

$\text{H}_2\text{O}$  gut aufgerührt und zu dieser Flüssigkeit ca. 100—150 ccm einer genau titrierten Ferricyankaliumlösung (Gehalt 65,9 g  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  auf 1000 ccm) aus einer Bürette zufließen gelassen. Nach Ablauf der ersten lebhaften Reaktion wird langsam und allmählich unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade und dann bis auf Siedehitze erhitzt. Die Kochdauer beträgt ca. 1—2 Min., nach welcher Zeit gewöhnlich keine Sauerstoffgasentwicklung zu bemerken ist. Nach einigem Erkalten wird die fast nie völlig klare Lösung mit ca. 5 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,15<sup>13</sup>) — bis zu deren entschiedenem Vorwalten — hierauf mit einer gesättigten Lösung von 1,3—1,5 g eisenfreiem Zinksulfat<sup>14)</sup> ( $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{aq.}$ ) und schließlich mit 2—3 g Jodkaliumkrystallchen versetzt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag erscheint am Ende, je nach der Provenienz des Bariumsuperoxydes, schwach gelbgrün bis dunkelschmutzigblaugrün gefärbt. Das Ganze wird gut geschüttelt, mit dem Glasstöpsel verschlossen und während ca. 90 Min. bei 40—45° stehen gelassen. Nach und nach kommt die Jodfärbung in der Flüssigkeit deutlicher zum Vorschein. Die Temperatur der Flüssigkeit darf 60° keinesfalls überschritten haben. Man neutralisiert nun entweder den größten Teil der Säure und läßt zu der noch schwach sauren Flüssigkeit, die man mit ca. 20 ccm einer klaren, konz. Stärkelösung versetzte  $1/10\text{-n}$ . Thiosulfatlösung im kräftigen Überschuß zufließen, oder man alkaliert die Flüssigkeit schwach mit Bicarbonat und bedient sich zur Titration einer  $1/10\text{-n}$ . Arsenigsäurelösung gleichfalls im Überschuß<sup>15)</sup>. In beiden Fällen titriert man mit  $1/10\text{-n}$ . Jodlösung zurück.

Durch das Zinksulfat werden sowohl das nach der Gleichung  $2\text{K}_3\text{FeCy}_6 + 2\text{KJ} \rightleftharpoons 2\text{K}_4\text{FeCy}_6 + \text{J}_2$  entstehende Ferrocyanalkalium, als auch das durch die Reaktion des  $\text{BaO}_2$  gebildete Kaliumbariumsalz der

<sup>13)</sup> Der Zusatz von Salzsäure ist, wie Mohr zeigte, nötig, da andernfalls der Niederschlag Ferricyanzink enthält.

Die auch durch die Salzsäure aus dem KJ in Freiheit gesetzte Jodmenge kann nicht vernachlässigt werden. Diese muß jeweilen durch eine gleichzeitige Blindbestimmung unter identischen Bedingungen ermittelt und in Rechnung gezogen werden.

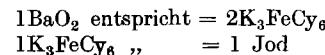
<sup>14)</sup> Die Menge des angewendeten Zinksulfats soll nur zur Bildung der Zinkferrocyanalze dienen.

<sup>15)</sup> Es ist notwendig, zu unterscheiden zwischen den beiden Titrationsarten — Thiosulfat in saurer oder arseniger Säure in schwach alkalischer Lösung. Vgl. Föerster und Gyr, Z. f. Elektrochem. 9, 1 (1903) und Emilia, Wiener Monatshefte 1907, 1244 und 1295.

Es ist leider nicht zu umgehen, zunächst Thiosulfat oder arsenige Säure im Überschuß zuzusetzen und dann mit Jod zurückzutitrieren. Bei einer direkten Titration entstünden rote und blaugrüne Mischfarben, während nach Zusatz des unterschwefligen Natrons- oder der arsenigen Säure im Überschuß die Flüssigkeit nur von einem rein weißen Niederschlag (bei Anwesenheit des Fe im  $\text{BaO}_2$  blau) getrübt ist und die Endreaktion mit Jod (selbst bei Gegenwart von Eisen im  $\text{BaO}_2$ ) bei Anwendung einer konz. Stärkelösung durch einen Farbenumschlag in Tiefblauviolett mit großer Schärfe eintritt. C. Mohr bediente sich ebenfalls dieser Rücktitration mit Jodlösung; loc. cit.

Ferrocyanwasserstoffsäure als unlösliche Zinksalze niedergeschlagen<sup>16)</sup>). Das Gleichgewicht der obigen Reaktion wird dadurch nach rechts verschoben, und die Gegenreaktion verschwindet vollständig, da das Ferrocyan schon im Entstehen als Zinkferrocyan ausgeschieden wird. Die Titration mit Thiosulfat oder arseniger Säure erfolgt in einer von der Konzentration unabhängigen Lösung, was bei der gewöhnlichen jodometrischen Bestimmung in saurer Lösung nicht der Fall ist. Die Resultate dieser Methode lassen nichts zu wünschen übrig: 87,54, 87,41, 87,30, 87,62, 87,28, 87,55, 87,49%.

Die Ausrechnung erfolgt nach folgenden Ansätzen:



$$\text{Prozent BaO}_2 = \frac{a - (b \cdot 0,0329)}{389 \cdot c}$$

wobei a = Anzahl Gramme des verwendeten Ferrocyanalkaliums,

b = Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $1/10\text{-n}$ . Thiosulfatlösung oder Arsenigsäurelösung,

c = Anzahl der eingewogenen Gramme Bariumsuperoxyd.

Wie sich aus obenstehendem ergibt, sind die gaso- und die jodometrische Methode die einzigen, welche sichere und exakte Resultate liefern. Die Übereinstimmung der Zahlenwerte der beiden Methoden bildet für diese eine gegenseitige Stütze, und es kann das eine oder andere Verfahren als Kontrolle für andere dienen. Für die Praxis ist aber speziell das außerordentlich rasche Verfahren mit Salz- und Schwefelsäure (s. oben) vorzuziehen.

Mailand, Januar 1908.

Laboratorio dello Stabilimento Carlo Erba.

## Bestimmung der Magnesia in Magnesiten.

Von Dr. JOSEF MAYRHOFER.

(Eingeg. d. 30.1. 1908.)

Die Bestimmung von Magnesia auf dem gewöhnlichen analytischen Wege in magnesiareichen Materialien ist immer etwas langwierig und umständlich, besonders wenn es sich um eine orientierende Untersuchung in der Industrie handelt. Die Magnesite haben heute in der Hochofenindustrie eine außerordentliche Bedeutung erlangt, und ist die Untersuchung derselben eine notwendige Bedingung für ihre Verwertung, daher eine schnelle Bestimmungsmethode der Magnesia unbedingt als ein Vorteil zu betrachten ist. Nachdem ich Gelegenheit hatte, zahlreiche Untersuchungen von Magnesiten auszuführen, habe ich versucht, ob

<sup>16)</sup> Welche Zusammensetzung das Zinkdoppel-salz besitzt, wurde nicht untersucht, ist aber für praktisch analytische Zwecke gleichgültig. Es kommt nur darauf an, daß alle Ferrocyanwasserstoffsäure in unlösliche Form gebracht wird. Vermutlich entsteht ein Zinkbariumkaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Vgl. auch Lehrbuch von Treadwell, 3. Aufl. I, S. 131.

nicht eine direkte Bestimmung der Magnesia möglich sei. Dabei richtete ich mein Augenmerk besonders auf den Weg, der bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Handelsdüngern eingeschlagen wird. Dort ist der Vorgang der, daß bei einer möglichst großen Konzentration von Ammoniumsalzen die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt wird, wobei die anderen Basen durch Citronensäure in Lösung gehalten werden.

Schon E m. P o z z i - E s c o t hat in den Ann. Chim. anal. appl. 7 ein solches Verfahren angegeben und wendet zur Fällung der Magnesia eine Phosphorsalzlösung an, die in 250 ccm Wasser 1 g Phosphorsalz, 4 g Chlorammonium, 2 g Citronensäure und 6 g konz. Ammoniak enthält; doch habe ich bei der Prüfung dieser Methode, insbesondere bei der Bestimmung der Magnesia in Magnesiten keine verlässlichen Ergebnisse erhalten können. Es ergab sich nämlich, daß die Konzentration an Citronensäure, sowie die der Ammoniumsalze weitaus zu gering war; dann ist das Chlorammonium vollständig ungeeignet, das Ausfallen eines normalen phosphorsauren Salzes der Magnesia zu gewährleisten. Um eine gleichmäßige Zusammensetzung der phosphorsauren Ammoniummagnesia und ein Einschließen anderer Salze in den Niederschlag, sowie das Ausfallen von basischen Eisensalzen zu verhindern, hat sich das Ammoniumsulfat als besonders geeignet erwiesen.

Die Fällung muß zur Erreichung genauer Resultate in der Wärme erfolgen, da bei der Fällung in der Kälte zu wenig an Magnesia gefunden wird, obwohl manchmal richtige Daten erhalten werden, die aber ihren Grund in mitgerissenen Kalk- und Eisensalzen haben. Es genügt jedoch die Wärme (von 60°), welche erzeugt wird, wenn eine ammonikalische Citronensäurelösung in eine starke schwefelsaure Lösung des Salzes gebracht wird. So ergab sich nach Überwindung dieser Schwierigkeiten fol-

gender Weg als der beste zur Bestimmung der Magnesia:

5 g des staubfeinen Pulvers einer guten Durchschnittsprobe des Minerals werden mit Königswasser im Wasserbad aufgeschlossen, die überschüssige Säure verjagt, der Rückstand zur Trockne eingedampft und eine halbe Stunde auf 180—200° erhitzt, mit wenig Salzsäure im Wasserbad in Lösung gebracht, von der Kieselsäure durch Filtration befreit und die Lösung auf 1 l aufgefüllt.

40 ccm = 0,2 g bei Rohmagnesiten oder 20 ccm = 0,1 g bei gebrannten Magnesiten werden in einem Becherglas mit 5 ccm konz. Schwefelsäure, 100 ccm Citronensäurelösung, welche im Liter 100 g Citronensäure und 333 ccm Ammoniak (d = 0,91) enthält, 20 ccm 10% Natriumphosphatlösung und 15 ccm konz. Ammoniak in der angegebenen Reihenfolge versetzt, die Mischung etwa 5 Minuten gut ausgerührt, wobei ein Berühren der Glaswandungen möglichst zu vermeiden ist, nach zweistündigem Stehen (durch den Goochtrichter) filtriert und geäugt. Der Niederschlag, mit 180 bzw. 360 multipliziert, ergibt die Magnesia in Prozenten.

Einige Bestimmungen, wahllos aus einer Anzahl von Magnesitanalysen herausgenommen, mögen die Übereinstimmung der Befunde ergeben, welche nach der oben angeführten Methode und auf dem gewöhnlichen analytischen Wege erhalten wurden:

	Citratmethode	systemat. Analyse
Rohmagnesite :	41,29	41,18
	43,90	44,07
Gebrannte Magnesite :	85,68	85,94
	84,96	84,96
	86,83	87,05
	88,08	88,20
	82,44	82,62

Der Rest der salzauren Lösung kann zur Bestimmung der anderen Mineralbestandteile verwendet werden.

## Referate.

### I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

**Edward Gudeman.** Löslichkeiten und Extraktionswerte von Lebensmittelfarben. (J. Am. Chem. Soc. 29, 1629—1634. November [28/6. [1907]. Chicago.)

Bei einer Reihe von Teerfarben und Pflanzenfarbstoffen, die zum Färben von Lebensmitteln verwendet werden, wurden die Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Essigester, Alkohol, Aceton usw. und Mischungen davon, sowie ihr Extraktionswert, d. h. die Menge, die sich aus neutraler, saurer und alkalischer Lösung durch die genannten Lösungsmittel ausschütteln läßt, bestimmt und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Es geht daraus im allgemeinen hervor, daß sich aus der Löslichkeit in bestimmten Flüssigkeiten und der Extraktions-

fähigkeit unter verschiedenen Bedingungen keine bestimmten Schlüsse für die Erkennung und den Charakter der Farbstoffe ziehen lassen. *C. Mai.*

**Allister Maclean Wright.** Die Fleischextrakte von Neuseeland. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 1229. 16/12. [26/9.] 1907. Sydney.)

In Neuseeland wird hauptsächlich Hammelfleisch zur Extraktfabrikation verwendet. In acht untersuchten Proben lag der Gehalt an Feuchtigkeit zwischen 13,46—24,21, organischer Substanz 59,44 bis 69,91, Chlornatrium 1,78—4,11, anderen Mineralstoffen 6,06—16,22, Fett 0,21—14,1, Wasserunlöslichem 0,21—1,02, durch 50%igen Alkohol fällbaren wasserlöslichen Stoffen 3,38—10,92, in 80%igem Alkohol löslichen Stoffen 52,9—65, durch 50%igen Alkohol fällbaren Stickstoff 0,29—0,71, durch 80%igen Alkohol fällbaren und in 50%igem Alkohol und Wasser löslichem Stickstoff 1,06—1,96, in 80%igem Alkohol löslichem Stickstoff 6,85—9,25, Gesamtstickstoff 8,26—10,60, Kreatin 3,88—6,19%. *C. Mai.*