Resultate erreichen. Wird die Lösung nun verdünnt und mit überschüssiger Kaliumjodidlösung versetzt, so bildet das Jodmonochlorid freies Jod nach der Gleichung:

7 KJO_3 oxydieren 4 Cu und machen zugleich 14 J frei oder 1 $\text{KJO}_3 = 2 \text{ J}$. Der Überschuss des KJO_3 wird durch KJ reduziert nach der Gleichung:

woraus sich ergibt, dass 1 überschüssiges KJO_3 6 J in Freiheit setzt, während jedes KJO_3 , welches Cu oxydiert, 2 J oder $\frac{1}{3}$ des ersteren freimacht. Nach Zusatz von Kaliumjodid wird daher $\frac{1}{3}$ der oxydierenden Wirkung des Kaliumjodats in Anspruch genommen. Nach Gleichung 1) sind somit in konzentrierter saurer Lösung $4 \text{ Cu} = 7 \text{ KJO}_3$ und, nach Gleichung 2) in verdünnter Lösung nach Zusatz von Kaliumjodid $4 \text{ Cu} = \frac{2}{3}$ von 7 KJO_3 , $1 \text{ Cu} = \frac{7}{6} \text{ KJO}_3$.

Soll bei der obigen Titration bei einer Einwage von 5 g Stahl 1 ccm = 0,1 % oder 0,005 g Cu entsprechen, so muss demnach 1 ccm = $0,005 \times 7 \text{ KJO}_3 / 6 \text{ Cu}$ oder 1 l = 19,64 g KJO_3 enthalten. Der Verfasser, welchem kein reines Salz zur Verfügung stand, hat die Kaliumjodatlösung mit Natriumthiosulfat gegen Kaliumpermanganat eingestellt und den Wirkungswert des letzteren mit Natriumoxalat ermittelt. Die Natriumthiosulfatlösung enthielt 137 g in 1 l.

Zur Schnellbestimmung von Kupfer in Stahl, Gusseisen und Stahllegierungen löst W. B. Price¹⁾ 3—5 g der Probe in einer Mischung von 60 ccm Wasser und 7 ccm Schwefelsäure 1,84 D., stellt in die Lösung ein Stück Aluminiumblech und erhitzt 25 Minuten. Das ausgeschiedene Kupfer bringt man mit Wasser auf ein Filter, kocht das Aluminium mit 8 ccm Salpetersäure 1,42 D. und 15 ccm Wasser auf und erhitzt dann damit Filter samt Kupfer so lange, bis das erstere zerfallen ist. Im Filtrate wird nach Versetzen mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure das Kupfer mit einem Strom von 2 Ampère und 2 Volt unter Verwendung von Gitterkathode und -anode elektrolytisch abgeschieden.

Weber.

Zur Schwefelbestimmung in Roheisen und Stahl hat Hans Pinsl²⁾ 5 %ige Natronlauge als Absorptionsmittel empfohlen, mit Rücksicht auf den jetzt erheblichen Preisunterschied gegenüber den essigsauren Salzen.

Als Absorptionsgefäße verwendet man am einfachsten Reagensgläser von etwa 19 cm Höhe und 20—22 mm lichter Weite, die mit 30 ccm 5 %iger, chemisch reiner Natronlauge beschickt werden. Selbst beim raschesten Lösen, auch von Eisenspänen mit 0,5 % Schwefel und darüber, wird der entwickelte Schwefelwasserstoff restlos von der Natronlauge auf diese Weise zurückgehalten. Für die Bestimmungen wurden

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 170 (1914). — ²⁾ Chem. Ztg. 42, 269 (1918).

Apparate in ähnlicher Zusammenstellung benutzt, wie sie Schulte¹⁾ beschrieben hat, und auch beim Lösen der Proben wurde im wesentlichen nach dessen Angaben verfahren. In der erhaltenen Sulfidlösung lässt sich der Schwefel sowohl nach der Kupferoxydmethode von Schulte als auch jodometrisch genau bestimmen. Bei der Überführung des Natriumsulfids in Kupferoxyd hat sich jedoch die folgende Abänderung als nötig erwiesen. Man spült die Sulfidlösung in ein Becherglas und verdünnt bei schwefelarmen Proben auf etwa 100, bei schwefelreichen Proben auf 200—300 *ccm*. Nach Zusatz von Phenolphthalein versetzt man mit 8 *ccm* Schwefelsäure (1:5) und rührt um, bis die rote Färbung verschwunden ist. Dann fügt man überschüssige neutrale Kupfersulfatlösung (120 g CuSO_4 auf 1 l) zu und erwärmt unter häufigem Umrühren auf 40° C. Hierauf wird filtriert und 6—8 mal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Filter samt Niederschlag wird im gewogenen Porzellantiegel getrocknet, im vorderen Teil des Muffelofens langsam verascht und dann 10—15 Minuten im stark glühenden, hinteren Teil zu CuO geglüht. Wichtig ist, dass die Lösung nur schwach sauer ist. Bei Verwendung stärkerer Säure werden die Resultate zu niedrig. Das gleiche ist der Fall, wenn die Kupfersulfatlösung zugefügt wird, so lange nicht das gesamte NaOH neutralisiert ist. Eine Verflüchtigung von Schwefelwasserstoff findet nicht statt.

Bei der jodometrischen Bestimmung verfährt man am besten nach der Arbeitsweise von Kinder²⁾. Man muss jedoch erst das Kaliumjodid mit dem Permanganat umsetzen und dann die Sulfidlösung zufügen. Zunächst bringt man in ein Becherglas 150—200 *ccm* Wasser und 15 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:3), gibt Jodkaliumlösung und hierauf aus einer Bürette KMnO_4 -Lösung zu, deren Menge so bemessen ist, dass bei der nachfolgenden Umsetzung sicher überschüssiges Jod bleibt. Zu der klaren Jodlösung wird nun die Sulfidlösung in einem Guss gegeben, umgerührt und das Reagensglas mehrfach nachgespült. Dann wird in üblicher Weise mit Thiosulfat und Stärke auf farblos und darauf mit der KMnO_4 -Lösung wieder auf blau titriert.

Zur weiteren Ersparung können die von Kinder vorgeschriebenen Jodkalium- und Schwefelsäuremengen etwas herabgesetzt werden. Es genügt, wenn der Jodkaliumgehalt der Lösung etwa die $1\frac{1}{2}$ fache äquivalente Menge des freizumachenden Jods beträgt.

Nach H. Zschiegner³⁾ lässt sich bei der makroanalytischen Bestimmung des Schwefels im Stahl ein scharfer Endpunkt erzielen, wenn man eine genau von ihm angegebene Arbeitsweise befolgt. Der Titration des Schwefelwasserstoffs mit Jod und Stärke als Indikator haften infolge der wechselnden Abtönung der Blau-

1) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 250 (1904) und **46**, 327 (1907). — 2) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 691 (1913). — 3) Journ. Ind. Eng. Chem. **8** 324 (1916); durch Chem. Zentrbl. **89**, I, 471 (1918).

färbung durch die Jodstärke einige Ungenauigkeiten an, die durch Einhalten der gegebenen Vorschrift ausgeschaltet werden, so dass die Ergebnisse um nicht mehr als 0,001 $\frac{1}{10}$ schwanken.

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Schwefels in Roheisen und Stahl übergiesst G. Misson Seraing¹⁾ 1 g der Probe in einem konischen Becherglas mit 10 *ccm* Benzin 0,710 D. und 50 *ccm* Salzsäure 1,14 D. und bedeckt das Glasgefäß sofort mit einem mit Arsenlösung getränkten Stück Filtrierpapier. Die Arsenlösung wird durch Schütteln von 10 g gepulvertem As_2O_3 mit 30 *ccm* konzentrierter Salzsäure, Zusatz von heissem Wasser und Verdünnen auf 1 l hergestellt und das Filtrierpapier damit getränkt und getrocknet. Das Papier wird mit einem Stück 5 mm dicken weissen Filz und einer 1—2 mm dicken Ebonitplatte bedeckt und durch ein Bleistück beschwert. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff färbt das Papier gleichmäßig gelb. Gleichzeitig wird eine Vergleichsprobe in derselben Weise behandelt und nach beendeter Lösung die Farbe am Licht verglichen. Weber.

Die Bestimmung des Bors im Borstahl behandelt C. Aschmann jr.²⁾. Er weist zunächst auf die Fehlerquellen der bisherigen Bestimmungsmethoden³⁾ hin und bespricht dann seine Versuche, die Borsäure als Phosphat zur Wägung zu bringen. Borphosphat, BPO_4 , wird erhalten, wenn Borsäure mit phosphorsaurem Ammon bei Rotglut erhitzt wird. Die vollständige Entfernung überschüssiger Phosphorsäure bietet keine Schwierigkeiten, wenn der Überschuss nicht allzugross ist. Das auf diese Weise erhaltene Borphosphat bildet eine weisse poröse Masse, nicht hygroskopisch, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in ätzenden Alkalien; Molekulargewicht 106,04.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass man die Borsäure im Platintiegel in Wasser löste, mit einigen Tropfen Ammon versetzte und nach Zusatz von 1 g chemisch reinstem Ammonphosphat auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eindampfte. Der Rückstand wurde dann im elektrischen Tiegelofen allmählich auf etwa 1000 °C bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Es ergaben sich bei Anwendung von 0,05—0,28 g B(OH)_3 sehr befriedigende Resultate.

Bei der Bestimmung von Bor im Stahl wurde, wie auch bei den anderen gravimetrischen Methoden, die Borsäure durch Destillation mit Methylalkohol von den nicht flüchtigen Bestandteilen getrennt, wobei sich der in nachstehender Figur abgebildete Destillationsapparat als zweckmäßig erwies. An Stelle von Borstahl wurde gewöhnlicher Stahl genommen, dem eine entsprechende Menge Borsäure zugesetzt wurde. Der Stahl wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und dann die Borsäure zugesetzt. — Borstahl wäre

1) Iron and Steel Inst. May 1914; durch Österr. Ztschrft. f. Berg- u. Hüttenwesen 62, 459. — 2) Chem. Ztg. 40, 460 (1916). — 3) Vergl. diese Ztschrft. 55, 345 (1916).