

Fraglich bleibt ferner, ob hier der Zusatz von Salpetersäure zu der Lösung des geglühten Salpeters (Absatz III) wird beibehalten werden können, oder durch eine andere Säure, Essigsäure, Kohlensäure, wird ersetzt werden müssen; denn Salpetersäure könnte von der Abnutzung des Tiegels herührendes Eisen lösen, wodurch die Bestimmung des Silberchlorides = E fehlerhaft werden würde.

Die Einfachheit dieses letzteren Verfahrens, das ich als „Chloridmethode“ bezeichnen möchte, gegenüber dem ersteren, das ich „Carbonatmethode“ benennen möchte, wird jedem, der beide Methoden einmal durcharbeitet, sicherlich derartig in die Augen springen, daß er sich für die Chloridmethode entscheiden wird. Die Behandlung mit Salzsäure gestaltet sich viel einfacher, als die mit Oxalsäure; die Sättigung der Carbonatlösung mit Kohlensäure fällt bei der Chloridmethode fort; die Chloridmethode erfordert nur die einfachsten Geräte, welche sich in jedem Laboratorium vorfinden, sie erfordert nicht einmal eine Platinschale. Ich bin auf diese sehr einfache Methode nachträglich erst dadurch gekommen, daß der Carbonatmethode sich bei Kalisalpeter die besprochenen Schwierigkeiten in den Weg stellten, und daß die Reduktion des Perchlorates zu Chlorid ebensogut durch einfaches Glühen, ohne jeden Zusatz, als durch Glühen mit den bekannten Zusätzen gelingt. Letzteres macht die Methode überhaupt möglich.

Die beiden Methoden sind nun aber, wie sich noch herausgestellt hat, bezüglich der Bestimmung des Nitrats keineswegs gleichwertig. Ich erhielt an einem quantitativen Gemisch garantiert reiner Kalisalze für Chlorid, Chlorat und Perchlorat nach beiden Methoden untereinander und mit den zu erwartenden Resultaten gut stimmende Zahlen, aber für Nitrat Zahlen, die zwar bei jeder der beiden Methoden unter sich gut stimmten, aber bei der Carbonatmethode erheblich niedriger, bei der Chloridmethode erheblich höher ausfielen, als zu erwarten war. Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung habe ich nur teilweise auffinden können. Sie kann nach meinem Dafürhalten kaum in etwas anderem liegen, als in schwer zugänglichen Verunreinigungen der angewendeten Kalisalze. Tonerde, die hier in Betracht kommen muß, war zwar anwesend, aber nicht in so großer Menge, daß sie allein den Fehler hätte verursachen können.

Die Frage, welche störenden Nebenumstände, Fehlerquellen usw. hier zur Geltung kommen können, welche von den beiden Methoden danach in den einzelnen bestimmten Fällen vorzuziehen sein würde, muß eben weiteren Erfahrungen überlassen bleiben.

## Zur Trennung von Wolfram und Zinn.

Von Ed. DONATH-Brünn.

(Eingeg. d. 17./2. 1906.)

In dieser Z. 19, 140 (1906) beschreibt H. Angenot - Antwerpen gelegentlich der Besprechung der Analyse eines Wolfram-Zinnminerals ein

Verfahren zur Bestimmung des Zinns neben Wolfram, welches letztere er selbst in der von H. Bornträger beschriebenen Weise (Fresenius, Z. anal. Chem. 1900, 361) zur Abscheidung bringt. Angenot scheint jedenfalls nicht in Kenntnis einer Methode zur Trennung des Zinnoxyds von Wolframsäure zu sein, welche ich gemeinschaftlich mit Franz Müllner (Wiener Monatshefte 8, 647 [1887]) publiziert habe, obgleich Dr. J. Preussner (Fresenius, Z. anal. Chem. 1889, 174) bereits mitteilt, daß er unsere Methode bei Wolfram-Zinnlegierungen verschiedener Art anwendbar gefunden hat, und außerdem unsere Methode in dem bekannten Buche A. Classens: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I. Bd., S. 225, ausführlich beschrieben erscheint. Ich würde trotzdem auf diesen Gegenstand nicht zurückkommen, wenn nicht die von Angenot angewendete Methode der unserigen sehr ähnlich, nur, wie ich glaube, etwas umständlicher ist. Angenot behandelt das aus alkalischer Lösung mit konz. Salzsäure gefällte Gemisch von Wolframsäure (die in einem anderen Teil dieser Lösung separat bestimmt wird) und Zinnsäure mit Zink auf nassem Wege, wodurch die Wolframsäure nur zu einem intermedären blauen Wolframoxyd reduziert wird und sich zum Teil löst, das Zinn aus dem Zinnoxyd aber zuerst als metallisches Zinn ausgeschieden und schließlich zu Zinncchlorür gelöst wird. Man filtriert die Zinnlösung von dem zum größeren Teile ungelöst bleibenden blauen Wolframoxyd ab, wobei man jedoch das auf dem Filter zurückbleibende blaue Wolframoxyd mit warmem Ammoniak zu behandeln hat, um sich zu überzeugen, daß kein metallisches Zinn noch im Rückstande geblieben ist, und fällt das Zinn dann mit Schwefelwasserstoff.

Nach unserem Verfahren wird jedoch das Gemisch von Zinnoxyd und Wolframsäure gleich mit Zinkpulver oder Zinkfeile im bedeckten Porzellantiegel ungefähr eine Viertelstunde lang gebrannt, der schwammige Inhalt nach dem Abkühlen in einem Becherglas mit mäßig verd. Salzsäure (1 : 2) erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten und demnach alles Zinn gelöst ist. Die Flüssigkeit wird nun etwas abkühlen gelassen, und vorsichtig eine entsprechende Menge gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen, bis das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure oxydiert ist, und die Flüssigkeit absolut nicht mehr blau gefärbt erscheint. Die nun mit dem mindestens anderthalbfachen Volumen Wasser verd. Flüssigkeit wird 24 Stunden stehen gelassen, die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltriert, zuerst mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser, und schließlich mit einer verdünnten heißen Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen, da beim Waschen mit Wasser allein stets trübe Filtrate erhalten werden. Schließlich wird der getrocknete Niederschlag gebrannt und die Wolframsäure gewogen. Im Filtrat, das frei von Wolfram ist, wird das Zinn ebenfalls als Sulfid durch  $H_2S$  in der Kälte gefällt.

Da man Wolframsäure und Zinnsäure in der Regel gemeinschaftlich abgeschieden erhalten kann, (siehe auch Preussner a. a. O.), so kann man sich damit begnügen, nur die Wolframsäure auf die vorher angegebene Art zu bestimmen und das Zinn-

oxyd aus der Gewichtsdifferenz zu rechnen. In diesem Falle ist das beschriebene Verfahren noch viel kürzer als das von Angenot angegebene.

## Zur Untersuchung von Formaldehydpastillen.

Von Dr. ERNST RÜST, St. Gallen, Schweiz.

(Eingeg. d. 10.2. 1906.)

Das Trioxymethylen oder der „feste Formaldehyd“ wird in der Desinfektionspraxis in immer steigendem Maße verwendet. Es empfiehlt sich deswegen, die verschiedenen im Handel befindlichen Produkte auf ihre Eignung zu genanntem Zwecke näher zu untersuchen. Bei der Wertbestimmung von Formaldehydpastillen kommt nicht allein der Gehalt an Formaldehyd in Betracht, sondern namentlich auch die Kohleabscheidung, die beim Verflüchtigen in der Wärme stattfindet. Manche Sorten Pastillen geben einen starken kohligen Rückstand, der am Boden des Verdampfungsgefäßes eine schlecht leitende Schicht bildet und verhindert, daß die Pastillen in der berechneten Zeit und mit der berechneten Menge Brennmaterial vollständig verdampfen, abgesehen davon, daß durch die zurückgebliebenen Produkte der Apparat stark verunreinigt wird. Für die praktische Untersuchung der Pastillen empfiehlt es sich, nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen folgende Werte zu bestimmen:

1. Gewicht der Pastillen. Eine größere Anzahl Pastillen wird gewogen und der Mittelwert berechnet. Die Pastillen sollen möglichst genau 1 g wiegen. Da sie beim praktischen Gebrauche abgezählt werden, so wird bei leichteren Pastillen zu wenig Formaldehyd entwickelt, während bei schwereren Tabletten ein unnützer Mehrverbrauch des nicht eben billigen Materials stattfindet.

2. Löslichkeit in heißem Wasser. Zu einer fein gepulverten Pastille wird ca. 100 ccm Wasser gegeben, dann wird die Lösung zum Kochen erhitzt und einige Zeit im Sieden erhalten. Gute Pastillen hinterlassen keinen Rückstand oder nur wenige weiße Flocken.

3. Reaktion der wässerigen Lösung. Die erhaltene Lösung wird mit einem Tropfen einer Phenolphthaleinlösung versetzt; falls sie sich dabei nicht röte, gibt man einen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali zu. Tritt jetzt Rotfärbung auf, so sind die Pastillen neutral. Technisch reines Trioxymethylen reagiert neutral. Bei Anwesenheit von Alkali oder Säure müssen diese zur folgenden Formaldehydbestimmung titrimetrisch bestimmt werden.

4. Formaldehyd. Diese Bestimmung wird am besten nach der von Blank und Finckenbeiner angegebenen und vom Verf. modifizierten Methode ausgeführt<sup>1)</sup>). Ein gutes Produkt zeigt 95%—97% Formaldehyd; es gibt aber im Handel solche mit nur 85% Gehalt.

<sup>1)</sup> Diese Z. 19, 138 (1906).

5. Kohlinger Rückstand. In einer kleinen Platinschale werden 10 gewogene Pastillen mit dem Brenner so weit erhitzt, daß sie zu brennen anfangen. Dann läßt man sie ohne weitere Wärmezufuhr ruhig von selbst abbrennen. Der Rückstand wird gewogen. Brauchbare Pastillen sollen bei dieser Methode nicht viel über 0,1% Rückstand hinterlassen; solche mit 0,5% sind ganz unbrauchbar. Beim Verdampfen der Tabletten im Desinfektionsapparat findet allerdings keine Verbrennung statt; es hat sich aber gezeigt, daß mit dieser Schnellmethode Werte erhalten werden, die mit den in der Praxis auftretenden Rückständen parallel gehen.

6. Aschengehalt. Die unter 5. erhaltene Kohle wird verascht. Die Asche soll nicht mehr als 0,05—0,08% betragen. Die Reaktion sei neutral oder ganz schwach alkalisch.

Es ist auch empfehlenswert, auf die bei der Behandlung unter 5. auftretenden Verbrennungsgase zu achten. Bei der Untersuchung einer Anzahl Pastillensorten ist uns ein Produkt begegnet, das beim Verbrennen stark saure und nach Chlorirrende Gase, die Jodkaliumstärkepapier bläutzen, entwickelte. Bei der Formaldehydbestimmung trat ein chloroformähnlicher Geruch auf.

Chemisches Laboratorium des Kantons St. Gallen.

## Das Niedenführsche Intensivsystem.

II.

Von Dr. M. NEUMANN-Cronberg i. T.

(Eingeg. d. 30.4. 1903.)

Ich habe Direktor Fritz Lüttys Artikel resp. Vortrag (diese Z. 18, 1253 ff. [1905]) zum Gegenstand einer Kritik gemacht und hätte demnach von ihm, dem angegriffenen Autor, eine Entgegnung erwarten dürfen. Statt seiner antwortet H. H. Niedenführ. Damit ist aber die Frage gerechtfertigt, warum dieser sich von der für alle Wissenschaften üblichen Gepflogenheit emanzipiert, selber die publizistischen Besprechungen seiner Entdeckungen und Erfindungen zu übernehmen, und aus welchen Gründen er sie jemand übertragen hat, der sich in der Hauptsache auf die ihm gemachten Mitteilungen verlassen mußte. Inwiefern ein solches Verfahren geeignet ist, für kommende Fälle als unliebsamer Präzedenzfall zu dienen, überlasse ich der allgemeinen Beurteilung<sup>1)</sup>.

So notwendig es war, diesen Punkt zur Sprache zu bringen, ich habe es ungern getan und würde es nicht getan haben, wenn H. H. Niedenführ in seiner Entgegnung (diese Z. 19, 61 ff. [1906]) mich nicht auf das allerschwerste provoziert, wenn er mir nicht die Vorwürfe der Unsachlichkeit und der persönlichen Animosität gemacht und sich nicht gescheut hätte, sich in eine psychologische Unter-

<sup>1)</sup> Wir mußten Herrn Dr. Neumann das Wort auch zu einigen persönlichen Bemerkungen geben, bitten jedoch die Debatte von nun an im rein sachlichen Fahrwasser zu halten.

Die Redaktion.