Kupferproben einerseits den Gesamtgehalt an Schwefel nach der Chlormethode und andererseits den in Form von Schwefelmetall vorhandenen Schwefel bestimmt. Bei der letzteren Bestimmung behandelte Hampe das Kupfer mit einer angesäuerten Lösung von Kupferchlorid-Chlorammonium, welche das Metall löst, nicht aber das vorhandene Schwefelmetall. Gegenüber dieser Methode, welche C. Meineke ¹⁾ zuerst zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen in Vorschlag brachte, war die von F. Rasching ²⁾ gemachte Beobachtung zu berücksichtigen, dass zwar die Schwefelmetalle des Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks, Cadmiums, Bleies, Wismuths und Zinns mit Kupferchlorid Schwefelkupfer geben, letzteres aber bei der weiteren Umsetzung nicht sämtlichen Schwefel in Substanz hinterlässt, sondern dass stets auch Schwefelsäure entsteht.

Hampe fand bei Wiederholung dieser Versuche mit Halb-Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelzink, dass dieselben mit salzsäurehaltiger, heisser Kupferchloridlösung bei längerer Behandlung allerdings neben Schwefel auch Schwefelsäure geben, dass jedoch im Filtrate keine Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, wenn man Kochhitze vermeidet und nach erfolgter Umsetzung sofort filtrirt.

Der Verfasser behandelte daher das Kupfer in Form von Feilspänen mit einer überschüssigen salzsauren Lösung von Kupferchlorid-Chlorammonium und brachte dasselbe unter mässigem Erwärmen binnen einer halben Stunde in Lösung. Der ungelöst bleibende schwarze Rückstand wurde auf einem Filterchen gesammelt und mit diesem mittelst reiner rauchender Salpetersäure oxydirt; nach Zufügen von Kaliumchlorat wurde die Lösung zur Trockne verdampft. Nach nochmaligem Verdampfen mit Salzsäure wurde mit Wasser aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Chlorbaryum gefällt.

Die von Hampe erhaltenen Resultate stellen es ausser Zweifel, dass Kupfer trotz eines Sauerstoffgehaltes auch noch Halb-Schwefelkupfer enthalten kann. Da der als Halb-Schwefelkupfer gefundene Schwefelgehalt in allen Fällen geringer war, als der nach der Chlormethode gefundene Gehalt, so erscheint es wahrscheinlich, dass die Kupfer neben Halb-Schwefelkupfer auch noch occludirte schweflige Säure enthalten.

Ueber die Wasseranziehung durch Jod und zur Bestimmung des Wassergehaltes im Jod hat C. Meineke ³⁾ Mittheilungen gemacht.

¹⁾ Diese Zeitschrift **10**, 280.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 697.

³⁾ Chemiker-Zeitung **16**, 1126 und 1149; vom Verfasser eingesandt.

Reines und vollkommen trocknes Jod wurde in einer Porzellanschale flach ausgebreitet und vor Staub geschützt im Arbeitsraume längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde die Menge des aufgenommenen Wassers auf indirectem Wege bestimmt, indem das an der Luft gestandene Jod titrimetrisch mit in Gläsern luftdicht aufbewahrt reinem Jod verglichen wurde.

Die Versuche zeigen, dass Jod innerhalb einiger Stunden durch Wasseranziehung nicht verändert wird. Selbst nach fünf Tagen hatte es nur sehr wenig an jodometrischem Werthe eingebüsst, nach Verlauf von drei Wochen steigerte sich die Differenz auf beinahe 0,06 Procent. Es ist also eine Anziehung von Wasser aus der Luft durch Jod in sehr geringem Maasse bemerkbar.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde frisch sublimirtes Jod unter einer Glocke neben eine Schale mit Wasser gestellt und zeitweise mit trockenem Jod verglichen.

Die Versuche lassen schliessen, dass selbst pulveriges Jod nur etwa 0,1 Procent Feuchtigkeit aufnehmen kann, und zwar unter Bedingungen, welche für die Wasseraufnahme die denkbar günstigsten sind, und welche nur künstlich hergestellt werden können. Jod in Blattform, in gut erhaltenen Krystallen, vermag dagegen nur 0,05 Procent Wasser an seiner Oberfläche zu verdichten. Neben Schwefelsäure verliert feuchtes Jod alles Wasser.

Den Wassergehalt im Jod bestimmt Meineke nach der folgenden einfachen Methode:

Aus einem Wägegläschen schüttet man das zu untersuchende Jod in eine trockne Reagensröhre von etwa 1 *cm* Weite und 6 *cm* Länge, überschichtet sofort mit mindestens der 4—5fachen Menge ausgeglühten Silberpulvers, verschliesst die Röhre mit einem eingeschliffenen Glasstopfen und wägt entweder sofort oder, falls bei hoher Lufttemperatur ein Angriff des Silbers durch Jod bei der Berührung beider eingeleitet ist, nach vollständigem Erkalten. Nunmehr erwärmt man die offene Röhre, welche man in ein kleines Becherglas einsetzen kann, so mässig auf einer Asbestplatte, dass nur eine ganz langsame Jodsilberbildung stattfindet. Da dieselbe stets beobachtet werden kann, ist es leicht, sie gebotenen Falles durch Abnehmen des Bechergläschens von der Asbestplatte zu regeln. Bei unschwer zu erwerbender Uebung läuft man keine Gefahr, dass auch nur Spuren von Jod entweichen. Sollte es wirklich einmal vorkommen, so wird es durch Veränderung der Farbe

des Silberpulvers unfehlbar angezeigt. Das Silberpulver erscheint dann bis zur obersten Schicht angegriffen, während bei richtig geleiteter Arbeit die oberen Silberparthien unverändert bleiben müssen. Während der Jodsilberbildung condensirt sich das entweichende Wasser an den kälteren Theilen der Röhre, von welchen es durch stärkeres Erhitzen nach vollständiger Absorption des Jods vertrieben wird. Ist dies geschehen, so lässt man mit aufgesetztem Glasstopfen erkalten und wägt. Die Differenz gibt die im Jode enthalten gewesene Wassermenge, deren Bestimmung mit sämmtlichen Vorbereitungen die Zeit von kaum einer Stunde in Anspruch nimmt.

Der Verfasser brachte die Methode in Anwendung einerseits bei trockenem Jod und andererseits bei Jod, welchem zuvor abgewogene kleine Wassermengen zugefügt wurden.

Wie die mitgetheilten Beleganalysen zeigen, ist die indirecte Bestimmung des Wassers durch Differenzwägung durchaus genau. Die Methode lässt sich aber auch mit einer Wägung durch Absorption verbinden, etwa durch Anwendung einer auf die Zersetzungsröhre aufgeschliffenen Chlorcalcium- oder Phosphorsäure-Röhre; in diese lässt sich das entweichende Wasser durch mässiges Erwärmen auch ohne Anwendung eines Saugapparates übertreiben.

Als Silberpulver benutzte der Verfasser gefälltes Silber, Cementsilber, welches von der deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, Frankfurt a. M., bezogen wurde. Beim Ausglühen backt dasselbe zusammen, nach dem Ausschütten in einen warmen Mörser lässt es sich aber wieder zu feinem Pulver zerreiben.

Nach Beendigung eines Versuchs lassen sich die oberen Silberschichten von dem Jodsilber abschütten und können zu einem weiteren Versuche benutzt werden, auch wenn dieselben nicht ganz frei von Jodsilber sind.

Die beschriebene Methode gestattet eine genaue Bestimmung des Wassers im Jod, auch wenn dasselbe Chlor und Brom enthält; sie verliert aber an Zuverlässigkeit durch die Gegenwart grösserer Mengen Cyan, da alsdann eine Verflüchtigung von Jodcyan stattfindet.