

als 1,25 g HCl vorhanden sind, wird die Versuchsfehlergrenze überschritten. Aus viel Salzsäure enthaltenden Lösungen scheidet man daher das Kalzium zweckmäßig als Karbonat ab, löst den Niederschlag in Phosphorsäure und verfährt wie oben. Organische Substanzen werden vorher verascht. Bei Trinkwasser wird am besten der gegläute Verdampfungsrückstand benützt.

Über die Bestimmung des Kupfers als Sulfür und durch Elektrolyse hat F. L. Hahn¹⁾ eine umfangreiche Arbeit veröffentlicht. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür ist schon von verschiedenen Autoren²⁾ bearbeitet und die Brauchbarkeit des Verfahrens von einigen Seiten bezweifelt worden. Hahn fasst das Ergebnis seiner Untersuchungen dahin zusammen, dass sich Kupfersulfür durch Erhitzen von Sulfid im Wasserstoffstrom nicht rein darstellen lässt. Die Temperatur, bei der es möglich wäre, den überschüssigen Schwefel in angemessener Zeit zu verflüchtigen, liegt zu nahe an der, bei welcher auch das Sulfür weiter zu Kupfer reduziert wird. Wenn das Eindringen von Luft in das Glühgefäß nicht völlig verhütet wird, nimmt das gebildete Sulfür bei längerem schwachem Erhitzen stets beträchtliche Mengen von Sauerstoff auf. Ausgezeichnete Ergebnisse lassen sich dagegen erreichen, wenn das Glühen in einem Gemisch von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff vorgenommen wird. Auch durch Glühen in Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erhitzen in Kohlensäure-Methylalkoholdampf lässt sich die Bestimmung des Kupfers als Sulfür leicht durchführen.

Der Verfasser benützt bei seinen Versuchen mit Gemischen von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff einen Apparat, der es gestattet, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure einzeln und im Gemisch in das Tonrohr einzuleiten, welches die Gase dem Glühgefäß zuführt. Die Arbeitsweise ist dann die folgende: Man wascht das gefällte Sulfid mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Essigsäure oder Schwefelsäure aus und verbrennt das Filter nass im Tiegel. Verwendet man einen Gooch-Tiegel, so trocknet man etwas vor und erhitzt ihn dann in einem gerade passenden Schutztiegel. Der Gooch-Tiegel ist leer durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Wasserstoff konstant zu machen, kann aber dann zu beliebig vielen Bestimmungen gebraucht werden; vorteilhafter ist es, nicht die unglasierten Rose-Tiegel, sondern glasierte Tiegel und auch von flacherer Form anzuwenden. Erhitzt wird so hoch wie möglich, mit einem grossen Méker-Brenner oder Gebläse. Man stellt einen schwachen Wasserstoffstrom ein und entzündet ihn, lässt dann Schwefelwasserstoff zutreten, erhitzt den Tiegel mit voller

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **99**, 201 (1917). — ²⁾ Classen, diese Ztschrft. **4**, 437 (1865); Liversidge, Chem. News **35**, 68 (1877); Schweder, Berg- u. Hüttenmänn. Ztschrft. **36**, 386 (1878); Busse, diese Ztschrft. **17**, 54 (1878); Oettel, diese Ztschrft. **27**, 15 (1888); Uhl, diese Ztschrft. **33**, 466 (1894); Hampe, diese Ztschrft. **33**, 465 (1894); Wegscheider, diese Ztschrft. **33**, 466 (1894) und **44**, 282 (1905); Murmann, diese Ztschrft. **44**, 281 (1905); Springer, Dissert. München, Techn. Hochschule 1913.

Flamme und senkt das Rohr in das Loch im Tiegeldeckel. So erhitzt man etwa 5 Minuten mit ziemlich viel Schwefelwasserstoff und wenig oder gar keinem Wasserstoff. Dann verstärkt man den Wasserstoffstrom so, dass die Blasen nicht mehr zu zählen sind und geht mit dem Schwefelwasserstoff ganz herunter (1—2 Blasen in der Sekunde genügen). Nach weiteren 5 Minuten stellt man den Schwefelwasserstoff ganz ab und entfernt darauf den Brenner. Wenn der Tiegel etwas erkaltet ist, stellt man einen lebhaften Kohlensäurestrom ein, dreht den Wasserstoff für ein paar Sekunden ab und, sobald die Flamme erloschen ist, wieder an. Dann schliesst man den Kohlensäureapparat und lässt im Wasserstoffstrom erkalten.

Die angegebenen Glühzeiten reichen für ziemlich grosse Substanzmengen aus; für kleinere (bis etwa 0,2 g) genügen 2 Minuten reichlich. Zu langes Glühen schadet aber nicht das geringste. Beim Glühen zur Kontrollwägung kann das Erhitzen im unvermischten Schwefelwasserstoff wesentlich abgekürzt werden oder ganz fortbleiben. Das in dieser Weise erhaltene Kupfersulfür ist stets grobkristallinisch und weniger empfindlich gegen Reduktion. Es ist auch entgegen den Beobachtungen von Springer nicht hygroskopisch.

Bei dem Arbeiten mit Kohlensäure-Methylalkohol werden dem Tiegel durch einen Dreiweghahn einzeln oder im Gemisch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zugeführt. Der Schwefelwasserstoff geht erst durch eine Waschflasche mit Wasser, dann durch eine mit Methylalkohol. Will man die Apparatur ganz einfach haben, so lässt man auch die Kohlensäure nur durch eine mit Bikarbonat und eine mit Methylalkohol gefüllte Waschflasche gehen, man muss dann aber den Tiegel noch warm, etwa so, dass man ihn gerade anfassen kann, in den Exsikkator setzen. In die Ausgangsröhren der Waschflaschen kommt je ein loser Wattebausch. Die Apparatur wird etwas umständlicher, aber die Arbeitsweise einfacher, wenn man die Kohlensäure erst durch die Bikarbonatflasche, dann durch einen Chlorkalziumturm zu dem Dreiweghahn treten lässt und hinter diesen die Methylalkoholflasche¹⁾ schaltet.

Man erhitzt das Sulfid 2—5 Minuten im Schwefelwasserstoff, schaltet dann den Dreiweghahn auf Kohlensäure um, lässt diese durch Methylalkohol streichen und erhitzt so ebenfalls 2—5 Minuten. Dann stellt man den Methylalkohol ab, entfernt die Flamme und lässt im trockenen Kohlensäurestrom erkalten, bzw. man lässt im Kohlensäure-Methylalkoholstrom soweit erkalten, dass man den Tiegel in den Exsikkator stellen kann.

¹⁾ Der Verfasser benützte hierbei eine Flasche mit einem drehbaren Verschluss, der gestattete, das Gas entweder durch die Flüssigkeit streichen zu lassen oder die letztere abzuschliessen und das Gas durch den Verschluss zu führen.

Die Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung ist entgegen den Angaben von Springer¹⁾ ausserordentlich genau. Letzterer hat angegeben, dass die Genauigkeit nur scheinbar und auf zufälligem Ausgleich zweier unvermeidlicher Fehler zurückzuführen sei. Es sei erstens unmöglich, das Kupfer vollständig abzuschcheiden, und zweitens wandere Platin von der Anode zur Kathode. Nach Hahn besteht bei Verwendung von Elektroden aus reinem Platin allerdings die Gefahr, dass dies anodisch gelöst wird, besonders, wenn man in der Wärme elektrolysiert. Platiniridiumelektroden werden dagegen nie angegriffen. Platinschalen sind für elektrolytische Bestimmungen sehr ungeeignet, ausgezeichnet arbeitet sich dagegen mit Drahtnetz-kathoden und Spiralanoden nach Winkler²⁾ oder schnellelektrolytisch nach Fischer³⁾.

Durch Nachgiessen von Wasser lässt sich nicht immer erkennen, ob noch Kupfer in der Lösung ist. Elektrolysiert man aber über Nacht oder im Schnellelektrolysenapparat 10—30 Minuten je nach der Kupfermenge, so sind keine beachtenswerten Mengen Kupfer mehr in Lösung. Die letzten Spuren lassen sich durch eine schnell und einfach auszuführende kolorimetrische Restbestimmung ermitteln. Die elektrolysierte Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser und ein paar Tropfen Ammoniak aufgekocht und von vorhandenem Eisen in ein Kolorimeterglas filtriert. Zu dem Filtrat gibt man nun einen Tropfen p-Nitrophenollösung, verdünnte Essigsäure bis zur Entfärbung und einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung und bringt auf 20 *cm*. Mittels einer in derselben Weise hergestellten Vergleichslösung von bekanntem Kupfergehalt lässt sich sodann die minimale Kupfermenge bestimmen.

Das Trocknen des Kupfers ist nicht ganz leicht. Brennt man, wie vielfach vorgeschlagen, nach Eintauchen in Alkohol den anhaftenden Rest ab, so geraten die Elektroden leicht ins Glühen. In einem Trockenschrank wenig über 100°C erhitzt, läuft das Kupfer regelmäßig etwas an, ohne dass sich das Gewicht merklich zu ändern scheint. Besser sieht es aus, wenn es längere Zeit bei 80—90°C getrocknet wird. Für ganz genaue Versuche empfiehlt sich eine Vorrichtung, mittels welcher das Kupfer im Vakuum oder im Wasserstoffstrom getrocknet werden kann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

A. Czapski.

Kohlen. Für die Probenahme und Analyse von Kohlen sind von einem von der American Chemical Society eingesetzten Ausschuss⁴⁾

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **39**, 517 (1900). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **50**, 444 (1911). — ⁴⁾ Stahl u. Eisen **35**, 51 (1915).