

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 25.

Rhodankalium als Indicator bei der Reduction von Eisenoxyd- zu Oxydulverbindungen.

Von J. Volhard.

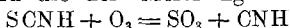
Unter obigem Titel macht Dr. A. Ebeling, Hannover, in Heft 23 dieses Jahrganges S. 571 zur Titirung des Eisens mit Permanganat einen Vorschlag, gegen den ich nicht umhin kann, einige Bedenken geltend zu machen.

Um vollständige Reduction des Eisenoxyds sicher zu stellen, will Ebeling nicht, wie bisher üblich war, einen Tropfen der Lösung mit Rhodankalium prüfen, sondern der Eisenlösung gleich bei der Reduction 1 oder 2 Tropfen einer 10-proc. Lösung von Rhodankalium zusetzen; nach Verschwinden der rothen Farbe und erfolgter Abkühlung soll dann mit Permanganat titriert werden.

Gegen dieses Verfahren erheben sich alsbald die zwei schweren Bedenken, dass nämlich die Rhodanwasserstoffsäure

1. durch Permanganat oxydirt,
2. durch nascenten Wasserstoff reducirt wird.

Wenn man eine Lösung von Permanganat in eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Rhodankalium eintropft, so verschwindet die Farbe des Permanganates augenblicklich: der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt, wie man leicht nachweisen kann, wenn man statt Schwefelsäure verdünnte Salpetersäure oder Überchlorsäure anwendet; das Cyan geht über in Blausäure, die sich alsbald durch den Geruch bemerklich macht. In der That gebraucht man zur Oxydation einer gegebenen Menge Rhodansalz nahezu die der Gleichung



entsprechende Menge von Permanganat. Ich habe vor 25 Jahren Versuche gemacht, in der Absicht, die auf Silber eingestellte Lösung von Schwefelecyanammonium auch zur Titerstellung des Permanganates zu verwenden. Es ist mir aber nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die Reaction ganz glatt im Sinne obiger Gleichung verläuft; man braucht etwas weniger Permanganat, statt 6 nur 5,5 bis 5,7 Äquivalente Sauerstoff, und die Resultate sind nicht constant.

Ch. 1901.

Giebt man zu einer Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure Rhodankaliumlösung, so entweicht alsbald Schwefelwasserstoff. Diese Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure geht ziemlich langsam vor sich; sie wird wohl von Temperatur, Concentration der Säure, Intensität und Dauer der Wasserstoffentwicklung beeinflusst. Eisenammoniakalaun (20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Lösung) wurde unter Zusatz von 2 Tropfen 10-proc. Rhodankaliumlösung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure bis zu völliger Farblosigkeit reducirt; die Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine deutliche Rhodanreaction; viel Rhodan war allerdings nicht mehr vorhanden, denn die Titirung verbrauchte nur 1,8—2 ccm Permanganatlösung (Factor 0,108) mehr als ohne Zusatz von Rhodankalium; ob die Reduction kalt oder warm vorgenommen wurde, machte keinen Unterschied; hatte man nur einen Tropfen Rhodankaliumlösung zugesetzt, so trat nach volliger Reduction des Eisenoxyds auf Zusatz von Eisenchlorid keine Rhodanreaction mehr ein.

Wenn Ebeling in etwa 100 Titirungen vorzüglich stimmende Resultate erhalten hat, so ist daraus zu schliessen, dass bei seinen Versuchen die Rhodanwasserstoffsäure stets vollständig zerstört worden war.

Wie dem aber auch sein möge, entweder ist nach der Reduction noch Rhodanverbindung übrig, dann muss diese eine entsprechende Menge von Permanganat reduciren und damit die Menge des Eisens grösser erscheinen lassen, als sie wirklich ist; oder das Rhodan erleidet bei der Reduction vollständige Zersetzung, dann ist der Zusatz von Rhodankalium überflüssig, weil zuletzt kein Reagens überbleibt, das einen Rest von Oxydsalz zur Wahrnehmung brächte, und nachtheilig, insofern man gleichwohl das Verschwinden der rothen Farbe als Beweis der völligen Reduction ansieht.

Dabei ist noch daran zu erinnern, dass eine sehr verdünnte Lösung von Eisenoxydsalz eines verhältnissmässig grossen Überschusses von Rhodansalz bedarf, um deutliche Röthung zu geben¹⁾; die seitherige Art der Prüfung, bei der man einen Tropfen der

¹⁾ Vgl. Liebig's Annalen 198, 327 die Fussnote

auf Oxyd zu prüfenden Flüssigkeit in eine Lösung von Rhodankalium bringt, ist mithin sicherer als das Verfahren Ebeling's, selbst wenn das Rhodan durch Reduction nicht oder nicht vollständig zersetzt würde.

In jedem Falle muss ich sohin den Vorschlag Ebeling's für durchaus unzweckmässig erachten.

Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation.

Von F. A. Bühler, Ingenieur.

Der früher hier gegebenen Uebersicht über den Stand der Holzdestillationsindustrie (s. Heft 7 u. 26 Jahrgang 1900) möge die Erörterung einiger Neuerungen folgen, welche die Nothwendigkeit, aus dem stetig theurer werdenden Rohmaterial höhere Ausbeuten bei möglichst geringen Fabrikationsunkosten zu erzielen, gezeigt hat. Die steigenden Löhne und Kohlenpreise drängen auf rationelle Wärmeausnutzung und möglichsten Ersatz der Handarbeit durch diejenige von Maschinen oder arbeitsparenden Apparaten. In letzterer Hinsicht bemerkenswerth ist eine Vorrichtung, welche das Füllen von liegenden Retorten erleichtert und beschleunigt. Bisher muss dies von Hand geschehen. Mehrere geübte Lader werfen nach Entleerung der abgetriebenen Retorte die Scheite so schnell wie möglich hinein. Je nach dem Grade von Uebung, Geschicklichkeit und Sorgfalt wird die Ladung mehr oder minder geschickt verstaut und demgemäß der Laderraum mehr oder minder gut ausgenutzt. Legen sich zufällig einige Scheite querüber, dann geht ein grösserer Theil des nutzbaren Raumes verloren. Bei grösseren Anlagen fehlt die Zeit, den Fehler zu beseitigen, ausserdem verhindern die Hitze und die sich entwickelnden Dämpfe eine Annäherung. Die Arbeit der Bedienungsmannschaften ist eine beschwerliche, so dass nur kräftige Leute zu verwenden sind. Die Verkohlung von kleinstückigem Holze oder von Abfällen ist bei liegenden Retorten bisher in rationeller Weise noch nicht möglich gewesen. Eine Maschine, welche gestattet, die Retorte schnell, mühlos und dicht zu laden, womöglich auch Abfälle einzustauen, scheint demnach eine Existenzberechtigung zu haben. In den Figuren 1 bis 4 ist die Construction einer Retortenlademaschine nebst einer rationellen Retorteneinmauerung dargestellt.

Die Maschine besteht in der Hauptsache aus einer, die Ladung enthaltenden, auf einem fahr- und drehbaren Gestell verschieb-

baren Hülse, welche in die Retorte eingeschoben wird und beim Zurückziehen die Ladung in derselben zurücklässt. Die Ladehülse *a* enthält die Holzfüllung, ca. 2,2 Raummeter; in der Zeichnung ist der Moment dargestellt, wo sie in die Retorte eingeschoben ist. Sie ragt alsdann aus letzterer noch etwas heraus und ruht mit ihrem Ende auf dem Maschinenrahmen *b*, welcher die Trag- und Leitrollen *c* bzw. *c*₁ trägt.

Am freien Ende der Hülse links sitzen zwei starke Zapfen, an denen mittelst Schellen *d* zwei Gall'sche Ketten *e* von je 2000 kg Zugfähigkeit angreifen. Das eine Kettentrum geht über die Rolle *f* (links) und das andere über *f* rechts. Das erstere geht direct zu dem Antriebskettenrade *f*₁, dann über die Leitrolle *f*₂ nach *f* rechts, hiermit den Kettenlauf schliessend. Wird *f*₁ gedreht, dann zieht die Kette mittelst der Zapfen die Ladehülse bald nach rechts bald nach links, je nach der Drehrichtung von *f*₁. Die beiden Ketten können einen Zug von zusammen 4000 kg in jeder Richtung ausüben. Für gewöhnlich wird ja nur ein Bruchtheil dieser Kraft erforderlich sein. Man muss indessen auch etwaigen Versackungen der Hülse Rechnung tragen und deshalb das Kettenzugwerk auf die Maximalbeanspruchung berechnen.

Auf der Hauptachse *g* sitzt das Hauptzahnrad *h*, welches in Eingriff steht mit dem Hauptzahntrieb *h*₁. Dieser sitzt auf der Vorgelegewelle *g*₁, welche an ihrem andern Ende das Zwischenzahnrad *h*₂ trägt. Letzteres wird angetrieben von dem auf der Handkurbelwelle *g*₂ sitzenden kleinen Zahnrad *h*₃. Das Gesammtübersetzungs-Verhältniss ist 1 : 20. Da die Arbeiter an den Handkurbeln *i* nur kurze Zeit und mit längeren Pausen beschäftigt sind, kann deren Leistung zu je 20 kg, am Hebelarm von 0,4 m angreifend, angenommen werden.

Damit die Holzfüllung in der Retorte verbleibt, muss der Arretirdeckel *k* in Funktion treten. Beim Einschieben der Hülse in die Retorte wird er selbstthätig mitgenommen, da ein starker Winkelring ihn am Ausweichen nach links verhindert. Man legt nunmehr die Stützen *l*, welche sonst in Haken seitwärts des Gestelles ruhen, in die Führungen *k*₁ des Deckels *k* und hakt sie andererseits in die Druckböcke *m* ein, welche auf einer starken Traverse links sitzen. Zieht man jetzt die Hülse heraus, dann bleibt der Deckel an Ort und Stelle sitzen und hindert die Holzfüllung am Mitgenommenwerden. Der Deckel *k* hat hinreichend Führung in *a*, damit ein Klemmen nicht eintreten kann. Ist *a* ganz nach links gelangt, dann dreht