

Aus den gefundenen Zahlen geht nun mit Sicherheit Folgendes hervor:

1. Die oxydirten Fettsäuren sind nicht, wie Jean annimmt, vollkommen aussalzbar, sondern nur zu einem geringen Theil.

2. Auch ein Theil der unoxydirten Fettsäuren, oder zum Mindesten petrolätherlösliche Derivate derselben, bleiben beim Aussalzen in Lösung. Was Jean als „Degrasin“ bestimmt, ist also theilweise in Petroläther löslich.

3. Das Verhältniss der aussalzbaren zu den nicht aussalzbaren Oxy-säuren ist je nach den Umständen verschieden. Durchaus verkehrt wäre es, aus diesem Verhältniss einen Schluss auf die Gewinnungsweise des Degras ziehen zu wollen.

Was den Stickstoffgehalt des „Degrasins“ betrifft, so waren die aus dem obigen oxydirten Thran abgeschiedenen Oxy-säuren, wie dies in der Natur der Sache liegt, vollkommen stickstofffrei. Wenn Bögh in dem aus Weissgerberdegras abgeschiedenen „Degrasin“ Stickstoff fand, so ist dies, wie ich zum Theil schon früher⁹⁾ ausgeführt habe, folgendermaassen zu erklären. Der Weissgerberdegras enthält von seiner Darstellung her Hautfasern, Leim und andere stickstoffhaltige Substanzen. Durch die Einwirkung alkoholischer Natronlauge, wie sie bei der Verseifung stattfindet, gehen diese Substanzen sämtlich in wasserlösliches Glutinspeptonnatrium, beim nachherigen Ansäuern in salzsaures Glutinspepton über. Auch letzteres ist in Wasser löslich, es haftet aber den ausgeschiedenen Oxy-säuren hartnäckig an, daher der geringe Stickstoffgehalt. Um dieselben frei von Stickstoff zu erhalten, ist es nöthig, den Weissgerberdegras vor der Verseifung einer Reinigung mit Äther oder Petroläther zu unterwerfen, in welchen die stickstoffhaltigen Verunreinigungen unlöslich sind.

Durch Vorstehendes soll keineswegs behauptet werden, dass mit einem künstlich oxydirten Thran dasselbe zu erreichen sei, wie mit einem auf dem Wege des Sämisch-processes erzeugten Degras. Im Gegentheil, der letztere hat entschieden Vorzüge, welche aber auf einem anderen Gebiet liegen.

⁹⁾ Chem.-Zeitg. 1895, 1002.

Vereinfachtes Verfahren zur schnellen Bestimmung des Kalis im Kainit und dem 40-proc. Düngesalz.

Von Max Passon.

Die Thatsache, dass Lösungen von Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorbaryum mit Platinchloridlösung und überschüssigem Alkohol versetzt, keine Niederschläge der betreffenden Platindoppelsalze geben, eine Lösung von Chlorkalium dagegen mit Platinchlorid und überschüssigem Alkohol sofort eine Fällung von Kaliumplatinchlorid ergibt, brachte mich auf die Idee, auf Grund dieses Unterschiedes, nach einer bequemen Methode zur Bestimmung des Kalis in den üblichen Düngesalzen zu suchen.

Es wurde zunächst in der Weise gearbeitet, dass die Salze in etwa 300 ccm salzsauren Wassers gelöst wurden, und zwar 10 g in $\frac{1}{2}$ l-Kolben. Im Kochen wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum im Überschuss gefällt, um alle Basen in Chloride überzuführen. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol von 96 Proc. bis zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt; dabei erwärmte sich der Inhalt des Kolbens, zu gleicher Zeit trat Contraction der Flüssigkeitsmenge ein. Der Kolben wurde nochmals auf Zimmertemperatur abgekühlt, dann vollends genau bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, und der Inhalt durch ein Faltenfilter filtrirt. Von dem Filtrat wurden 25 ccm = 0,5 g der ursprünglichen Substanz mit 5 resp. 15 ccm Platinchloridlösung und 125 ccm Alkohol von 96 Proc. versetzt, fünf Minuten im Rührapparat, wie er für Phosphorsäurebestimmungen üblich ist, gerührt und dann durch einen Gooch-Porzellantiegel der Niederschlag abfiltrirt. Es wurde mit 80-proc. Alkohol nachgewaschen und mit Äther abgedeckt. Darauf wurde der Tiegel 2 Stunden bei 100° im Trockenschrank getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Der Niederschlag wurde darauf in heissem Wasser gelöst und der Tiegel gleichfalls mit 80-proc. Alkohol nachgewaschen, mit Äther abgedeckt und abermals getrocknet, und nach dem Erkalten im Exsiccator zurückgewogen. Diese Differenz ergab das Gewicht des Kaliumplatinchlorids.

Zum Vergleich wurde herangezogen die vielfach übliche Methode, die darin besteht, dass man aus der Salzlösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällt und nach Versetzen mit Ammoniak die Erdmetalle mit Ammoncarbonat fällt, hierauf auffüllt, filtrirt, einen aliquoten Theil der Lösung in einer Platinschale zur Trockne dampft, darauf die Ammonsalze verjagt, den Inhalt der Platinschale in heissem Wasser löst, die Lösung

durch ein glattes Filter in eine Porzellanschale filtrirt und nach dem Auswaschen des Filters mit Platinchloridlösung versetzt, wieder zur Trockne eindampft, hierauf die Salzmasse mit 80-proc. Alkohol aufnimmt, schliesslich durch den Gooch-Porzellantiegel filtrirt, den Tiegel nach dem Trocknen wägt, den Niederschlag mit heissem Wasser wieder löst, den Tiegel nochmal trocknet und zurückwägt.

Es wurden nun erhalten:

	nach der alten Methode	nach der neuen Methode
Kainit I Kali: 11,50 Proc.		11,87 Proc.
- II - 12,75 -		13,08 -
- III - 10,55 -		10,89 -
Kalisalz - 40,48 -		40,69 -

Es wurden somit auf diese Weise nach der neuen Methode Resultate erhalten, die durchwegs zu hoch ausfielen, und kam mir hierbei der Gedanke, dass vielleicht durch eine Änderung des Verhältnisses Salzlösung: Alkohol zu Gunsten des letzteren besser übereinstimmende Resultate erhalten werden könnten.

Bemerken möchte ich hier gleich noch, dass, wenn man nach der neuen Methode Platinchlorid zu einer Lösung von Kainit zusetzt, zunächst gar keine oder doch nur eine schwache langsam sich bildende Trübung entsteht, und dass erst auf Alkoholzusatz das Doppelsalz sofort fällt, während, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von 40-proc. Salz zusetzt, sofort eine starke Trübung entsteht. Es ist dies ein wünschenswerthes Erkennungszeichen, ob man einen Kainit oder ein Kalisalz in Arbeit hat, wenn sonst die äusseren Merkmale Zweifel emporkommen lassen. Entsteht auf Zusatz von wenigen Tropfen Platinchlorid zu den 25 ccm der Salzlösung sofort eine starke Trübung, so setze man gleich 15 ccm Platinchlorid zu.

Um nun nach den Fehlerquellen der Methode zu forschen, wurde folgende Arbeit ausgeführt.

Es wurden 10 g Ätzkali pro Analyse in 1000 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung soll der Kürze halber Lösung A genannt werden.

Von dieser Lösung wurden 25 ccm mit 20 ccm titrirter Schwefelsäure versetzt und zur Verjagung etwaiger Kohlensäure aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde 1 Tropfen Phenolphthaleïn zugesetzt und mit Natronlauge zurücktitrirt.

Nach dieser Analyse enthielten 25 ccm der Lösung A:

0,15896 g K_2O .

Von der Lösung A wurden nun 100 ccm in einen 250 ccm-Kolben hineinpipettirt,

etwas neutrales Lackmuspapier hineingeworfen, mit Salzsäure übersättigt und mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung B wurden 25 ccm mit Platinchloridlösung im Überschuss (5 ccm 1:10) versetzt. Dazu wurden 125 ccm Alkohol zugesetzt, fünf Minuten in der Rührmaschine ausgerührt und dann durch den Gooch-Porzellantiegel wie oben filtrirt.

Nach dieser Analyse enthielten 25 ccm der Lösung A:

0,15614 g K_2O .

Von der Lösung B wurden gleichfalls 25 ccm mit Platinchloridlösung eingedampft, dasselbe mit 80-proc. Alkohol aufgenommen und in den Gooch-Tiegel gebracht.

Nach dieser Analyse enthielten 25 ccm der Lösung A:

0,15657 g K_2O .

Damit war der Beweis erbracht, dass nach der neuen Methode das Kali mit Platinchlorid und Alkohol quantitativ fällbar ist. Die Übereinstimmung zwischen beiden gewichtsanalytischen Verfahren ist vollkommen zufriedenstellend. Die Abweichung beider Werthe von dem der Titration ist wohl so zu erklären, dass das Ätzkali pro Analyse doch wohl noch geringe Menge von Natron enthalten hat, daher titrimetrisch das höhere Resultat.

Von der Lösung A wurden nun weiter 2mal je 200 ccm in zwei 500 ccm-Kolben hineinpipettirt; die Lösungen wurden nach Einwurf von einem Stückchen neutralen Lackmuspapiers als Indicator mit Schwefelsäure angesäuert und etwas Salzsäure hinzugesetzt. Ausserdem wurden die beiden Lösungen in gleicher Weise versetzt mit 3 g Chlornatrium, 3 g Chlormagnesium und einer Prise Chlorcalcium, um etwa die Verhältnisse herzustellen, wie sie eine Kainitlösung darstellt. Dann wurde die Schwefelsäure im Kochen mit einem Überschuss von Chlorbaryum gefällt, so dass die Lösung auch noch Chlorbaryum enthielt. Nun wurde die eine Lösung nach der neuen, die zweite nach der alten Methode untersucht.

Nach dieser Analyse und der neuen Methode enthielten 25 ccm der nunmehr so verunreinigten Lösung A:

0,1572 g K_2O .

Damit war der Beweis erbracht, dass, wenn man die Verhältnisse, wie eben angegeben, festhält, diese Verunreinigung eine Gefährdung des Analysenresultats nicht herbeiführt.

Nach der alten Methode enthielten 25 ccm der verunreinigten Lösung A:

0,15609 g K_2O .

Beide Methoden stimmen also wünschenswerth überein, und erklärt sich die geringe Differenz aus der Anwendung von verschiedenen Maassgefässen und aus den unvermeidlichen Arbeitsfehlern.

Es wurden nunmehr weiter Handelssalze der Untersuchung unterworfen unter Einhaltung folgender Verhältnisse:

10 g der Salze wurden in 200 ccm salzsaurem Wasser (5 ccm Salzsäure wurden in einen 200 ccm-Kolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt) unter Kochen gelöst; im Kochen wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum im Überschuss ausgefällt. Hierauf wurde nach dem Erkalten Alkohol von 96 Proc. zugesetzt, bis nahe an die Marke, umgeschüttelt, nochmals abgekühlt, und dann bis zur Marke mit Alkohol nachgefüllt. Nach dem Mischen durch Umschütteln wurde durch ein Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat wurden 25 ccm in ein Becherglas gebracht, mit Platinchloridlösung und 125 ccm Alkohol von 96 Proc. versetzt, ausgerührt und, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet.

Es wurden festgestellt:

	nach der alten Methode	nach der neuen Methode
im obigen Kainit I	11,50 Proc.	11,53 Proc.
- - - Kalisalz	40,48 -	40,58 -
in einem anderen Kainit	11,95 -	11,92 -

Diese Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung und möchte ich die Methode den Interessentenkreisen zur weiteren Prüfung empfehlen, wie ich selbst gelegentlich die Arbeit fortsetzen werde. Wie weit sich nach dieser Methode, die fast so bequem ist, wie die Citratmethode bei der Bestimmung der Phosphorsäure, auch andere kalihaltige Materialien untersuchen lassen, lasse ich dahingestellt sein. Ob dieselbe aber auch auf Ernteproducte anwendbar ist, diese Untersuchung möchte ich mir vorbehalten; desgleichen ob nicht die Perchloratmethode auf diesem Wege gleichfalls bequemer zu gestalten ist.

Das möchte ich noch bemerken, dass ich viel Werth darauf lege, dass das Verhältniss Salzlösung: Alkohol gewahrt bleibe, da sonst wohl leicht andere Resultate gewonnen werden.

Die Volumetrie des Eisens mit Natriumthiosulfat und eine Modification der Methode.

Von A. E. Haswell.

Ein abfälliges Urtheil in der sehr interessanten Abhandlung „Studien über die maassanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduction von Eisenver-

bindungen“ von Dr. Wilhelm Gintl in dieser Zeitschrift 1902, 400 über meine Modification der Oudemann'schen Titrirung des Eisens (Repert. der analyt. Chemie I, 179, 1881) bestimmte mich, diese Methode neuerdings einer genauen Prüfung, insbesondere in Bezug auf deren Genauigkeit bei sehr verdünnten Lösungen, zu unterziehen.

Da die Methode im Jahre 1881 veröffentlicht wurde und das Repert. der analyt. Chemie nicht jedermann zugänglich sein dürfte, sei die Methode hier nochmals ganz kurz beschrieben. Durch die vermittelnde Wirkung von Kupferoxydsalzen wird die mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuerte, mit salicylsaurem Natron als Indicator violett gefärbte Eisenoxydsalzlösung mit unterschweifsaurem Natrium in der Kälte zu Eisenoxydul reducirt. Das Ende der Reaction wird an dem Umschlag der allmählig verblassenden violetten Farbe in farblos erkannt. Der kleine Überschuss an Thiosulfat wird durch Zurücktitriren mit einer auf die Thiosulfatlösung genau eingestellte Kaliumbichromatlösung bis zum Eintritt einer ganz schwachen Violettfärbung bestimmt und in Abzug gebracht. Dies ist nur bei sehr genauen Bestimmungen erforderlich und werden hierzu nur einige Zehntel Kubikcentimeter Bichromat gebraucht.

Die Titrirungen wurden in folgenden Lösungen vorgenommen, deren Gehalt an Eisen in 50 ccm gewichtsanalytisch bestimmt wurde.

Lösung A von Eisenoxydsulfat — Fe in	
50 ccm =	0,03749
Lösung B von Eisenammonsulfat — Fe in	
50 ccm =	0,05184
Lösung C eines eisenhaltigen Gesteins —	
Fe in 50 ccm =	0,010179

Die zu den einzelnen Titrirungen verwendeten Volumina wurden mit mehreren Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure in willkürlicher Zahl angesäuert, mit einigen Tropfen eisenfreier Kupfersulfat- oder Kupferchloridlösung versetzt und nach Zusatz einer ca. 10-procentigen Lösung von salicylsaurem Natrium bis zum höchsten erreichbaren Grade der Violettfärbung mit der Thiosulfatlösung auf farblos titrirt; nachträglich genügte ein Zusatz von mehreren Tropfen der Bichromatlösung, um schwache Violettfärbung hervorzurufen.

Von der Thiosulfatlösung, die jodometrisch nach Volhard mit Bichromat eingestellt wurde, entspricht:

1 ccm 0,002225 g Fe und 10 ccm Bichromat sind gleich 256 ccm Thiosulfatlösung.