschriebenen Kupfertitration in salzsaurer Lösung, die nur zur Stufe des einwertigen Kupfers führt.

mg Cu	ccm CrSO <sub>4</sub>		100 ccm Lösung
	gef.	ber.	
127	30,28	30,28	1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
127	30,29	30,28	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
64	15,19	15,17	5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Nach W. Traube, E. Burmeister und R. Stahn<sup>4)</sup> beschleunigen Kupfersalze die Selbstzersetzung von Chromosalzen. Unter den genannten Bedingungen der Titration ist dies jedoch nicht merklich der Fall, denn die Resultate stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein.

<sup>3)</sup> E. Zintl u. G. Rienäcker, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 374 [1927].

<sup>4)</sup> W. Traube, E. Burmeister u. R. Stahn, ebenda 147, 57 [1925].

Geringe Mengen Chlorid verschlechtern den Sprung; während der Titration fällt weißes Cuprochlorid aus, das etwas langsam zu Metall reduziert wird. Bei sehr geringen Chloridmengen werden noch richtige Resultate erhalten, jedoch läßt sich die Bestimmung nicht mehr so rasch durchführen. Bei steigender Chloridkonzentration verschwindet schließlich der Sprung am Endpunkt der Kupferfällung, Cuprochlorid bleibt in Lösung, und gleichzeitig tritt der Sprung auf, der die vollendete Reduktion zur einwertigen Stufe anzeigt.

ccm CrSO <sub>4</sub>				100 ccm Lösung:
für CuI <sup>II</sup> → Cu	für CuI <sup>II</sup> → Cu	für CuI <sup>II</sup> → Cu	für CuI <sup>II</sup> → Cu	
gef.	ber.	gef.	ber.	
kein Sprung bei CuI <sup>II</sup>	42,49	42,46	42,46	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,2% HCl
21,23	21,23	42,40	42,46	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,6% HCl
21,23	21,23	kein Sprung bei Cu		5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5% HCl

Die Kupferbestimmung in schwach chloridhaltiger Lösung ist nicht zu empfehlen, vielmehr titriert man besser in chloridfreier Lösung zum Metall oder in mindestens 2%iger Salzsäure zum Cuprosalz.

#### Bestimmung des Eisens allein.

Die Titration von Ferrisalz in schwefelsaurer Lösung mit Chromosulfat verläuft ganz glatt unter den gleichen Bedingungen wie die des Cuprisalzes. Auch hier kann die Konzentration der Schwefelsäure innerhalb 2 und 15% geändert werden. Man titriert nach der oben gegebenen Vorschrift; bei der Vorreduktion muß nach Zugabe des Chromosulfats einige Minuten gewartet werden, da die heiße Ferrosulfatlösung den gelösten Sauerstoff nicht so rasch verbraucht wie Cuprosalz. Die Reduktion des Ferrisalzes beginnt bei einem Umschlagspotential von 560 Millivolt, wenn Permanganat, bei 320 Millivolt, wenn Bichromat als Oxydationsmittel verwendet wird; der Endpunkt wird durch einen großen Sprung mit einem Umschlagspotential von etwa -380 Millivolt angezeigt (vgl. Kurve 2 in der Abbildung).

Während sich in rein schwefelsaurer Lösung die Potentiale nahezu momentan einstellen, so daß die Titration sehr rasch ausgeführt werden kann, ist dies in salzsaurer Lösung, zumal in der Nähe des Endpunktes, nicht mehr der Fall, ob nun Titantrichlorid oder Chromosulfat als Maßlösung verwendet wird. Wir halten deshalb die potentiometrische Titration reiner, salzsaurer Eisenlösungen nicht für vorteilhaft. Die beobachteten Erscheinungen lassen darauf schließen, daß Ferrichlorid in großer Verdünnung nur langsam mit Titantrichlorid oder Chromosalz reagiert. Wir fanden aber, daß Wismutchlorid die Reaktion zwischen Ferri- und Chromosalz in Chloridlösung katalytisch beschleunigt, weil das Reduktionsmittel rasch fein verteiltes, metallisches Wismut fällt. das wiederum sehr schnell auf Kosten des Ferrisalzes in Lösung geht. In Gegenwart von mindestens 7 mg Wismut als Chlorid auf 100 ccm salzsaure Eisenlösung läßt sich die Eisenbestimmung mit Chromosalz rasch durchführen. Die Konzentration der Salzsäure soll 10% nicht überschreiten, weil sonst etwas zu niedrige Resultate erhalten werden. Kurve 3 in der Abbildung gibt den Titrationsverlauf wieder. Der Endpunkt entspricht einem Umschlagspotential von -400 Millivolt.

mg Fe	ccm CrSO <sub>4</sub>		100 ccm Lösung:
	gef.	ber.	
84	16,89	16,87	4% HCl, 7 mg Bi
112	21,15	21,14	5% HCl, 35 mg Bi
5,6	1,06	1,05	5% HCl, 140 mg Bi

#### Die gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Kupfer.

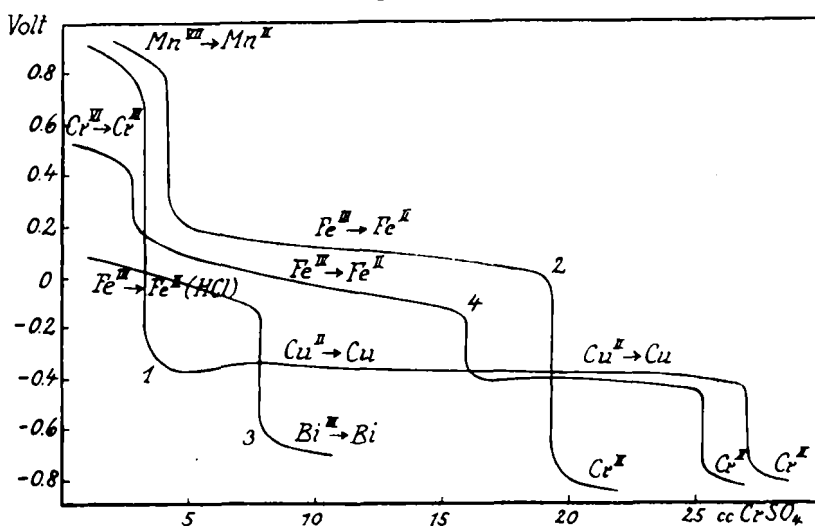
In schwefelsaurer Lösung können Eisen und Kupfer rasch und genau in einer Operation nebeneinander titriert werden; die Bedingungen sind die gleichen, wie sie oben für die Bestimmung von Eisen allein in schwefelsaurer Lösung angegeben wurden. Entfernt man den Luftsauerstoff durch Vorreduktion, so treten in der Kurve (4 in der Abbildung) drei scharfe Potential-sprünge auf: Die zwischen dem ersten und zweiten verbrauchte Maßlösung entspricht dem vorhandenen Eisen, die zwischen dem zweiten und dritten dem Kupfer. Das Umschlagspotential Fe/Cu liegt bei etwa -230 Millivolt.

Beispiel: 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Volumen 100 ccm, vorreduziert und mit Permanganat oxydiert.

ccm CrSO <sub>4</sub>	mm	Δmm	
0,83	560	20	1. Sprung 0,91 ccm
0,87	540	37	
0,90	503	160	
0,94	343	13	
0,98	330	5	
15,82	175	29	2. Sprung 15,89 ccm Fe = 15,89 - 0,91 = 14,98 ccm
15,85	170	56	
15,88	85	9	
15,92	76	16	
15,95	-19	75	
46,12	-35	21	3. Sprung 46,18 ccm Cu = 46,18 - 15,89 = 30,29 ccm
46,16	-110		
46,22	-131		

Die Resultate stimmen mit der Theorie sehr gut überein:

ccm CrSO <sub>4</sub>			
für Fe		für Cu	
gef.	ber.	gef.	ber.
14,96	14,95	30,29	30,28
20,92	20,92	10,58	10,59
5,20	5,23	42,37	42,38



mg Fe	ccm CrSO <sub>4</sub>		100 ccm Lösung:
	gef.	ber.	
75	14,96	14,94	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
100	20,53	20,56	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
112	17,50	17,52	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Die unter ber. angegebenen Werte sind aus der potentiometrischen Titration der mit Chromosulfat reduzierten und abgekühlten Lösung mit Permanganat abgeleitet.

Die Gegenwart von Blei, Kobalt, Nickel, Aluminium, Chromisalz, Mangan ist ohne jeden Einfluß auf die Titration.

Von besonderer Bedeutung ist der Umstand, daß die Bestimmung durch beliebige Quantitäten fünfwertigen Arsens nicht gestört wird. Liegt zu Beginn das Arsen dreiwertig vor, so wird es bei der oben beschriebenen Vorreduktion durch das schließlich zugegebene Permanganat oder Bichromat in Arsensäure übergeführt. Bei der von Buehrer und Schupp angegebenen Methode muß Arsen vorher entfernt werden; titriert man in chloridfreier, schwefelsaurer Lösung, so ist dies nicht notwendig, was uns besonders im Hinblick auf die Analyse von Kupfererzen wertvoll erscheint.

Erhebliche Mengen Antimon verhindern die Erkennung des Endpunktes der Kupferfällung. Die Titration läßt sich aber noch gut durchführen, wenn nicht mehr als 5 mg Antimon (Volumen 200 ccm) zugegen sind; nach dem letzten Sprung wird die Potentialeinstellung unregelmäßig, was aber für das Resultat bedeutungslos ist.

mg As	mg Sb	ccm CrSO <sub>4</sub>			
		für Fe		für Cu	
		gef.	ber.	gef.	ber.
4	—	7,51	7,51	13,85	13,84
38	—	7,49	7,51	13,81	13,84
—	5	7,50	7,51	13,82	13,84

#### Bestimmung von Eisen im Kupfervitriol.

Die Titration von Eisen und Kupfer nebeneinander läßt sich auch noch bei ganz extremen Mengenverhältnissen beider Metalle durchführen. Wir konnten z. B. Eisen in Gegenwart der 2000-fachen Gewichtsmenge Kupfer noch ohne Schwierigkeiten bestimmen. Es läßt sich nach dieser Methode der Eisengehalt von Kupfervitriol ohne vorherige Trennung rasch feststellen.

Wir lösten 25 g Vitriol in 5%iger Schwefelsäure, versetzten die heiße Lösung unter Kohlensäure mit einigen Kubikzentimetern  $n_{10}$ -CrSO<sub>4</sub>, oxydierten wieder mit etwas überschüssigem Bichromat oder Permanganat und titrierten dann das Eisen wie oben angegeben. Die Richtigkeit des Verfahrens wurde an reiner konzentrierter Kupfersulfatlösung, die mit bekannten Eisenmengen versetzt war, geprüft.

g Vitriol	‰ Eisen	ccm CrSO <sub>4</sub>	
		gef.	ber.
25	0,0154	0,69	0,69
25	0,130	5,82	5,80

Man kann zur Kontrolle nach der Titration mit Chromosulfat das Ferrosalz nochmals mit Bichromat potentiometrisch titrieren und erhält dabei Werte, die mit den ersten genau übereinstimmen.

#### Gleichzeitige Bestimmung von Chromat, Eisen und Kupfer.

Chromat, Eisen und Kupfer lassen sich in schwefelsaurer Lösung mit Chromosulfat potentiometrisch in einer Operation titrieren. Die Entfernung des gelösten Luftsaurestoffs erfolgt durch Auskochen. Da bei längerem Kochen, besonders in stärker sauren Lösungen, die Chromsäure merklich zerfällt, so darf die Säurekonzentration 5% nicht überschreiten<sup>a)</sup>. Unter diesen Umständen zer-

setzt sich die Chromsäure bei 2—3 Minuten dauerndem Kochen praktisch nicht. (Vergl. Kurve 4.)

ccm CrSO <sub>4</sub>					
für Cr		für Fe		für Cu	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
9,93	9,92	20,52	20,53	19,38	19,40
11,27	11,29	17,51	17,53	19,95	19,98

Natürlich lassen sich auch Chromat und Kupfer bei Abwesenheit von Eisen in gleicher Weise nebeneinander bestimmen.

#### Analyse von Pyrit und Kupferkies.

Wir haben die oben beschriebene Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kupfer und Eisen auf die Analyse von Pyrit und Kupferkies angewandt. Der Aufschluß des Materials wird zweckmäßig nicht mit den üblichen Lösungsmitteln, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure und Persulfat bewerkstelligt.

0,2 bis 0,5 g des fein gepulverten Materials und 10 bis 20 g Kaliumpersulfat werden in einem 100 ccm fassenden Kjeldahlkölbchen mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und vorsichtig erwärmt, damit das Persulfat sich nicht zu rasch unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Nach 5 Minuten steigert man die Temperatur und erhält dann etwa 10 Minuten im Sieden. Nun läßt man abkühlen, schließlich unter der Wasserleitung, verdünnt mit Wasser, spült in das Titriergefäß über und erhitzt unter Kohlendioxyd zum Sieden. Bis auf Gangart und geringe Mengen nicht oxydierten Schwefels geht dann alles in Lösung, worauf nach der oben gegebenen Vorschrift titriert wird. Kleine Schwefelmengen in der Lösung beeinflussen die Titration in keiner Weise, wie Versuche zeigten, bei denen absichtlich Schwefel in fein verteilter Form zugesetzt wurde. Erwärmt man beim Aufschluß zu rasch, so daß das Persulfat sich schnell zersetzt, so bleiben größere Mengen Schwefel in der Lösung, die eine unruhige Potentialeinstellung während der Kupferfällung verursachen.

#### Beispiel: Kupferkies.

‰ Cu		‰ Fe	
titrimetr.	gravimetr.	titrimetr.	gravimetr.
14,35	14,42	32,34	32,52
14,38		32,40	

Die Bestimmung von Eisen und Kupfer in Kupferkies und Pyrit kann auf diese Weise einschließlich der Wägung bequem in einer Stunde ausgeführt werden; die Resultate sind genauer als die auf gravimetrischem Wege erhaltenen.

#### Gleichzeitige Bestimmung von Arsen, Eisen und Kupfer; Analyse von Arsenkies.

Arsen in dreiwertiger Form, Ferri- und Cuprisalz lassen sich in einfacher Weise ohne vorherige Trennung in rein schwefelsaurer Lösung potentiometrisch nebeneinander bestimmen.

Dreiwertiges Arsen wird in heißer schwefelsaurer Lösung durch Bichromat glatt zu Arsensäure oxydiert; der Endpunkt läßt sich potentiometrisch zwar erkennen, jedoch erfolgt die Potentialeinstellung gegen Schluß etwas langsam. Es ist vorteilhafter, die Arsenlösung mit einem kleinen Überschuß an Kaliumbichromat zu versetzen und diesen Überschuß dann mit Chromosulfat zurückzumessen; der Sprung bei vollendeter Reduktion des Chromats ist dann schärfer ausgeprägt.

Sollen dreiwertiges Arsen, Eisen und Kupfer gleichzeitig bestimmt werden, so oxydiert man das Arsen mit einem gemessenen Überschuß an  $n_{10}$ -Bichromat und titriert dann in einer Operation den Chromatüberschuß,

<sup>a)</sup> Vgl. E. Zintl u. Ph. Zaimis, Ztschr. angew. Chem. 40, 1286 [1927].

das Eisen und das Kupfer mit Chromosulfat nach der oben gegebenen Vorschrift, wobei die Arsensäure ohne Einfluß ist.

Die Lösung wird unter Kohlendioxyd kurz ausgekocht, dann noch heiß mit  $n_{10}$ -Bichromatlösung versetzt, bis das Potential auf etwa 500 Millivolt gestiegen ist, und schließlich mit Chromosulfat titriert. Die bis zum ersten Sprung verbrauchte Menge Chromosulfat ( $v_2$  ccm) wird nach Umrechnung auf die Normalität der verwendeten Bichromatlösung von dem Volumen der zugesetzten Bichromatlösung ( $v_1$  ccm) abgezogen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bichromatlösung etwas Luftsauerstoff gelöst enthält, der mit dem überschüssigen Bichromat zusammen titriert wird und einen etwa  $3\text{‰}$  höheren Oxydationswert der Bichromatlösung verursacht. Das Volumen der zur Oxydation des Arsens verbrauchten Bichromatlösung berechnet sich also zu:

$$\text{ccm K}_2\text{A}_2\text{O}_7 = v_1 - \left[ v_2 \cdot \frac{N(\text{Cr}^{\text{II}})}{N(\text{Cr}^{\text{VI}})} - 3 v_1 \right] = 1,003 v_1 - \frac{N(\text{Cr}^{\text{II}})}{N(\text{Cr}^{\text{VI}})} \cdot v_2$$

## Resultate:

ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ für As		ccm $\text{CrSO}_4$				$\frac{\text{‰}}{\text{H}_2\text{SO}_4}$
		für Fe		für Cu		
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
10,06	10,05	14,86	14,87	26,28	26,30	5
10,03	10,05	14,87	14,87	26,29	26,30	20
1,01	1,01	14,87	14,90	26,32	26,31	10
50,16	50,25	0,75	0,75	6,60	6,58	12

Arsen kies kann in der beschriebenen Weise rasch analysiert werden. Man löst, wie oben beim Kupferkies angegeben, in heißer konzentrierter Schwefelsäure, aber ohne Zusatz von Persulfat, wobei das Arsen quantitativ in dreiwertiger Form erhalten wird.

## Beispiel:

$$\text{‰ As} \begin{cases} \text{titrimetr.} & 35,16 \\ \text{gravimetr.} & 35,30 \end{cases} \quad \text{‰ Fe} \begin{cases} \text{titrimetr.} & 30,90 \\ \text{gravimetr.} & 31,10 \end{cases} \quad [\text{A. 153.}]$$

## Der Einfluß der Zerkleinerung von Zellstoff auf die Kupferzahl.

Von Prof. Dr. K. G. JONAS.

Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 29. Mai 1928.)

Gray und Staud<sup>1)</sup> fanden, daß in Stückchen von 6×6 mm Größe geschnittener Sulfitzellstoff höhere Kupferzahlen als geraspelter liefert. Dieses Ergebnis veranlaßte mich, den Einfluß der Zerkleinerung des Zellstoffes auf die Kupferzahl eingehender zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Natron- und ein Sulfitzellstoff auf vier verschiedene Arten zerkleinert. Das Raspeln des Zellstoffes erfolgt in üblicher Weise von Hand mit einer Holzraspel, das Zerzupfen mit zwei an den Enden mit breiten Greifern versehenen Pinzetten, das Zerschneiden mit der Schere in Stückchen von 6×6 mm Größe, das Aufschlagen in der Weise, daß die abgewogene Zellstoffmenge in Stücken von etwa 15 mm Durchmesser je nach der Pressung des Zellstoffes etwa 3–12 Stunden in einer länglichen Pulverflasche mit Schliffstopfen von 300 ccm Inhalt, 50 mm Durchmesser und 150 mm Höhe in 50 ccm Wasser eingeweicht und nach Beendigung des Einweichens unter Zugabe von etwa 40 Glaskugeln von Erbsengröße genau 2 Minuten lang mit beiden Händen kräftig geschüttelt wurde. Bei genügend langem Einweichen — es empfiehlt sich, den Zellstoff 12 Stunden lang über Nacht einzuweichen — erhält man auch aus stark gepreßten Zellstoffen stets einheitliche Faseraufschwemmungen. Ein Aufschlagen des Zellstoffes auf der Schüttelmaschine ist aber unbedingt zu vermeiden, da der Stoff schmierig wird.

Staud und Gray<sup>2)</sup> haben bereits das Aufschlagen der Zellstoffe in Vorschlag gebracht. Sie schlagen aber 10–12 Minuten lang auf und unterlassen ein vorheriges Einweichen des Zellstoffes. Nach unseren Erfahrungen liefert diese Arbeitsweise jedoch eine ungleichmäßige Faseraufschwemmung, da der Zellstoff zum Teil bereits schleimig geschlagen wird, zum Teil aber noch unaufgeschlagene Klumpen enthält.

Das Einweichen des Zellstoffes in Wasser beeinflußt übrigens die Kupferzahlen in keiner Weise, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

<sup>1)</sup> Gray u. Staud, Ind. engin. Chem. Vol. 19, Nr. 7, 854 [1927].

<sup>2)</sup> Staud u. Gray, ebenda Vol. 17, Nr. 17, Nr. 7, 741 [1925].

Tabelle 1.

## Kupferzahlen nach Schwalbe-Hägglund.

Natronzellstoff, geraspelt.									Mittelwert	Maximale Abweich. v. Mittelwert
Nicht eingeweicht .	5,36	5,37	5,20	5,37	5,30	5,34	5,32	0,12		
Eingeweicht . . . .	5,34	5,24	5,16	5,17	5,26	5,33	5,25	0,09		
Dauer des Einweichens in Std. .	3	3	7	7	12	12	—	—		
Sulfitzellstoff, geraspelt.										
Nicht eingeweicht .	2,13	2,28	2,30	2,33	2,34	2,24	2,27	0,14		
Eingeweicht . . . .	2,18	2,36	2,15	2,30	2,12	2,33	2,24	0,12		
Dauer des Einweichens in Std. .	3	3	10	10	12	12	—	—		

Die Schwankungen der Kupferzahlen der eingeweichten und nicht eingeweichten Zellstoffe liegen also innerhalb der Fehlergrenze.

Der nach unserer Arbeitsweise mit 50 ccm Wasser zwei Minuten lang kräftig aufgeschlagene Zellstoff wird anschließend mit den weiteren, zur Kupferzahlbestimmung nach Schwalbe-Hägglund erforderlichen 200 ccm Wasser in den Rundkolben gespült.

Die in bekannter Weise nach Schwalbe-Hägglund ermittelten Kupferzahlen (angewandte Menge: je 2,5 g Zellstoff) sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2.

## Kupferzahlen nach Schwalbe-Hägglund.

Natronzellstoff.										Mittelwert	Maximale Abweich. v. Mittelwert
Art der Zerkleinerung											
Geraspelt . . . . .	5,36	5,37	5,20	5,37	5,30	5,34	5,32	0,12			
Zerzupft . . . . .	5,40	5,36	5,21	5,30	5,34	5,34	5,39	0,18			
Aufgeschlagen . . .	5,20	5,21	5,32	5,39	5,24	5,27	5,27	0,12			
Zerschnitten in											
Stücke v. 6×6 mm											
Größe . . . . .	6,74	6,95	6,10	5,70	6,72	5,88	6,35	0,65			
Sulfitzellstoff.											
Geraspelt . . . . .	2,13	2,28	2,30	2,33	2,34	2,24	2,27	0,14			
Zerzupft . . . . .	2,75	2,45	2,56	2,51	2,60	2,44	2,52	0,08			
Aufgeschlagen . . .	2,27	2,17	2,21	2,34	2,30	2,20	2,25	0,09			
Zerschnitten in											
Stücke v. 6×6 mm											
Größe . . . . .	3,50	3,32	3,48	3,40	3,58	3,22	3,40	0,18			