

Trockenprocess des Leinöls, noch schwebt. Ich behalte mir vor, auf dieses Thema später zurückzukommen.

### Zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mit Eisen. Von Herm. Thiele und Hans Deckert.

Obwohl schon seit lange bekannt ist, dass die Titerstellung der Permanganatlösungen mit Eisen deswegen an Ungenauigkeit leidet, weil der Eisenwerth des angewandten Metalls mehr oder minder unsicher ist, so blieb doch noch vielfach wegen der grossen Bequemlichkeit das Eisen für diesen Zweck in Gebrauch. Treadwell<sup>1)</sup> hat seiner Zeit festgestellt, dass der Eisenwerth bis zu 100,38 Proc. steigen könnte, so dass mit der Annahme von 99,8 Proc. ein Fehler von fast 0,6 Proc. verknüpft wäre<sup>2)</sup>. Dies Resultat wird den Leser geneigt machen, anzunehmen, dass es sich in dem betreffenden Falle um ein aussergewöhnlich stark verunreinigtes Eisen gehandelt habe, dass man aber bei Benutzung der im Handel allem Anschein nach speciell für solche Zwecke unter dem Namen „Chem. reines Eisen etc.“ erhältlichen Eisensorten derartige Fehler nicht begehen könne. Nachstehende Erörterungen nun sollen erweisen, dass dieser letztere Schluss unzutreffend ist.

Es wurden untersucht:

Zum Vergleich: „Oxalsäure Kahlbaum“. Dieselbe wurde frisch umkristallisiert und so lange zwischen Filtrirpapier in einer Witt'schen Presse abgepresst, bis gerade an der trocknen Glaswand der Aufbewahrungsflasche nichts mehr hängen blieb. (Bezeichnung: Oxalsäure I.)

„Oxalsäure“ von Merck; ebenso behandelt, aber bereits vor ca. 5 Jahren hergestellt und seit dieser Zeit in einem gewöhnlichen Stöpselglase aufbewahrt. (Bezeichnung: Oxalsäure II.)

Eisen I, Stahldraht, sogen. Claviersaitendraht von 0,4 mm Durchmesser.

Eisen II bis Eisen IIIa, vergl. Tabelle.

Eisen IV, sogen. Blumendraht von 0,26 mm Durchmesser.

Reducirtes Eisen. Eisen II wurde gelöst, nach den üblichen Methoden von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und von Mangan getrennt, nochmals mit Am-

moniak gefällt, geglüht, zuerst im Rosetiegel und dann im schwerschmelzbaren Rohr (Porzellanschiffchen) bei der höchsten zulässigen Temperatur reducirt. Der verwendete Wasserstoff wurde aus platinirtem „Zincum metallic. absolut chemisch rein“ und reiner Schwefelsäure entwickelt, mit verdünnter Silbernitratlösung gewaschen und durch conc. Schwefelsäure getrocknet.

Die verschiedenen Eisensorten, mit Ausnahme von Eisen IIIa, wurden in Kölbchen mit Bunsenventil gelöst. Bei IIIa wurde die Lösung in einem mit einem doppelt gebogenen Glasrohr, dessen freies Ende in eine Bicarbonatlösung tauchte, versehenen Kölbchen vorgenommen und entsprechend der in Kühling's Lehrbuch der Maassanalyse gegebenen Vorschrift nur schwach, d. h. nicht bis zum Sieden erhitzt. Es wurde zu allen Versuchen dieselbe Schwefelsäure und auch in gleichen Mengen benutzt. Die Versuche wurden in zwei 4 Wochen auseinander liegenden Versuchsreihen (in der Tab. bez. I u. II) ausgeführt. Der Titer der Permanganatlösung, die vor dem Gebrauche nach achtätigem Stehen im Dunkeln durch Asbest filtrirt worden war, hatte sich in diesen 4 Wochen um 0,0009 seines Werthes geändert.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

100 ccm Kaliumpermanganatlösung entsprechen Grammen:

Versuchsreihe	Temperatur °C.	Oxalsäure I	berechnet als Eisen: 63,024:56,0	reducirt auf 20,0 °C.	Mittel-werthe	Versuchsreihe I reducirt auf Versuchsreihe II
I	23,3	1,1110	0,9872	0,9879		
	23,4	1,1109	0,9871	0,9879		
	23,5	1,1107	0,9869	0,9877		
	23,2	1,1107	0,9869	0,9876	0,9877	0,9868
	24,0	1,1105	0,9867	0,9876		
	23,8	1,1105	0,9867	0,9876		
	23,8	1,1104	0,9866	0,9875		
II	19,7	1,1110	0,9872	0,9871		
	19,7	1,1109	0,9871	0,9870	0,9870	0,9870
	20,5	1,1107	0,9869	0,9870		
	20,6	1,1107	0,9869	0,9870		
		Oxalsäure II				
	19,7	1,1096	0,9859	0,9858	0,9856	0,9856
	19,8	1,1090	0,9854	0,9854		
I		Eisen I				
	22,8	0,9934		0,9940		
	22,9	0,9935		0,9941		
	23,4	0,9933		0,9941		
	23,5	0,9931		0,9939	0,9941	0,9932
	23,4	0,9933		0,9941		
	23,5	0,9933		0,9941		
II	23,3	0,9935		0,9942		
	19,7	0,9929		0,9928		
	20,7	0,9929		0,9930	0,9929	0,9929
	20,7	0,9929		0,9930		

<sup>1)</sup> Nach Lunge-Böckmann's Techn. Untersuchungsmethoden I, 101: „Chem. Unters. d. Heilquellen von Passugg, Zürich 1898“.

<sup>2)</sup> Dies Resultat ist, wie wir nach Fertigstellung dieser Arbeit aus einem Referat dieser Zeitschr. (Jahrg. 1901, S. 1030) ersahen, auch durch die Untersuchungen von Wagner und Friedrich bestätigt worden.

Versuchsreihe	Temperatur °C.	Oxalsäure I	berechnet als Eisen: 63,024156,0	reduziert auf 20,0°C.	Mittelwerthe	Versuchsreihe I reduziert auf Versuchsreihe II
I	23,3	Eisen II		0,9848		
	23,4	0,9839		0,9847		
	23,4	0,9841		0,9849	0,9849	0,9840
	23,7	0,9843		0,9851		
	23,8	0,9843		0,9852		
II	19,7	0,9841		0,9840	0,9840	0,9840
	20,6	0,9839		0,9840		
I		Eisen III				
	23,9	0,9816		0,9825		
	23,7	0,9819		0,9827		
	23,9	0,9816		0,9825	0,9826	0,9817
	23,2	0,9818		0,9825		
II	19,7	0,9818		0,9817		
	20,6	0,9814		0,9815	0,9816	0,9816
II		Eisen IIIa				
	17,0	0,9804		0,9810	0,9807	0,9807
II		Eisen IV				
	20,6	0,9861		0,9862	0,9863	0,9863
II		Reducirtes Eisen				
	21,0	0,9871		0,9873		
	21,1	0,9870		0,9872	0,9872	0,9872
	21,0	0,9869		0,9871		
	21,0	0,9868		0,9870		

Eisen I: Claviersaitendraht.

Eisen II: Ferrum metallic. foliat.

Eisen III: Ferrum metallic. in lamin. pro analysi.

Eisen IIIa: Eisen III nach der in Kühling's Maassanalyse angegebenen Methode behandelt.

Eisen IV: Blumendraht.

Aus obiger Tabelle ergeben sich folgende Eisenwerthe:

	Ver-suchs-reihe	Oxalsäure I = 100 Proc.	Reducirtes Eisen = 100 Proc.
Oxalsäure I . . .	I	100,02	100,04
Oxalsäure I . . .	II	100,00	100,02
Oxalsäure II . . .	II	100,14	100,16
Eisen I . . . .	I	99,38	99,40
Eisen I . . . .	II	99,41	99,43
Eisen II . . . .	I	100,31	100,33
Eisen II . . . .	II	100,31	100,33
Eisen III . . . .	I	100,54	100,56
Eisen III . . . .	II	100,55	100,57
Eisen IIIa . . . .	II	100,64	100,66
Eisen IV . . . .	II	100,07	100,09
Reducirtes Eisen . .	II	99,98	100,00

Es ergiebt sich hieraus, dass die Fehler bei den unter den oben erwähnten Bezeichnungen in den Handel gebrachten Eisensorten manchmal noch grösser sind als bei Blumendraht oder Claviersaitendraht. Niemals man das Eisen zu 99,6 Proc. an, so können Fehler

bis zu fast 1 Proc., nimmt man es zu 99,8 Proc. an, Fehler bis zu fast 0,8 Proc. begangen werden. Erhitzt man nicht bis zum Sieden (Methode IIIa), so werden die maximalen Fehler noch etwa um 0,1 Proc. erhöht.

Recht gute und für praktische Zwecke vollkommen genügende Übereinstimmung gaben die Oxalsäuretitrationen, obwohl die Präparate aus verschiedenen Ausgangsmaterialien zu verschiedenen Zeiten und durch verschiedene Personen hergestellt wurden.

Dresden, Chem. Laborat. Dr. H. Thiele.

### Zur Fabrikation der Thonerde.

Von Dr. K. J. Bayer.

(Erwiederung auf den unter gleichem Titel in No. 34 und 35 dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz von J. Brönn.)

Seit der Aufnahme meiner Verfahren für die Thonerdeerzeugung (D.R.P. No. 43977 vom 17. Juli 1887 sowie No. 65 604 als Zusatz) in der Grossindustrie habe ich es bisher nicht für nöthig gefunden, in Bezug auf dieselben in irgend einer Weise öffentlich hervorzu treten. Die Fabriken, welche mein Verfahren aufgenommen haben, arbeiten daran zumeist in recht bedeutendem Maassstabe und sind zufrieden damit, da sie ihre Rechnung dabei finden. Einige Publicationen in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ veranlassen mich jedoch, hier einige Worte an die Öffentlichkeit zu richten.

Was zunächst den Bericht des Herrn Prof. F. Haber im Heft No. 9 vom 26. Februar 1901 anbelangt, so handelt es sich um einen kurzen Auszug aus dem englischen Journal „Commerce“, wie dort angegeben. Dieser Auszug entspricht wohl im Grossen und Ganzen den That sachen, ich möchte nur noch hinzufügen, dass mein Verfahren der Thonerde gewinnung aus Bauxit nach dem spontanen Process ausser in Russland und England auch in sehr grossem Maassstabe in Frankreich und Amerika und im kleinen versuchsweise in meiner eigenen Fabrik in Rietzendorf (Steiermark) durchgeführt wird. In Deutschland hat eine süddeutsche Fabrik meine Patente übernommen, sich aber beharrlich geweigert, meine Mitwirkung bei der Einrichtung und Inbetriebsetzung zu beanspruchen, wodurch sie nicht in der Lage war, die zu erwartenden Resultate zu erreichen, die alle andern nach meinem Patente eingerichteten Fabriken erzielen. — Im Heft No. 34 derselben Zeitschrift vom 20. Aug. 1901 ist neuerdings ein Aufsatz von Herrn J. Brönn „Die Fabrikation der Thonerde und der schwefelsauren Thonerde“ erschienen, der geeignet ist, einen falschen Begriff von meinem Verfahren zu verbreiten. Die vorangehende kurze Beschreibung schliesst sich im grossen Ganzen an die Beschreibung an, die Prof. Haber aus dem „Commerce“ gegeben hat; ich muss hier nur bemerken, dass ein Überdruck von 3—4 Atm. zur Aufschliessung des Bauxits im Autoclaven vollständig genügt; wesentlicher jedoch als der Druck ist die entsprechende Temperatur.