

mehr entweicht, prüft dann, ob die Lösung noch alkalisch reagirt und lässt dann erst Kaliumpermanganatlösung zufließen. Ein zu grosser Überschuss an Ätzkali ist zu vermeiden, weil in stark alkalischer Lösung die Reduction des Permanganates nicht vollständig ist — wie man an der Grünfärbung der Lösung erkennt — und dadurch ein Mehrverbrauch desselben bedingt bez. bei dem nachfolgenden Alkoholzusatz die Niederschlagsmenge vermehrt und dadurch das Auswaschen unnöthigerweise erschwert wird. Man lässt rasch soviel Permanganat zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern violett erscheint, erwärmt dann noch 5 Minuten, zerstört den Permanganatüberschuss durch Alkohol und verfährt im Übrigen wie oben.

Natürlich darf man zum Wegkochen des Ammoniaks auch nicht zu wenig Ätzkali verwenden, da sonst die Flüssigkeit durch Dissociation der Ammoniumsalze sauer wird und auf Zusatz von Permanganat Joddämpfe entweichen. Das Ätzkali muss frei von Nitrit sein.

Angewendet mg	NH <sub>4</sub> J   NH <sub>4</sub> Br   NH <sub>4</sub> Cl	Verbraucht cc 1/10 N.-Thiosulfat	mg J	
			gefunden	berechnet
60	—	24,95	52,62	52,52
40	600	16,60	35,01	35,02
20	—	8,35	17,61	17,51
20	600	8,30	17,50	17,51

Der Judgehalt des käuflichen häufig chlor-, brom- und cyanhaltigen Jodes lässt sich durch Überführung des Jodes in Jodsäuresalz ebenfalls mit voller Schärfe bestimmen.

Man wägt 0,5 bis 1 g Jod in einem Wägefläschchen genau ab, wirft dasselbe in ein Kölbchen, in welchem man 0,5 bis 1 g reines Ätznatron in wenig Wasser aufgelöst hat, und wägt zurück. Den Inhalt des Kölbchens spült man in einen  $\frac{1}{4}$  l-Kolben, verdünnt mit Wasser bis zur Marke, schüttelt durch, pipettirt 25 cc in ein Kölbchen, erwärmt, oxydirt mit Permanganat, entfärbt mit Alkohol, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Jodsäuresalz wie oben.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, wurde reines trockenes Jod nach dem von Meineke (Chem. Centr. 1892, II. 502) beschriebenen Verfahren dargestellt und in dieser Weise untersucht.

mg Jod eingewogen	cc 1/10 N.-Thiosulfat verbraucht	gefunden Jod	
		mg	Proc.
954,0	45,20	953,3	99,92
866,0	41,05	865,7	99,96
838,2	39,65	837,3	99,89

551 mg desselben Jodes in Jodkaliumlösung gelöst beanspruchten 43,5 cc  $1/10$  N.-Thiosulfat, entsprechend 550,4 mg Jod oder 99,89 Proc.

Eine Probe chlorhaltigen Jodes in Jodkalium gelöst zeigte bei direkter Titration in zwei Versuchen 100,20 und 100,28 Proc. Jod, nach der Überführung in Jodat aber nur 99,42 und 99,36 Proc. Der Unterschied von im Mittel 0,85 Proc. stellt die Jodmenge vor, welche aus dem Jodkalium durch das Chlor in Freiheit gesetzt worden ist.

K. K. Staatsgewerbeschule Wien I. 23. November 1893.

## Nochmals über die Anwendung des Weinsteins für die Stellung der Normallaugen.

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger.

H. Borntraeger hat (Chemzg. 1881) die Anwendung des chemisch reinen Weinsteins für die Stellung der Normallaugen empfohlen. Ich habe diesen Vorschlag aufgenommen und weiter ausgeführt (Z. anal. 1886, 327; 1892, 43), sowie ferner das Kaliumbitartrat auch als Ausgangspunkt für die Herstellung der Laugen vorgeschlagen (d. Z. 1892, 294). An dem Salze rühmte ich den fast vollständigen Mangel an Hygrokopicität, die leichte Beschaffung als reines Präparat und seine Unveränderlichkeit im trockenen Zustande. Auch Heidenhain (Z. anal. 1891, 226) hat das Kaliumbitartrat für die Controle der Normallaugen empfohlen. Er hebt hervor, dass das Salz wasserfrei krystallisiert, kaum hygrokopisch ist, sich bei höherer Temperatur trocknen und unbegrenzt lange aufbewahren lässt.

Wie ich weiter aus dem Auszuge einer mir leider nicht zugänglichen Abhandlung von Parsons (das. 1893, 452) entnehme, bestätigte dieser Autor, dass das Kaliumbitartrat mit Vortheil zur Urtiterstellung der Laugen dienen könne. Er fügte aber hinzu, dass das Salz, wenn nach meiner Vorschrift (s. o.) dargestellt, einer noch dreimaligen Umkrystallisirung aus salzsaurer Lösung bedürfe, um ganz rein zu sein.

Salzer (Z. anal. 1893, 529; vgl. S. 542 d. Z.) erwähnt, dass er bei der Titrirung von je 0,2 g zweier Weinsteine, welche beide den Anforderungen der Ph. G. III genügt hatten und völlig trocken waren, statt der berechneten 10,65 cc  $1/10$ -Normalboraxlösung das eine Mal 10,60 verbraucht habe, das andere Mal aber nur 10,3 und 10,4 cc.

Leider sei es ihm nicht möglich gewesen, die letztere Waare nochmals zu erhalten, um die Ursache dieses Minderverbrauches zu ergründen. Salzer scheint diese Ursache in einem Rubidiumgehalte des letzteren Weinsteines zu suchen. Er fügt hinzu, dass er Vorstehendes nicht erwähnt haben würde, wenn nicht H. und A. Borntraeger den Weinstein als Urtitersubstanz empfohlen hätten. Schliesslich folgert er, dass der Borax neben der Kleesäure das geeignetste Urmaass für die Acidimetrie und Alkalimetrie sei.

Es sei mir gestattet, auf diejenigen Äusserungen zu antworten, welche vielleicht als gegen die Anwendung des Kaliumbitartrats als Urmaass u. s. w. oder überhaupt als gegen meine damaligen Erörterungen sprechend gedeutet werden könnten.

Was zunächst die Angabe von Parsons betreifs der Reinigung des Kaliumbitartrats anbelangt, so könnte sein Einwand nur allenfalls auf meine erste Notiz (Z. anal. 1886, 333) Bezug haben, in welcher ich angab, „Cremor tartari“ mehrere Stunden mit 1 Th. Wasser und  $\frac{1}{10}$  Th. Salzsäure von 1,13 spec. Gew. zu erhitzen, nach dem Erkalten die auskrystallisierte Masse öfters zu waschen, umzukristallisiren und zu trocknen. Ich verstand damals unter dem Namen „Cremor tartari“, allerdings ohne dies besonders hervorzuheben, den Weinsteinrahm vom höchsten Reinheitsgrade, welchen der Handel darbietet. In der späteren Mittheilung (das. 1892, 56) sagte ich dagegen ausdrücklich, dass ich das weisse Präparat von Trommsdorff meinte. Und, was letzteres anbetrifft, so kann ich behaupten, dass das in meinem Besitze befindliche Product (Ph. G. II) schon an und für sich sozusagen chemisch rein ist, so dass eine besondere Reinigung desselben fast überflüssig wäre. Nichtsdestoweniger schrieb ich aber eine solche vor und verlangte überdies in den beiden Abhandlungen ausdrücklich, dass das anzuwendende Bitartrat nach dem Calciniren die gleiche Menge Normalsäure erfordere wie vorher Normalauge und ferner, dass die verbrauchten Volume der beiden Flüssigkeiten der Theorie entsprechen. Dass nun eine einmalige Behandlung mit der verdünnten Salzsäure und das spätere wiederholte Umkristallisiren aus Wasser genüge, um aus jenem Producte ein völlig chemisch reines Bitartrat zu erhalten, zeigt der Umstand, dass mein gereinigtes Präparat, wie ich auch schon in der zweiten Notiz erwähnt habe, nicht nur den vorstehenden Anforderungen entsprach, sondern auch frei von Chlor, Schwefelsäure, Calcium u. s. w., also

durchaus rein war. Damit wird wohl der obige Einwand von Parsons betreffs der vermeintlichen schwierigen Darstellung des ganz reinen Bitartrats hinfällig.

Ich gehe nun zu Salzer's Versuchen mit dem „Cremor tartari“ Ph. G. III. über, bei welchen in einem Falle sich ein richtiges, im anderen aber ein zu niedriges Resultat für die Acidität ergeben hatte. Dieser letztere Befund, dessen Grund unaufgeklärt geblieben ist, hat offenbar nichts zu schaffen mit der Frage, ob das Kaliumbitartrat als Urtitersubstanz für Laugen geeignet sei oder nicht, sondern er könnte höchstens beweisen, dass jenes zweite Präparat nicht ganz rein gewesen sei. Ich hatte ja aber ausdrücklich eine Methode zur Reindarstellung des Bitartrats beschrieben. Meines Wissens hat übrigens auch keiner der anderen Verfasser, welche die Anwendung des sauren weinsauren Kaliums zum genannten Zwecke empfohlen, den Gebrauch eines nur technisch reinen Productes angerathen. Auch abgesehen von dem hier Gesagten, geben aber jene Resultate Salzer's schon deshalb nicht viel zu bedenken, wie es auf den ersten Anblick den Anschein haben könnte, weil es sich ja nur um eine  $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Borax handelte, so dass die grösste Abweichung unter jenen Ergebnissen ( $10,6 - 10,3 = 0,3$  cc) nur 0,03 cc Normallösung, also etwa einem Bürettentropfen entsprochen hat. Und da kann man doch wahrlich noch von keinem Fehler reden.

Nach dem hier Ausgeföhrten fabre ich fort, dem sauren weinsauren Kalium als Urtitersubstanz für Laugen und als Ausgangspunkt für die Herstellung der letzteren den Vorzug gegenüber den anderen vorgeschlagenen Substanzen zu geben.

Portici, Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

### Hüttenwesen.

Bestimmung der Nachblaszeit beim Entphosphorn des Eisens nach H. Wild (D.R.P. No. 72875). Ausser den bisher üblichen Verfahren zur Zeitbestimmung des Nachblasens beim Thomasverfahren, sei es nach Minuten und Secunden oder durch Tourenzählung der Gebläsemaschinen und Nehmen von Vor- und Fertigproben, wobei in der Regel der Sicherheit wegen zu lange geblasen wird, wird zur weiteren Beurtheilung der zweckmässigen Nachblaszeit der Eisengehalt der Thomas-