

füllt dann bis genau 50 cc mit destillirtem Wasser an.

Die Differenz zwischen beiden Titrationen ist auf Zucker umzurechnen.

Es ist nothwendig, die Fehling'sche Lösung immer frisch zu mischen, denn eine gemischt aufbewahrte Lösung verändert schnell ihren Titer gegenüber Thiosulfat, auch ohne dass sich Kupferoxydul abgesetzt hat⁵⁾.

Wie bekannt, wird Lactose 5 Minuten gekocht und für diesen Fall selbstverständlich auch beim Blancoversuch 5 Minuten gekocht. Dies gibt eine um 0,2 bis 0,3 cc niedrigere Titerzahl als bei zweiminutigem Kochen.

Tabelle.

cc 1/10 N.- Thio	Lactose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ · H ₂ O	Glucose C ₆ H ₁₂ O ₆	Saccharose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Amylum C ₆ H ₁₀ O ₅
1	4,5	3,2	3,1	2,8
2	9,0	6,3	6,2	5,7
3	13,6	9,4	9,3	8,5
4	18,1	12,6	12,4	11,4
5	22,7	15,9	15,6	14,3
6	27,3	19,2	18,8	17,3
7	31,9	22,4	22,0	20,2
8	36,5	25,6	25,2	23,1
9	41,1	28,9	28,4	26,1
10	45,8	32,3	31,7	29,1
11	50,6	35,7	35,0	32,1
12	55,4	39,0	38,3	35,1
13	60,3	42,4	41,6	38,2
14	65,2	45,8	44,9	41,3
15	70,1	49,3	48,2	44,4
16	75,0	52,8	51,6	47,5
17	80,0	56,3	55,1	50,7
18	85,0	59,8	58,7	53,9
19	90,0	63,3	62,3	57,1
20	95,0	66,9	65,9	60,3
21	100,0	70,7	69,6	63,7
22	105,1	74,5	73,3	67,1
23	110,4	78,5	77,1	70,7
24	115,9	82,6	80,9	74,3
25	121,6	86,6	84,7	77,9
26	127,5	90,7	88,6	81,6
27	133,8	94,8	92,5	85,3

Die beigefügte Tabelle ist aus den nach dieser Methode empirisch gefundenen Zahlen festgestellt; dabei sind folgende Zucker gebraucht worden:

Saccharose mit einer Drehung der 10 proc. Lösung von $+13^{\circ} 18'$, also $(\alpha)_D = +66^{\circ} 30'$.

Lactosehydrat, mit einer Drehung der 10 proc. Lösung von $+10^{\circ} 26'$, also $(\alpha)_D = +52^{\circ} 10'$.

Glucosehydrat, mit einer Drehung der 10 proc. Lösung von $+9^{\circ} 48'$, also $(\alpha)_D =$

⁵⁾ Eine Fehling'sche Lösung von 28 cc Thiosulfat (pro 20 cc) war nach 4 Tagen auf 27 cc zurückgelaufen, nach 9 Tagen auf 25, nach 17 Tagen auf 23,2.

$+49^{\circ}$, was mit einem Gehalt von 92,7 Proc. Glucoseanhydrid übereinstimmt⁶⁾.

Die Tabellen von Allihn für Glucose und Saccharose zeigen die Anomalie, dass die Differenzen der Zuckerzahlen mit steigender Kupferzahl nicht regelmässig zunehmen, sondern im Anfang sogar abnehmen. Dieses a priori unwahrscheinliche Verhalten zeigen die Kjeldahl'schen Tabellen⁷⁾ nicht, und habe ich bei meinen Titrationen auch nicht bestätigen können.

Auf einen Umstand sei noch hingewiesen. Bei einer nicht ganz reinen Zuckerlösung soll man sich von vornherein überzeugen, dass die Flüssigkeit kein Jod bindet, bez. durch Kochen mit Fehling'scher Lösung keiner Umsetzung ausgesetzt ist, die sie fähig macht, Jod zu binden.

Chem. Laboratorium der Universität Amsterdam, Juni 1899.

Qualitative Trennung des Antimons von Zinn.

Von

Dr. G. Bornemann.

Bei der bekannten Unlöslichkeit des Zinnphosphats in Salpetersäure, von der man in der qualitativen Analyse zur Abscheidung der Phosphorsäure aus dem Niederschlage der Ammoniakgruppe Gebrauch macht, lag es nahe, zu versuchen, wie sich Antimonphosphat gegen Salpetersäure verhalte und ob vielleicht auf die Unlöslichkeit des Zinnphosphats, die Löslichkeit des Antimonphosphats in dieser Säure eine Scheidung beider Metalle begründet werden könne.

Über die in dieser Beziehung angestellten Untersuchungen habe ich ausführlicher im diesjährigen Osterbericht der Technischen Staatslehranstalten in Chemnitz berichtet und theile hier nur in Kürze die Resultate der betreffenden Studien mit.

Wird eine Antimonchlorürlösung mit Natriumlauge bis zu klarer Lösung des etwa zuerst entstandenen Niederschlags übersättigt, was ohne Schwierigkeit gelingt, dann mit Lösung von Natriumphosphat in ausreichender Menge versetzt, kochend gemacht und mit Salpetersäure angesäuert, so tritt keine Abscheidung ein, solange die Flüssigkeit heiß bleibt, vorausgesetzt, dass die Mischung ge-

⁶⁾ Die Zahlen für Amylum sind nicht empirisch festgestellt, sondern nur durch Multipliciren deren für Glucose mit $\frac{9}{10}$ gefunden. Nach Lippmann müssen diese Zahlen noch mit 1,4 Proc. vermehrt werden, da Maltose bei dreistündiger Inversion auf dem Dampfbade noch nur 90,6 Proc. der theoretischen Quantität Glucose gibt.

⁷⁾ Z. f. anal. Chem. 35, 344 (1896).

nügend verdünnt war. Verfährt man in gleicher Weise mit einer Zinnchloridlösung, so erhält man eine nahezu vollständige Fällung des Zinns in Form eines dicken weissen Niederschlages, der sich verhältnismässig leicht abfiltriren, aber allerdings in Folge seiner etwas schleimigen Beschaffenheit nicht besonders gut auswaschen lässt. Zu bemerken ist, dass es schwieriger als bei Antimontchlorür ist, durch Übersättigen einer Zinnchloridlösung mit Natronlauge eine klare Lösung zu erhalten, und ferner, dass der Zinnphosphatniederschlag aus concentrirter Lösung mitunter erst nach einigem Erhitzen kommt, daher genügende Verdünnung der Mischung wesentlich ist. Die Übersättigung mit Natronlauge ist in beiden Fällen vorwiegend deshalb nöthig, weil sie den bequemsten Weg bildet, die freie Salzsäure der ursprünglichen Lösungen zu beseitigen und das Quantum der freien Salpetersäure (etwa mit Hälfe eines Indicators) auf den eben nöthigen Betrag zu bringen. Ein starker Salpetersäureüberschuss führt auch kleine Mengen von Zinn in Lösung.

Führt man die beschriebene Arbeit mit einem Gemisch von Antimontchlorür und Zinnchlorid durch, so ist leider der Zinnphosphatniederschlag antimonhaltig; das Filtrat von diesem Niederschlage ist dagegen zinnfrei und gibt mit Schwefelwasserstoff rein orangene Fällungen oder Trübungen durch Schwefelantimon. Es ist mir noch nicht gelungen, die Scheidung quantitativ auszubilden; wohl aber halte ich sie für qualitative Zwecke geeignet, da sie den Vorzug bietet, die Gegenwart von Zinn durch Bildung des Phosphatniederschlages sicher nachzuweisen, und dabei weit schneller durchzuführen ist als die übliche Fällung von Zinn und Antimon mit Zink bei nachfolgender Trennung der Metalle durch Lösen des Zinns in Salzsäure. Die Ausführung der qualitativen Scheidung geschieht am besten, wie folgt.

Die zu verwendende Lösung muss das Zinn in Form des Chlorids enthalten. Ist man dessen nicht sicher, so wird die salzsäure Lösung mit so viel chlorsaurem Kalium versetzt, dass sie schliesslich schwach nach Chlor riecht. Hierauf gibt man einen Tropfen Phenolphthalein- oder Lackmuslösung als Indicator zu und vermischt mit so viel Natronlauge, dass eine klare Auflösung bei stark alkalischer Reaction erhalten wird. Ist Zinn vorhanden, so wird die Lösung etwas schwerer, als bei Antimon allein, und in der Regel erst in der Wärme klar. Nunmehr wird ein ausreichender Überschuss einer Lösung von phosphorsaurem Natrium zugesetzt und das Ganze schwach mit Salpetersäure angesäuert.

Man kocht einige Zeit und lässt einige Zeit absitzen. Sollte kein Niederschlag entstanden sein, so verdünnt man und kocht abermals. Gänzliches Ausbleiben eines Niederschlages deutet Abwesenheit von Zinn an. Man filtrirt schliesslich vom Zinnphosphat ab und versetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser, wobei orangene Trübung oder Fällung die Gegenwart von Antimon beweist.

Da ich ursprünglich hoffte, das Verfahren für quantitative Zwecke nutzbar machen zu können und für diesen Fall wichtig war, zu wissen, ob das so oder in anderer Weise erhaltene Zinnphosphat eine constante Zusammensetzung besitzt, habe ich eine Reihe von Analysen solcher Phosphate ausgeführt. Es ergab sich dabei, dass die Menge des erhaltenen Zinnphosphats in keiner festen Beziehung zur Menge des angewendeten Zinns steht, weder wenn man das Phosphat im getrockneten, noch wenn man es im geglühten Zustande wägt. Von 5 genauer untersuchten geblühten Zinnphosphaten ergaben 2 die Durchschnittszusammensetzung 22,21 Proc. $P_2O_5 + 77,80$ Proc. SnO_3 , die drei anderen 29,53 Proc. $P_2O_5 + 70,47$ Proc. SnO_2 . Die ersten beiden Phosphate würden der Formel $10SnO_2$, $3P_2O_5$ oder $3SnP_2O_7$, $7SnO_2$ und die letzten drei der Formel $9SnO_2$, $4P_2O_5$ oder $4SnP_2O_7$, $5SnO_2$ entsprechen. Die geblühten Stanniphosphate sind also wohl als basische Pyrophosphate oder als Gemische von Pyrophosphat mit Zinnoxyd anzusprechen, jedoch von wechselnder Zusammensetzung.

Noch sei bemerkt, dass aus salzsaurer Zinnphosphatlösung durch Zink das Zinn nicht abgeschieden wurde. Ebenso verhielt sich eine salzsäure Antimonphosphatlösung gegen Zink wie Eisen. Das Antimonphosphat ist bisher noch nicht weiter untersucht worden.

Laboratorium der Technischen Staatslehranstalten in Chemnitz, Juni 1899.

Zur Säurebestimmung in sauren Gerbebrühen.

Von

Dr. Paessler und Dr. Spanjer.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. S.

Zur Controlle des Gerbereibetriebes ist es von grossem Werthe, den Säuregehalt der Gerbebrühen schnell und exact bestimmen zu können. In der Fachliteratur finden sich auch mehrere Methoden verzeichnet, die zur Ausführung der Säurebestimmung in Gerbebrühen vorgeschlagen worden sind.