

haltung bestimmter Verkaufspreise wiederum nichts mit dem Warenzeichenschutz zu tun. Eine Zuwiderhandlung kann in diesem Falle nicht auf Grund des Warenzeichengesetzes verfolgt werden.

Ein gleichfalls dem Wortzeichenschutz gemachter Vorwurf besteht darin, daß die mit dem Warenzeichen versehenen Produkte mit Rücksicht auf die Eintragung des Wortzeichens häufig die Bezeichnung „Gesetzlich geschützt“ tragen. Allerdings wird der Unkundige mit Unrecht die Auffassung haben, daß die Ware „gesetzlich geschützt“ sei. Gegen diesen Mißbrauch bieten aber die bestehenden Gesetze genügende Handhaben, indem in der angeführten Bezeichnung nach der ständigen Spruchpraxis eine Patentanmaßung erblickt werden muß, die nach § 40 Pat.-Ges. strafbar ist.

## Über die vereinfachte Elementaranalyse für technische Zwecke II<sup>1)</sup>.

Aus dem Chemischen Staatslaboratorium  
in Hamburg.

Von Prof. Dr. M. DENNSTEDT-Hamburg.

(Eingeg. d. 19./2. 1906.)

Bei Gelegenheit des über dieses Thema auf der vorjährigen Hauptversammlung in Bremen von mir gehaltenen Vortrages hatte Prof. Beckmann

Ich bin diesem Wunsche in einer kurzen Mitteilung in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft nachgekommen<sup>2)</sup> und entspreche nunmehr auch gern einer Aufforderung der Redaktion dieser Zeitschrift, eine ähnliche Ergänzung meines Vortrags auch für die technischen Laboratorien zu liefern.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich von vornherein erklären, daß es nach meiner Meinung eine technische Methode für die Elementaranalyse in dem Sinne, als ob man sich für sie mit einer geringeren Genauigkeit begnügen dürfe, nicht gibt, im Gegenteil, während der wissenschaftliche Chemiker unter Umständen selbst aus einer schlechten Analyse noch immer die richtige Zusammensetzung eines Körpers errechnen kann, wird der Techniker, der eine ähnliche Kontrolle z. B. bei der Analyse von Steinkohlen, Schmierölen usw. nicht hat, durch mangelhafte Analysen zu ganz falschen Resultaten kommen.

Gar keine Analyse ist daher für den technischen Chemiker in den meisten Fällen immer noch besser als eine ungenaue.

In einem wissenschaftlichen Laboratorium, wo täglich Substanzen der verschiedensten Art analysiert werden müssen, wird man viel eher geneigt sein, verschiedene Vorrichtungen für bestimmte Zwecke vorrätig zu halten und zu verwenden, der technische Chemiker wird dagegen einen Apparat bevorzugen, der in allen Fällen dienen kann,

der sich auch, wenn er einmal zeitweise nicht gebraucht wird, leicht auseinandernehmen und ohne viel Raum zu beanspruchen beiseite stellen läßt, umgekehrt aber auch jeden Augenblick wieder ohne lange Vorbereitungen, Neufüllung usw. gebrauchsfertig aufgestellt werden kann.

Ich habe daher in den letzten Monaten mit den Herren Assistenten F. Hassler und Dr. Th. Klünder, die schon seit Jahren an der Vereinfachung der Methode erfolgreich mitgearbeitet haben, in diesem Sinne versucht, die einfachste und handlichste Apparatur, die sich gleich gut für alle Fälle eignet, auszuwählen und zusammenzustellen, und wir glauben zu diesem Zwecke die in Fig. 1 und 2 abgebildete doppelte Sauerstoffzuleitung am meisten empfehlen zu können.

Ehe ich aber auf ihre Beschreibung näher eingehe, sollen ganz kurz auch die übrigen Vorrichtungen für die Schnellmethode beschrieben werden, weil auch sie natürlich unter Umständen mit Vorteil im technischen Laboratorium Verwendung finden können.

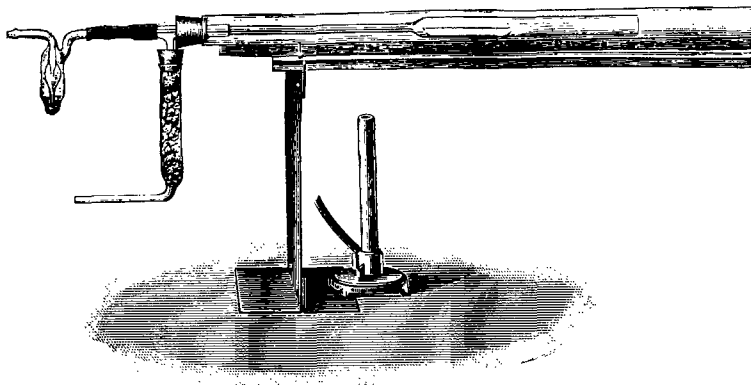


Fig. 1.

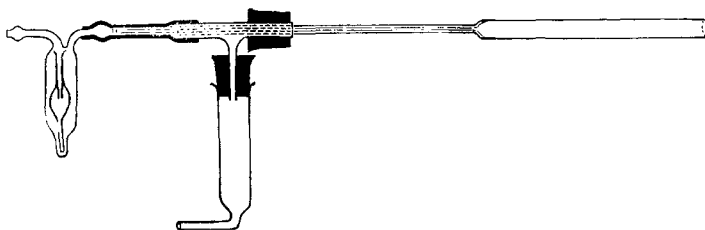


Fig. 2.

im Interesse der Einführung der Methode in wissenschaftlichen Laboratorien den Wunsch ausgesprochen, ich möchte einfache Vorprüfungsverfahren veröffentlichen, die eine sichere Auswahl der für die gerade vorliegende Substanz am besten geeigneten Modifikation gestatte.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 18, 1134 (1905).

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 38, 3729 (1905).

Die Schnellmethode beruht im wesentlichen darauf, daß das Schiffchen mit der Substanz nicht unmittelbar in das Verbrennungsrohr; sondern in ein engeres Einsatzrohr eingesetzt wird, um den Sauerstoffstrom auch unabhängig von der Vergasung der Substanz verstärken zu können.

Das in Fig. 3a abgebildete beiderseits offene, mit einer Einschnürung versehene Einsatzrohr dient für solche Substanzen, die bei hoher Temperatur schwerverbrennliche Kohle abscheiden z. B. Eiweiß, Zucker, Holz, oder an sich sehr kohlenstoffreich sind wie Steinkohlen usw. Man kann mit dieser Vorrichtung zwar wesentlich schneller verbrennen wie ohne Einsatzrohr, aber doch nicht die Geschwindigkeit erreichen, wie bei der Fig. 2 dargestellten doppelten Sauerstoffzuführung. Sie eignet sich daher hauptsächlich nur für solche Laboratorien, die sich ausschließlich mit der Verbrennung von Steinkohlen beschäftigen, z. B. Gaswerke, Brauereien und andere technische Betriebe, erlaubt dann aber sogar die gleichzeitige Ausführung zweier Verbrennungen im Doppelofen. Die vollständige Analyse der Steinkohlen ist jüngst in dem Journal für Gasbeleuchtung<sup>3)</sup> genau beschrieben worden, so daß es genügt, hier auf diese Veröffentlichung zu verweisen.

Das hinten geschlossene Einsatzrohr (Fig. 3b) dient uns jetzt nur noch für sehr flüchtige Substanzen

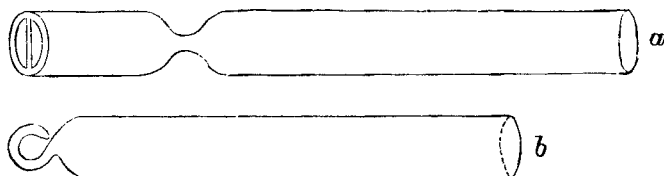


Fig. 3.

mit Siedepunkt etwa unter 80°, man kann darin aber jede Substanz verbrennen, die beim Erhitzen nicht zuviel Kohle abscheidet. Die völlige Verbrennung der abgeschiedenen Kohle nimmt jedoch manchmal sehr viel Zeit in Anspruch. Bei sehr flüchtigen Stoffen, auch solchen hochsiedenden, die schon bei niedriger Temperatur starke Tension haben, schiebt man zur Verringerung des Luftvolumens an Stelle des früher dazu empfohlenen Quarzes besser ein das innere Rohr nicht ganz ausfüllendes Stück Glasstab oder beiderseits zugeschmolzenes und nur zur Ausgleichung des Luftdrucks mit einer feinen Öffnung versehenes Rohr, beide natürlich aus schwer schmelzbarem Glase, so ein, daß vorn nur ein Raum von etwa 1 cm bleibt, wo an Stelle des früher empfohlenen Platinquarzes ein Stückchen zusammengerollten Platindrahtes hingelegt wird. Ebenso verfährt man mit dem inneren Rohr bei der gleich zu beschreibenden doppelten Sauerstoffzuführung.

Mit dieser lassen sich alle Substanzen ohne Ausnahme verbrennen, sie ist in Fig. 1 schematisch, in Fig. 2 mit einem Teile des Verbrennungsgestells abgebildet.

Das aus schwer schmelzbarem Glase hergestellte Einsatzrohr setzt sich in ein langes, hinten offenes Kapillarrohr fort. Über den hinteren Teil ist ein etwas weiteres T-Rohr geschoben, das auf der

einen Seite den Gummistopfen für das Verbrennungsrohr trägt, auf der anderen Seite durch ein Stück guten Gummischlauchs auf dem durchgeschobenen Kapitalrohr festgehalten wird. Der Gummischlauch reicht über das Kapillarrohr hinaus, so daß sich der kleine, mit einigen Tropfen Schwefelsäure beschickte Blasenähler unmittelbar daran anschließen läßt. Durch eine kleine Kugel mit eingblasener Spitze wird verhindert, daß bei Nichtgebrauch des Apparats die Schwefelsäure in den zum Haupttrockenturm führenden langen Gummischlauch treten kann. Das nach unten gerichtete Ansatzrohr des T-Rohrs ist durch einen Gummistopfen mit einem kleinen Chlorcalciumrohr verbunden, das in einem seitwärts gebogenen engeren Rohr endigt, das ebenfalls durch einen langen Gummischlauch mit dem Trockenturm verbunden ist. Der durch den Blasenähler und durch das Chlorcalciumrohr gehende Sauerstoffstrom kann durch Quetschhähne reguliert werden, wie das aus der in dieser Z. 18, 1135 (1905) befindlichen Zeichnung zu ersehen ist.

Soll der Apparat bei Nichtgebrauch beiseite gestellt werden, so schiebt man zum Schutz über das herausgenommene Einsatzrohr ein hinten geschlossenes, etwas weiteres Glasrohr, das auf den Stopfen aufgesetzt wird. Der am Blasenähler befindliche lange Gummischlauch wird vom Gabelrohr abgenommen und auf das kleine Chlorcalciumrohr gezogen, dessen langer Gummischlauch wieder mit dem Gabelrohr am Trockenturm verbunden wird; es ist dann alles vor Staub und Feuchtigkeit geschützt.

Man erkennt, daß bei der Verbrennung der durch den Blasenähler gehende innere Sauerstoffstrom durch das Einsatzrohr streicht und daher die Dämpfe der erwärmten Substanz mitführt, während der durch das kleine Chlorcalciumrohr eintretende Sauerstoff außerhalb des Einsatzrohrs vorbeiströmt und sich erst am Ende des unmittelbar bis an die Kontaktsubstanz geschobenen Einsatzrohrs mit dem inneren Sauerstoffstrom vereinigt.

Als Kontaktsubstanz haben wir den Platinquarz gänzlich verlassen, weil er mühsam herzustellen ist, beim Einfüllen manchmal das Rohr ritzt und nach sehr langem Gebrauch unwirksam wird. Wir benutzen entweder ein Stück lockenartig zusammengerolltes Platinblech oder spiralartig aufgewundenen Platindraht oder am besten einen Streifen Platinblech, an dessen einem Ende sich ein durch aufgeschobene Platinstreifen gebildeter, das Verbrennungsrohr ausfüllender Stern befindet.

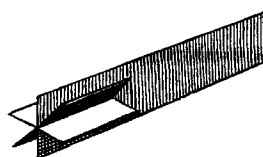


Fig. 4.

Solche Kontaktsterne (Figur 4), die außerordentlich wirksam und unendlich lange haltbar sind, stellt Heraeus in drei verschiedenen Stärken im Gewicht von 1—2 Gramm her. Je dünner das Blech, desto wirksamer ist der Stern, je stärker, desto haltbarer.

Die Verbrennung selbst verläuft nun folgendermaßen:

Nachdem man sich bei einer Substanz mit un-

<sup>3)</sup> J. Gasbel. u. Wasserversorg. (1906) 45.

bekannten Eigenschaften durch Erhitzen einer kleinen Probe im Reagenrohr unterrichtet hat, ob und bei welcher Temperatur etwa sie unzersetzt oder unter Abscheidung von wenig oder viel Kohle flüchtig ist, entscheidet man sich für das hinten offene, oder hinten geschlossene Einsatzrohr oder für die doppelte Sauerstoffzuführung.

Beim hinten offenen Einsatzrohr verfährt man im wesentlichen so, wie es in meiner kleinen Anleitung<sup>4)</sup> beschrieben ist, nur kann man im allgemeinen etwas schneller vorgehen, als dort angegeben ist.

Entscheidet man sich, wie das bei sehr flüchtigen Substanzen empfehlenswert ist, für das hinten geschlossene Rohr, so wird die im Schiffchen oder im Kügelchen befindliche Substanz in das Einsatzrohr, das man je nach der Flüchtigkeit länger bis zu etwa 18 cm wählt, gebracht und dieses, nachdem auch der erwähnte Glasstab oder Röhrchen und das Stückchen Platindraht eingesetzt ist, schnell bis unmittelbar an das bereits glühende Platin geschoben. Das weitere Verfahren ist dann genau, wie bei der doppelten Sauerstoffzuführung.

Bei dieser nimmt man mit der einen Hand das innere Rohr mit Blasenähler und Chlorcalciumrohr aus dem Verbrennungsrohr heraus, schiebt mit der andern die Substanz schnell mit dem Schiffchen in das Einsatzrohr, nachdem man den Glasstab oder das beiderseitsgeschlossene innere Rohr und den zusammengerollten Platindraht vorgelegt hat, und das Ganze wieder in das Verbrennungsrohr bis unmittelbar an das bereits glühende Platin. Der Sauerstoffstrom ist so eingestellt, daß im Blasenähler die an sich sehr kleinen Blasen noch bequem zu zählen sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz 2—6 ccm in der Minute, an dieser Einstellung wird während der Verbrennung möglichst nichts geändert, den äußeren Sauerstoffstrom reguliert man nach den Blasen im Trockenturm und in der Palladiumchlorürlösung in bekannter Weise, so daß die hier größeren Blasen sich immer noch zählen lassen, vorübergehend kann der Strom, wenn die vielleicht etwas unvorsichtige Vergasung es erfordert, auch noch mehr verstärkt werden, ohne befürchten zu müssen, daß durch die Absorptionsapparate etwas unabsorbiert hindurchgehe. Selbst bei Stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen werden die Oxyde des Stickstoffs und Schwefels von dem in dem Porzellanschiffchen befindlichen Bleisuperoxyd, auch ohne daß man es, wie früher empfohlen, mit porösem Quarz mischt, sicher zurückgehalten, wenn man das Bleisuperoxyd mit dem vorgeschriebenen Brennerrohr auf 320° erhitzt.

Ist die Substanz sehr flüchtig, oder kennt man sie noch nicht, oder hat man noch wenig Übung, so wartet man nach Einführung der Substanz einige Minuten und beobachtet, ob an der Mündung des Einsatzrohrs kleine Flämmchen in das Rohr hineinschlagen oder ob wenigstens der Kontaktstern oder das Stückchen Platindraht lebhaft aufglüht; ist das nicht der Fall, so rückt man mit der Verbrennungsf Flamme und dem darüber stehenden Dach etwas zurück, d. h. der zu verbrennenden Substanz näher, so daß sich nun die höchste Glut oder die Mitte der Flamme gerade unter dem Stern befindet. Man wartet wieder einige Minuten; tritt jetzt eine kleine Flamme auf oder Aufglühen des Platins ein, so läßt man zunächst alles unverändert und geht nur, sobald das Flämmchen aus dem inneren Rohre herauszutreten droht, mit Dach und Flamme wieder etwas zurück.

Beginnt überhaupt noch keine Verbrennung, so entzündet man nunmehr die hinter der Substanz stehende Vergasungsflamme und

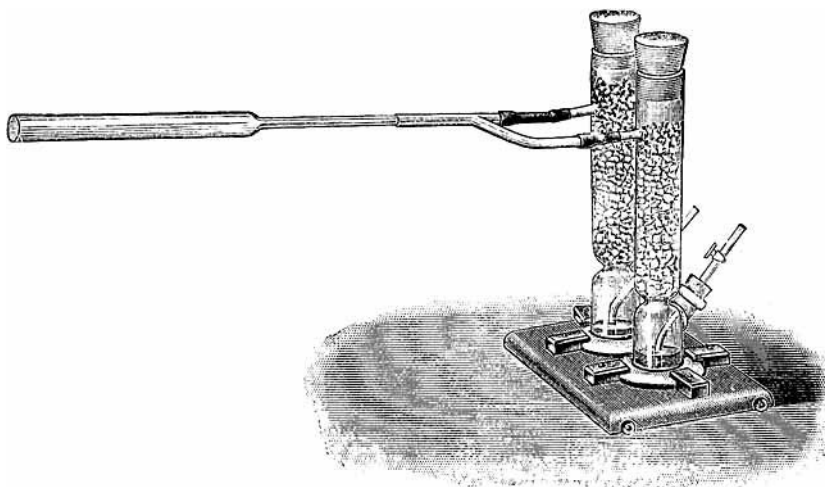


Fig. 5.

setzt darüber ein halbes Dach so, daß sein vorderer Rand eben mit dem stets dreifach geteilten Porzellanschiffchen abschneidet.

Bei sehr flüchtigen Substanzen läßt man die Flamme zunächst noch klein und bleibt einige Zentimeter von der Substanz, setzt auch das Dach nicht auf und beobachtet wieder, ob am äußeren Rande des Einsatzrohrs kleine Flämmchen entstehen und in das Innere schlagen, tritt das ein, so hat man das Erhitzen richtig getroffen, denn allmählich wird eine kleine, manchmal kaum erkennbare, dauernde Flamme im Innern des Einsatzrohrs entstehen; das ist der erstrebenswerte Zustand. Will die Flamme jedoch aus dem Innenrohr heraustreten, dann muß man mit Dach und Vergasungsflamme weiter zurückgehen, wird trotzdem die Flamme größer, so kann meist die Verbrennung durch Verstärkung des äußeren Gasstroms noch gerettet werden. Besser ist jedoch, es nie dahin kommen zu lassen. Es ist daher nötig, solange man noch nicht über genügende Übung verfügt, nicht gleich die größte Geschwindigkeit anzustreben.

Bei weniger leicht flüchtigen Substanzen kann man die Vergasungsflamme gleich stärker aufdrehen und das Dach etwas weiter vorschieben, oder bei

<sup>4)</sup> Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg, Otto Meißners Verlag 1903.

sehr schwer flüchtigen oder zersetzlichen Stoffen, wie Steinkohle, Öle, Peche, Harze und ähnlichen kann man gleich sehr nahe herangehen und die Flamme hochdrehen, immer gilt als Maßstab für den richtigen Verlauf der Vergasung die kleine Flamme im Innern des Einsatzrohrs oder, wenn mit Flamme brennbare Zersetzungsgase aus der betreffenden Substanz überhaupt nicht entstehen, ein lebhaftes Aufglühen des Platinblechs.

Indem man nun, je nachdem die innere Flamme erlischt oder das Aufglühen des Platins erlahmt, mit der Vergasungsflamme und Dach vorwärts schreitet, stößt man schließlich mit beiden Brennern zusammen, und die Substanz ist völlig verkohlt, dann geht man mit der ganz aufgedrehten Vergasungsflamme noch einmal zurück, setzt die Dächer sämtlich auf, nimmt auch die Verbrennungsflamme zu Hilfe und glüht das ganze Rohr bis zum Platin durch, indem man den inneren Sauerstoffstrom verstärkt, den äußeren ermäßigt. In wenigen Minuten ist gewöhnlich die abgeschiedene Kohle verbrannt und damit die Verbrennung beendet. Wir brauchen für die eigentliche Verbrennung meist nicht mehr als  $\frac{3}{4}$  Stunde. Diese höchste Geschwindigkeit ist jedoch, wie gesagt, erst anzustreben, nachdem man einige Übung erlangt und einige Substanzen verschiedener Beschaffenheit richtig verbrannt hat. Im übrigen verlangt die Methode keine größere Geschicklichkeit, als man sie für jeden überhaupt brauchbaren Chemiker im Durchschnitt voraussetzen muß.

An Stelle der in Fig. 3 abgebildeten doppelten Sauerstoffzuführung, die wir wegen ihrer Handlichkeit bevorzugen, kann man auch die in Fig. 5 abgebildeten Trockentürmchen, die vielleicht eine etwas seltenere Neufüllung beanspruchen, benutzen.

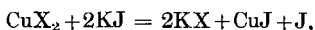
Ich will zum Schluß noch hinzufügen, daß die beschriebenen, durch D. R. G. M. Nr. 268 979 geschützten Apparate, ebenso wie alle übrigen zur vereinfachten Elementaranalyse nötigen Vorrichtungen durch die Firma Dittmar & Vieth in Hamburg, Spaldingstr. 148, zu beziehen sind.

## Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers<sup>1)</sup>.

Von PAUL GERLINGER.

(Eingeg. d. 26./I. 1906.)

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers gründet sich bekanntlich auf die Reaktion:



indem das bei dieser Umsetzung freiwerdende,

durch Thiosulfatlösung gemessene Jod eine äquivalente Kupfermenge anzeigt.

Dieser im übrigen sehr rasch und bequem ausführbaren Methode haftet nun der Übelstand an, daß das Ende der Titration nicht scharf genug hervortritt. Dieser Übelstand bleibt auch dann bestehen, wenn man durch passende Versuchsbedingungen die Schwierigkeiten überwindet, welche aus der Adsorption einer gewissen Jodmenge durch den amorphen Cuprojodidniederschlag erwachsen. Denn schon aus rein optischen Gründen ist der Übergang einer schwachen Jodamylfärbung in farblos wegen des in der Flüssigkeit aufgeschlämmten Niederschlages nicht mit genügender Schärfe wahrzunehmen.

Allen Mängeln der Methode läßt sich nun in einfacher Weise dadurch abhelfen, daß man die zu titrierende Kupferlösung mit so viel festem Jodkalium versetzt, daß sich der anfänglich gebildete Niederschlag klar wieder auflöst. Ein Zurückhalten von Jod durch Cuprojodid ist hier ausgeschlossen; und wenn auch unter diesen Umständen die Reaktion zwischen Cuprisalz und Jodkalium eigentlich als reversibel zu betrachten ist, so sorgt doch schon die hohe Konzentration des Jodkaliums dafür, daß der Prozeß quantitativ im gewünschten Sinne verläuft. Infolgedessen erhält man nicht allein einen vollkommen scharfen, unverkennbaren Farbumschlag als Endpunkt der Titration, sondern auch, wie nachstehende Versuche zeigen, so gut wie nur möglich mit den theoretischen Werten übereinstimmende Resultate.

Die Ausführung einer Kupferbestimmung gestaltet sich demnach folgendermaßen. Das Kupfer liege in mineralsaurer Lösung vor — welche selbstverständlich von solchen Stoffen frei sein muß, die entweder Jod absorbieren oder solches aus Jodkalium abscheiden. 10–20 ccm der Lösung, enthaltend 0,1–0,25 g Cu, werden, nach dem Vorgange von Low, nacheinander mit Ammoniak und mit Essigsäure übersättigt. Ist die Verwendung eines größeren Volumens der Kupferlösung wünschenswert, so empfiehlt sich der späteren Jodkaliumersparnis halber der Zusatz von Ammoniumacetat in fester Form. Hierauf wird genügend gepulvertes, jodatfreies Jodkalium zugegeben, um das zunächst ausfallende Cuprojodid klar wieder aufzulösen, was nur wenige Augenblicke erfordert. Nun wird die braune Lösung aus einer Bürette mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung versetzt, bis ihre Farbe blaßgelb geworden, dann etwas Stärkekleister hinzugefügt und mit Thiosulfat fertig titriert. Zum Schlusse bewirkt ein Tropfen Thiosulfat den Farbumschlag der Lösung von violett zu blaßbraun; dieser Punkt bezeichnet das Ende der Reaktion.

### Verwendete Lösungen.

I. Kupferlösungen. Aus reinem Kupfervitriol unter Salpetersäurezusatz hergestelltes elektrolytisches Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösungen im Wasserbade eingedampft und auf bekannte Volumina verdünnt.

Lösung: Abgewogen Cu: Gelöst zu:

I	1,6759 g	200 ccm
II	8,1052 g	1000 ccm
III	2,8034 g	200 ccm

<sup>1)</sup> Literatur: de Haen, Liebigs Ann. **91**, 237 (1854). — Brown, J. chem. soc. **10**, 65 (1857). — Rümppler, J. prakt. Chem. **105**, 193 (1868). — Fresenius, Quantitat. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 335. — Fr. Mohr, Lehrb. d. Titrimethoden, 6. Aufl., S. 329. — Lobry de Bruyn, Recueil trav. chim. Pays-Bas **10**, 119 (1891). — Low, Eng. Min. Journ. 9. Febr. 1895. — Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1895, 174. — Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., Bd. II, S. 207. — Litterscheid, Z. anal. Chem. **41**, 219 (1902). — Moser, Z. anal. Chem. **43**, 597 (1904).