

Bei einem relativ hohen Cu- und S-Gehalt eines Eisens wäre es ja möglich, dass beide Bestimmungen fehlerhaft ausfallen können, da sich vielleicht in Salzsäure unlösliches Cu S bilden dürfte. — Brugmann (Chem. N. 54, 290) hat nachgewiesen, dass bei der Bestimmung des S im Eisen durch Lösen in H Cl die Gegenwart von Cu unschädlich ist, wenn der Gehalt des letzteren unter 1 Proc. beträgt.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisenlegirungen bedient man sich selten der gewichtsanalytischen Methode, am allerwenigsten wird man das Mn als Sulfid bestimmen, sondern zieht die Bestimmung als Pyrophosphat, wie dieselbe von Gooch und Austin (Z. f. anorg. Ch. 1898, 18, 339) beschrieben ist, vor. Man wägt allerdings wohl das Mangan als Mn S, erhält letzteres aber nicht etwa durch Fällen mit Schwefelammon, sondern führt das als Superoxydhydrat gefällte Mangan durch Reinigen und Glühen in Mn_3O_4 über, und dieses Oxyd verwandelt man dann durch Glühen mit Schwefel im Rose'schen Tiegel in Schwefelmangan. Diese Methode hat Rürup (Chemzg. 1896, 285) in seiner Arbeit: „Vergleichende Manganbestimmungen in Stahl und Eisen“ ausführlich beschrieben.

Nun eignen sich aber alle gewichtsanalytischen Mn-Bestimmungen, der langen Zeitdauer wegen, nicht für die Praxis im Eisenhütten-Laboratorium; hier benutzt man die maassanalytische Methode nach Volhard-Wolff (Ledebur, Leitf. 1895, S. 79), welche bequem in einer Stunde ausführbar ist und genügend genaue Resultate gibt; ich mache aber darauf aufmerksam, dass der Factor für den Mangantiter nicht 0,2946, wie Ledebur angibt, sondern 0,308 (Fischer's Jahresber. 1898, 120) ist. Von der Richtigkeit dieser letzteren Zahl habe ich mich durch mehrere Controlanalysen überzeugt.

Neues Pyknometer, speciell für die Bestimmung des specifischen Gewichtes leichter Flüssigkeiten.

Von

Dr. Heinrich Göckel.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau.)

Sämtliche existirenden Pyknometerfläschchen haben bei ihrer Beschickung mit specifisch leichten Flüssigkeiten den grossen Nachtheil, dass dieselben zum Temperieren in ein Gefäss mit Wasser gebracht über-

haupt nicht stehen oder äusserst leicht umkippen und müssen daher mit Klemmen befestigt oder auf irgend eine Weise, z. B. mit einem Bleiring beschwert werden. Es sind dies Manipulationen, die zumal bei schnellem Arbeiten mit einer grösseren Anzahl von Pyknometern immerhin umständlich und lästig sind. Oft werden überhaupt keine passenden Klemmen oder geeignete Beschwerungsmassen vorhanden sein.

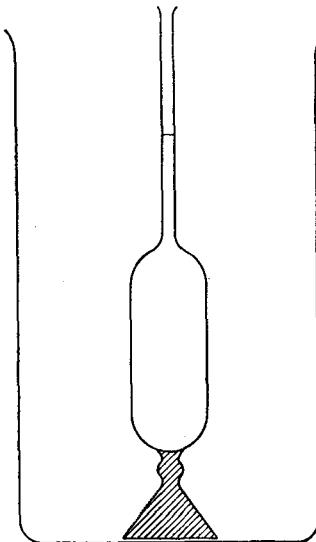


Fig. 302.

Das neue Pyknometer, dem eine grössere Stabilität gegeben ist, soll nun diesem Übelstande abhelfen. Wie aus Fig. 302 ersichtlich, ist dasselbe mit einem massiven polirten Glasfuss versehen worden, dessen Gewicht so ermittelt ist, dass das Pyknometer nicht unnöthig schwer wird und doch Masse genug besitzt, um mit Flüssigkeiten von sehr niedrigen specifischen Gewichten, wie Petroleumäther, Gasolin, Benzin, Ligroin, Äther u. s. w. gefüllt in einem Gefäss mit Wasser vollständig sicher zu stehen. Das Pyknometer ist selbst zu Bestimmungen des specifischen Gewichtes schwerer Flüssigkeiten zu empfehlen, indem die bisherigen mit solchen Flüssigkeiten gefüllten Pyknometer in nicht in Bewegung befindlichem Wasser zwar ruhig stehen, beim Umrühren desselben behufs Erreichung einer gleichmässigen Temperatur jedoch sehr leicht umkippen können. Die neue Form des Pyknometers bedingt zugleich einen weiteren Vortheil, der darin besteht, dass der Pyknometerkörper allseitig mit Wasser in Berührung gebracht werden kann, dessen Temperatur derselbe annehmen soll. Es wird also bei demselben eine schnellere Temperirung erreicht als bei den bisherigen Pyknometern in Flaschenform, deren Bodenfläche mit dem Wasser überhaupt nicht oder

nur zum Theil in Berührung kommen kann, wenn dieselben auf einen Siebboden gestellt werden¹⁾.

Jodometrische Methode zur Untersuchung von Chlorat-Hypochlorit-Gemischen.

Von

Hugo Ditz und Heinrich Knöpfelmacher.

Die Methoden und Vorschläge um Chlorate neben Hypochloriten zu bestimmen, beruhen entweder auf der Reduction des Chlorates zu Chlorid und Ermittelung des letzteren auf gewichtsanalytischem oder volumetrischem Wege oder auf der maassanalytischen Bestimmung des Überschusses des in bestimmter Menge zugesetzten Reductionsmittels, oder endlich bestimmt man die Menge des aus dem Reductionsmittel entstandenen Oxydationsproduktes.

Alle diese Methoden unterscheiden sich von einander einerseits durch die Art des Reductionsvorganges und -mittels, andererseits dadurch, dass das Chlorat entweder nach Zerstörung des Hypochlorits direct ermittelt wird, oder nach der Bestimmung der Summe des Hypochlorits und Chlorat-Chlors bez. auch des Chlorid-Chlors das für sich bestimmte Hypochlorit- bez. auch Chlorid-Chlor in Abzug gebracht, also das Chlorat indirect gefunden wird.

Zu den Methoden, die auf der Bestimmung des nach der Reduction vorhandenen Chlorid-Chlors beruhen, gehört die von Pattinson¹⁾ angegebene zur Analyse von Chlorkalk. Derselbe reduziert das Hypochlorit und Chlorat durch schweflige Säure und bestimmt nun nach Entfernung des Überschusses des Reductionsmittels das gesammte als Chlorid vorhandene Chlor und subtrahiert hiervon die Summe des bekannten Hypochlorit- und Chlorid-Chlors. Ganz auf demselben Prinzip beruht das Verfahren von L. M. Norton²⁾ zur Analyse von elektrolysierten Chloridlösungen. Bei der Analyse zersetzer Chlorkalke zerstört Opl³⁾ durch Kochen mit Ammoniak das Hypochlorit, bestimmt dann durch Titration mit Silberlösung alles Chlor mit Ausnahme desjenigen der Chlorsäure und ermittelt nach dem Glühen der Substanz das gesammte Chlor

¹⁾ Das hier beschriebene stabile Pyknometer ist in sauberster Ausführung und in bester Justierung mit jedem gewünschten Inhalt von obengenannter Firma zu beziehen, welche den Apparat unter Gebrauchsmusterschutz stellen wird.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1888, 188.

³⁾ D. Zts. 1893, 28.

⁴⁾ Dingler, (1875) 215, 239.

⁴⁾ Zts. anorg. Ch. 13, 385.

des Chlorkalks. Bhaduri⁴⁾ reduziert durch ein Kupfer-Zink-Paar und bestimmt das gebildete Chlorid gewichtsanalytisch oder volumetrisch, während Rasennack⁵⁾ diese Reduction mittels Zink vornimmt.

Die Bestimmung des Überschusses des Reductionsmittels erfolgt bei einem ebenfalls von Bhaduri (a. a. O.) angegebenen Vorschlag, nach welchem die Reduction mit Stannochlorid in salzsaurer Lösung erfolgt und der Überschuss desselben mit Permanganat bestimmt wird. Nach Lunge⁶⁾ wird das Chlorat bestimmt, indem man durch Kochen mit Eisenvitriol unter Zusatz von Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Chamäleon die Summe von bleichendem Chlor und Chlorat-Chlor ermittelt und hiervon die Menge des bleichenden Chlors subtrahiert, welch' letzteres chlorometrisch oder, wie dies Oettel angibt, jodometrisch bestimmt wird. Nach Foerster und Jorre⁷⁾ ist dieses Verfahren bei Gegenwart von wenig Hypochlorit ein recht genaues. Im Falle aber grösse Mengen des letzteren vorhanden waren, fanden sie ähnliche Schwierigkeiten, wie sie schon Wohlwill⁸⁾ erörtert hatte und welche darin bestehen, dass beim Mischen der hypochlorithaltigen Lösung mit saurer Eisenlösung stets wahrnehmbare Mengen unterchloriger Säure bez. Chlor entweichen ganz abgesehen von der Unannehmlichkeit des Arbeitens mit reiner Eisenvitriollösung. Bhaduri (a. a. O.) nimmt daher die Reduction mit Eisenoxydulsalz in alkalischer Lösung vor, welche Art der Reduction aber nach Wohlwill (a. a. O.) den Übelstand hat, dass das durch Oxydation entstandene Ferrihydroxyd in schwer löslicher Form auftritt, dasselbe durch lang andauerndes Kochen mit Salzsäure zwar in Lösung gebracht wird, die Lösung aber colloidal ist, beim Erkalten wieder einen Niederschlag absetzt und von so ungünstiger Farbe ist, dass das Titriren unmöglich ist. Auf dieses Verhalten des hier gebildeten Ferrihydroxydes weist auch schon Mendelejeff hin⁹⁾. Wohlwill schlägt daher vor, vor der Reduction mit Eisenvitriollösung das Hypochlorit zu zerstören, indem man dasselbe in einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten engen Glaszyylinder giesst und das entstehende Chlor durch einen kräftigen Luftstrom verjagt. Zur quantitativen Bestimmung eines Gemenges von Chlorid, Hypochlorit und Chlorat titriert A. Carnot¹⁰⁾

⁵⁾ Dammer's Lex. d. Verfälschg. S. 423.

⁶⁾ Handb. d. Sodaind., 2. Aufl. 3. Bd., S. 385.

⁷⁾ J. f. prakt. Ch. 1899, 58.

⁸⁾ Z. f. Elektrochemie 5, 63.

⁹⁾ Grundlagen der Chemie, S. 1018.

¹⁰⁾ Z. anorg. Chemie B. 15, 371.