

Säuren und längerem Erwärmen wird die darin enthaltene Seife zerlegt: es entsteht eine ganz klare, hellbräunliche Flüssigkeit, aus welcher in Form von Tropfen und an den Gefässwänden haftenden Klümpchen eine schwarze Harzsäure sich ausscheidet.

Durch vorsichtiges Abgiessen der Flüssigkeit und Abwaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser erhält man denselben rein als eine in der Wärme weiche und knetbare, in der Kälte spröde und harte Harzmasse, welche sich leicht in Alkohol löst und nach Zusatz verdünnter Alkalilauge sofort wieder leicht und vollständig verseift werden kann.

Mit concentrirter Alkalilauge längere Zeit erwärmt, scheidet sich aus der Seifenlösung die Harzseife in Form schwarzbrauner Klumpen allmählich aus¹⁾.

Verbrennt man Creolin in der Platinschale, so verbleibt eine schmelzende Asche, welche zumeist aus kohlen-saurem Natrium besteht, ein Salz, dessen Kohlensäuregehalt wohl am einfachsten auf das Verbrennen einer organisch-sauren, in diesem Falle harzsauren Natriumverbindung zurückzuführen sein dürfte.

Nach diesen Ergebnissen erscheint es gerechtfertigt, das (von uns untersuchte) Creolin als ein Gemisch von (ev. carbolsäurehaltigen) Theerölen und einer Natron-Harzseife anzusprechen.

Was die von Gerlach im Creolin beobachtete Anwesenheit geringer Mengen Alkohol anbetrifft, welche derselbe glaubt, auf die bei der Gewinnung benutzte „besondere Art von Steinkohle“ oder auf Beimischung von „Holz (geologisch unfertiger Steinkohle?)“ bei dem etwaigen Destillationsprocess zurückführen zu können, so dürfte eine weniger gezwungene Erklärung dahin gehen, dass bei der Fabrikation des Creolins etwas Alkohol zugesetzt wird, wahrscheinlich, um die Verseifung des Harzes, die ja bekanntlich in alkoholischer Flüssigkeit sich besser bewerkstelligen lässt, zu erleichtern.

In der That hat es sich bei praktischen Versuchen herausgestellt, dass bei der Vermischung mancher Harzseifen und Theeröle unter gewissen, vorläufig nicht erklärten Umständen, die Gegenwart geringer Mengen Alkohol nothwendig ist, um die erforderliche vollständige Auflösung herbeizuführen. —

Über die Wirkung des Creolins und seine desinficirende Eigenschaften, welche ja

¹⁾ Man vergl. Benedict, Analyse der Fette S. 118, betr. das Verhalten der Harzseifen mit der obengedachten Abhandlung von Gerlach betr. das Verhalten von Creolin-Emulsion „beim Zusatz von Säuren, von Alkalien und von Salzen.“

nach der von uns aufgefundenen Zusammensetzung wohl verständlich sind, enthalten wir uns jedes Urtheils.

Zur Bestimmung des Mangans in siliciumreichen aber manganarmen Roheisensorten.

Von

C. Reinhardt.

In letzter Zeit hatte ich mehrfach Gelegenheit, derartige Roheisensorten auf den Mangangehalt zu untersuchen; es war indessen mein vergebliches Bemühen geblieben, die sich so ausgezeichnet bewährte Hampe'sche Chloratfällung auch für manganarme Giessereirohisen vorthellhaft anzuwenden. Meine mehrjährigen Erfahrungen, betreffend die Manganbestimmung in Roheisen nach Hampe's Chloratfällung, erstreckten sich hauptsächlich über Puddel-, Thomas- und Spiegeleisen sowie Ferromangan. Die Art und Weise der Ausführung blieb genau dieselbe, wie ich sie seiner Zeit (Stahleisen 1886 No. 3) beschrieben habe. Das Verfahren hat sich für diese vier Eisensorten stets bewährt.

Der Grund, weshalb sich die Chloratfällung für die eingangserwähnten Roheisensorten als unvorthellhaft in der Ausführung erweist, liegt lediglich in der Anwesenheit grösserer Siliciummengen. Da man bei manganarmem Eisen mehrere Gramm in Arbeit zu nehmen gezwungen ist, reichert sich das Silicium in unliebsamer Weise in der zu fällenden Lösung an. Beim Auflösen des Eisens in Salpetersäure scheidet sich eine dem Silicium entsprechende Menge Kieselsäure als Gallerte aus, welche beim Kochen der Ferrinitratlösung, selbst bei Anwendung von Glasperlen (Stahleisen 1886 No. 3) ein derartiges Stossen verursacht, dass Verluste durch Verspritzen unvermeidlich sind.

Das Fortschaffen der Kieselsäure könnte geschehen (von der Anwendung der Fluorwasserstoffsäure muss natürlich abgesehen werden)

a) durch Filtration der ganzen Nitratlösung und Auswaschen der Kieselsäure;

b) durch Auffüllen der Eisenlösung auf ein bestimmtes Volumen, Mischen, Filtriren durch ein trockenes Filter und Abmessen eines Theiles des Filtrates.

Bezüglich des unter a) gemachten Vorschlages muss ich bemerken, dass einerseits das Abfiltriren der in salpetersaurer Lösung

abgeschiedenen Kieselsäure - Gallerte eine äusserst langwierige, wenn nicht geradezu unmögliche Arbeit ist, und andererseits durch Concentration des Filtrates sammt Waschwasser verhältnissmässig zu viel Zeit verloren geht.

Weit günstiger bezüglich der Filtration ist der zweite Vorschlag. Man bedient sich meiner neuen einseitigen Messkolben (Stahleisen 1886 No. 3), lässt nach Auffüllen und Durchmischen die Kieselsäure absetzen und kann nun die klare Flüssigkeit einfach durch ein trockenes Filter abgiessen. Es stellt sich indessen hier ein anderer Übelstand ein, welcher auch dieses Verfahren unbrauchbar macht, indem die Gallerte, welche von concentrirter Nitratlösung durchdrungen ist, letztere auch beim Auffüllen und Verdünnen im Messkolben hartnäckig zurückhält, was leicht an der Gelbfärbung der Gallerte zu erkennen ist.

Auf diese Weise wird die Lösung entmisch, das Filtrat wird manganärmer und die Folgen davon sind zu niedrige Resultate.

Aus den eben angeführten Gründen ziehe ich es vor, die von mir abgeänderte Belanische Methode (Stahleisen 1886 No. 3, 1887 No. 10) für siliciumreiche aber manganarme Eisensorten anzuwenden. Auch in diesem Falle ist es angezeigt, die Auflösung des Eisens nicht mit Salpetersäure zu bewirken, indem sonst die in Gallerte eingeschlossene Manganlösung der Bestimmung ebenfalls entginge. Am zweckmässigsten verfährt man auf folgende Weise:

3 bis 4 g Bohrspäne übergiesst man im bedeckten 250 cc - Becherglase mit 30 bis 40 cc Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spec. G., setzt etwas Kaliumchlorat zu, lässt erst in der Kälte einige Zeit einwirken und erhitzt dann auf einer Eisenplatte bis zur völligen Lösung, dampft auf 15 bis 20 cc ein, verdünnt mit nochmal soviel kaltem Wasser und filtrirt durch ein Schleicher'sches Filter (12 cm) in einen 500 cc Messkolben ab. Die Filtration geht sehr rasch von statten, ebenso rasch ist das nachfolgende Auswaschen mit heissem Wasser beendet.

Zum Filtrate fügt man auf 1 g Roheisen 5 cc Salpetersäure von 1,4 spec. G., kocht über dem Drahtnetz einige Zeit bis zur rein gelben Färbung, kühlt ab, neutralisirt mit Zinkoxydmilch bis zur Gerinnung des Eisenoxydhydrates, füllt auf, mischt, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und entnimmt 250 cc des Filtrates zur Manganfällung. Durch Kochen der mit Natriumacetat, Bromwasser und Zinkoxyd (etwa 8 mal soviel Zinkoxyd als die vermuthliche Manganmenge in der zu fällenden

Lösung beträgt) versetzten Lösung wird die von Manganoxydul freie Mangansuperoxydfällung bewirkt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit einer gemessenen Menge Oxalsäurelösung reducirt und der Überschuss der letzteren mit Chamäleon festgestellt.

Zur Erzielung grösserer Genauigkeit möchte ich eine entsprechende Verdünnung der Chamäleon- und Oxalsäurelösung empfehlen. Diese verdünnten Lösungen werden indessen zweckmässig nicht vorrätig gehalten, sondern kurz vor dem Gebrauche hergestellt, indem man z. B. 50 cc Normal-Oxalsäure¹⁾ in einem 250 cc-Messkolben mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) auffüllt und 50 cc Normalchamäleon mit Wasser auf 200 cc verdünnt. Wenn 50 cc Normal-Oxalsäure = N cc Normalchamäleon entsprechen, und 1 : n = Verdünnung der Oxalsäurelösung, 1 : m = Verdünnung der Chamäleonlösung bedeutet, so entsprechen 50 cc verdünnter Oxalsäure = m . N : n cc verdünnter Chamäleonlösung, während das Manganäquivalent der verdünnten Chamäleonlösung = Titer der Normallösung : m beträgt.

Selbstverständlich kann die Beziehung zwischen Oxalsäure und Chamäleon experimentell festgestellt werden durch Titriren 50 cc verdünnter Oxalsäure mit verdünnter Chamäleonlösung.

Duisburg-Hochfeld, Januar 1888.

Bestimmung von Ätznatron bez. Ätzkali neben kohlensauen Alkalien.

Von

Dr. Isbert und Venator.

Bekanntlich wurde in der Technik diese, namentlich bei der Darstellung von caustischer Soda sehr häufig erforderliche Bestimmung bisher fast allgemein in der Art ausgeführt, dass man in einer bekannten Menge die Gesamt-Alkalität titrirte, einen andern gewogenen, bez. gemessenen Theil mit Chlorbaryum im Überschuss versetzte, um die Carbonate auszufällen, und nach dem Filtriren abermals die Alkalität durch Titriren bestimmte. Die Differenz zwischen beiden Titrationen entspricht dem Gehalt an kohlensauen Alkalien.

Dass die Resultate für die Carbonate

¹⁾ Nicht zu verwechseln mit den Normallösungen der Maassanalyse. In unserem Falle betragen die Concentrationen:

für Normalchamäleon = 6 : 1000

für Normaloxalsäure = 8 : 1000.