

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 entmischet, 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 beendigt.

Zum Filtrate fügt man auf 1 g Roheisen 5 cc Salpetersäure von 1,4 spec. G., kocht über dem Drahtnetz einige Zeit bis zur reinelben 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 vorrätzig 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 Mangantiter 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 Normallosungen der Maassanalyse. In unserem Falle betragen die Concentrationen:

für Normalchamäleon = 6:1000

für Normaloxalsäure = 8:1000.

bei dieser Methode stets zu hoch ausfallen und in Folge dessen der Werth der caustischen Soda immer zu gering angegeben wird, was für die Producenten von nicht unerheblichem Nachtheil ist, da der Werth der caustischen Soda sich nicht nach dem Gesamt-Titer, sondern lediglich nach dem Gehalt an Ätznatron bemisst, dürfte ebenfalls bekannt sein; man hat aber bis jetzt noch kein genaueres, vor allen Dingen mindestens ebenso einfach und schnell auszuführendes Verfahren der Bestimmung von Ätz- und kohlensaurer Alkalien neben einander gekannt.

Durch Versuche mit den verschiedensten Indicatoren sind wir nun zu dem Resultat gekommen, dass dies auf höchst einfache Weise folgendermassen ausgeführt werden kann.

Man titirt eine abgewogene, bez. gemessene Menge der Probe, welche erforderlichenfalls vorher in Wasser gelöst bez. verdünnt wurde, nach völligem Erkalten in der gewöhnlichen Weise mit Normalsäure unter Zusatz von einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung selbst bereiteter Rosolsäure (Z. anal. 1887 S. 583), bis ein Tropfen der Normalsäure eben eine deutliche Gelbfärbung hervorruft; man kann diesen Punkt sehr leicht und sehr scharf erkennen. Die verbrauchten cc geben den Gehalt an Ätznatron an. Beim nunmehrigen Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden bemerkt man, dass sehr bald wieder die frühere rothe Farbe eintritt. Durch weiteren Zusatz von Normalsäure unter beständigem Kochen bis zur bleibenden Gelbfärbung kann man nun leicht die Gesamt-Alkalität, und aus der Differenz beider den Gehalt an kohlensaurem Alkali erfahren.

Wir haben in unserem Laboratorium durch häufige Versuche die Zuverlässigkeit dieser Methode erprobt und dürfte sich deren Einführung ihrer leichten Ausführbarkeit wegen namentlich für die Laboratorien der Grossindustrie, speciell Sodafabriken, empfehlen.

Mittheilung aus der chemischen Versuchsstation zu Saarbrücken.

Über polaristrobometrisch-chemische Analyse.

Von

H. Landolt.

Vorbemerkungen. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens circularpolarisirender Substanzen, welche in einer Flüssigkeit ge-

löst sind, kommen bekanntlich folgende Grössen in Betracht:

- α der für einen bestimmten Lichtstrahl (gewöhnlich D) und bei einer bestimmten Temperatur (meist 20°) beobachtete Drehungswinkel der Lösung. (In Kreisgraden und Decimalen derselben ausgedrückt.)
- l die Länge der angewandten Röhre. (In Decimetern.)
- d das spezifische Gewicht der Lösung. (Meist bestimmt bei der Temperatur 20° und bezogen auf Wasser von 4°.)
- p der Procentgehalt d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gew.-Th. Lösung.
- q der Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel.
- $c = p/d$ die Concentration d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cc Lösung.

Die aus diesen Beobachtungen berechnete sogenannte spezifische Rotation:

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{lc} = \frac{100 \alpha}{lpd} \quad (1)$$

gibt den Drehungswinkel an, welchen eine 1 dm lange Schicht der Lösung erzeugen würde, wenn in 1 cc derselben 1 g wirksame Substanz enthalten wäre. Der betreffende Werth ändert sich aber nicht nur mit der Wellenlänge des Lichtstrahles und der Temperatur, sondern er hängt in der Regel auch ab von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, sowie dem Procentgehalt p bez. der Concentration c . Zur Angabe der Grösse $[\alpha]$ gehört daher stets Auskunft über diese vier Punkte.

Die Zu- oder Abnahme, welche die spezifische Drehung fast aller circularpolarisirender Stoffe bei wechselnder Zusammensetzung der Lösungen zeigt und die von einer Veränderung der activen Molecüle durch die Flüssigkeit herrühren muss, kann dargestellt werden als abhängig von:

1. dem Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel durch:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 \quad (2)$$

2. dem Procentgehalt an activer Substanz durch:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2 \quad (3)$$

3. der Concentration durch:

$$[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c + \mathfrak{C}c^2 \quad (4)$$

wobei in vielen Fällen das dritte Glied dieser Formeln wegfällt.

Sollen die aus der Untersuchung einer Anzahl Lösungen bestimmten Constanten der Gleichungen (2) oder (3) gegenseitig umgerechnet werden, so hat man¹⁾:

¹⁾ Wird in Formel (2) $q = 0$ genommen, so folgt $[\alpha] = A$, d. h. die spezifische Drehung der Substanz ohne Lösungsmittel, und dasselbe entsteht, wenn man in Gleichung (3) $p = 100$ setzt. Somit ist $A = a + 100b + 10000c$.

Die spezifische Drehung bei unendlicher Ver-