

bald Imprägniermittel von großer antiseptischer Wirkung auf den Markt kamen, die Fluornatrium als Hauptbestandteil enthielten. Vorbildlich war hier das von Bas. Malenović 1910 angegebenen Basilit (Bellit) mit hervorragend pilzwidrigen Eigenschaften, eine Reihe späterer Imprägnierstoffe, wie Triolith, Fluoxith, Fluoran, Malenit, besteht der Hauptsache nach ebenfalls aus Natriumfluorid mit anderen antiseptischen Zusätzen.

In Nordamerika, wo man seit einer Reihe von Jahren bestrebt ist, das Anwendungsgebiet der Holzkonservierung soweit als möglich zu erweitern, hat man, angeregt durch die verschiedenen europäischen Versuche, der Fluoridfrage bald große Aufmerksamkeit zugewendet. Namentlich das staatliche Forstproduktelaboratorium des Forstdienstes in Madison hat schon vor Jahren praktische Versuche mit Fluoriden eingeleitet und gleichzeitig durch streng wissenschaftlich geführte Laboratoriumsversuche die Wirksamkeit des Natriumfluorids untersucht.

Probeimprägnierungen zeigten, daß die Schierlingstanne (Eastern Hemlock, *Tsuga canad.*) bei 60° C im Kessel leicht von 12%iger Fluornatriumlösung durchtränkt wird, die Aufnahme ergab sich zu 3,4 kg/m³. Bei der großen Untersuchung der antiseptischen Wirkung von 46 Holzkonservierungsmitteln, die von C. J. Humphrey und Ruth M. Fleming im genannten Laboratorium in den Jahren 1914 bis 1915 in 2300 Petrischalenversuchen ausgeführt wurde⁴⁾, war auch das Natriumfluorid in den Kreis der Versuche einbezogen worden. Die beiden Autoren arbeiteten mit zwei weitverbreiteten holzzerstörenden Pilzen: *Fomes pinicola* (Sw.) Fr., der in Nordamerika namentlich das Bauholz befällt, und *Fomes annosus* Fr. (*Trametes radiciperda*), der als der ärgste Feind der Grubenholz in Nordamerika bezeichnet wird. Der Nährboden bei den Versuchen bestand aus Fleischextrakt, Löfflunds Malzextrakt und Agar-Agar. Hier seien zum Vergleiche die Werte für Zinkchlorid und Steinkohlenteeröl (spez. Gew. 1,048) beigesetzt.

	Die Abtötung der Holzzerstörer erfolgte	bei <i>Fomes annosus</i>	bei <i>Fomes pinicola</i>
	bei einem Gehalte des Antiseptikums in %		
durch Teeröl	0,55	0,23	
ZnCl ₂	0,5	0,75	
Fluornatrium	0,25	0,15	

Hieraus ist die stark antiseptische Wirkung des Natriumfluorids gegen die beiden Holzzerstörer deutlich ersichtlich; es ist gegen *Fomes annosus* zweimal und gegen den 2. Pilz fünfmal so giftig wie Zinkchlorid.

Zur praktischen Erprobung der mit Fluornatrium konservierten Hölzer ließ das forstliche Laboratorium im Jahre 1914 405 Grubensstempel aus der Weihrauchkiefer (Loblolly pine, *Pinus taeda*) gleichzeitig mit solchen, die mit Zinkchlorid und Kreosotöl zubereitet worden waren, in einer Grube der Tennessee Coal Iron & Railway Co. in Alabama einbauen. Bei den vorläufigen Untersuchungen zeigte sich, daß die mit Zinkchlorid und Fluornatrium imprägnierten Hölzer nach fünf Jahren gleichmäßig noch recht gut erhalten waren, in noch etwas besserer Verfassung befanden sich die mit Kreosotöl getränkten; die Rohhölzer wiesen alle Stadien der Fäulnis auf⁵⁾.

Ein Versuch mit oberirdisch eingebauten Hölzern wurde von der genannten Versuchsanstalt im Verein mit der Baltimore and Ohio Railw. Co. im November 1914 eingeleitet; es kamen auf einer Strecke der Hauptlinie in Madison 2700 Stück Bahnschwellen in Losen zu je 300, und zwar rohe und verschiedenartig zubereitete aus Roteiche (*Quercus rubra* L.) zum Einbau⁶⁾; die Hölzer eines Loses waren mit Zinkchlorid, die eines zweiten mit Fluornatrium, die übrigen mit Teerölen und Mischungen derselben mit Zinkchlorid imprägniert worden. Bei der Streckenüberprüfung im Jahre 1920, also nach 6 Jahren, zeigte sich, daß 60% der rohen Schwellen wegen Fäulnis abgefallen waren und daß der Rest im folgenden Jahre entfernt werden müsse; dagegen war während 7 Jahren kein Stück der imprägnierten Hölzer faul geworden. Ein endgültiges Urteil wird erst nach weiterer mehrjähriger Beobachtung dieser Versuchsstrecke abgegeben werden können.

Viel Beachtung findet die Verwendung von Fluornatrium in Nordamerika namentlich für die Immunisierung von Grubenholz; man hebt für diesen Zweck gewisse Vorteile besonders hervor, die es gegen die Teeröle aufweist; es erhöht die Feuergefährlichkeit nicht, entwickelt keine Dämpfe, die die Augen reizen, das Hantieren mit solchen Hölzern erzeugt keine unangenehmen Hautreizungen bei Arbeitern.

⁴⁾ The toxicity to fungi of various oils and salts part. those used in wood preservation. 1915. Bullet. 227. U. S. Dep. of Agric.

⁵⁾ Techn. Note F. 34. Forest Prod. Labor.

⁶⁾ Joint report on wood preserv., read before the American Electr. Railw. Eng. Assoc. 1921. S. 18.

Über die Verwendung von Fluornatrium im Grubenbetrieb berichtet Dr. F. Mill⁷⁾: Die Philadelphia & Reading Coal and Iron Co. imprägnierte Grubenholz aus der Virginischen Weihrauchkiefer mit 3%iger NaF-Lösung, die Aufnahme betrug 5,3 kg/m³. Die Ergebnisse waren sehr gut. Hierbei fand man bestätigt, daß die Natriumfluoridlösung die Metallbestandteile der Tränkanstalt nicht korrodierte, wie dies bei Chlorzinklösung der Fall war.

Die Vorzüge des Fluorids gegen das in Nordamerika in großem Umfang verwendete Chlorzink werden von den Autoren immer wieder hervorgehoben, so auch von George M. Hunt in seiner Abhandlung: „Wird das Natriumfluorid ein allgemein gebrauchtes Holzimprägniermittel werden?“⁸⁾ Das größte Hindernis für die umfassendere Verwendung bildet dort der Preis dieses Salzes. In den letzten Jahren ist nicht nur der Preis für Flußspat, sondern auch für die anderen Hilfsstoffe erheblich gestiegen, so daß 1920 das Fluornatrium fast doppelt so hoch im Preise stand wie Chlorzink. Wird berücksichtigt, daß das erstere beispielsweise gegen den sehr verbreiteten Holzpilz *Fomes annosus* doppelt so wirksam ist wie Chlorzink, so konnte es unter solchen Verhältnissen den Wettbewerb eben noch aushalten. 1921 waren die Preise mehr zugunsten des Fluorids verschoben, so daß man mit diesen bereits etwas billiger arbeiten konnte. Nach Hunt müßten aber einschneidende Preisverschiebungen stattfinden, um das Verwendungsgebiet des Fluorids ausschlaggebend zu erweitern. Die chemische Industrie möge daher trachten, wohlfeilere Herstellungsverfahren für Natriumfluorid auszuarbeiten, damit es den Wettbewerb mit andern Mitteln erfolgreich aufnehmen könne. Er weist darauf hin, daß bei der Verarbeitung von Phosphorit, von dem sich in Nordamerika reiche Lager vorfinden, auf Superphosphat mit den Abzugsgasen auch Fluorwasserstoff entweicht, der auf Natriumfluorid verarbeitet werden könnte, vielleicht sei hier die Möglichkeit gegeben, Fluoride auf billigere Weise herzustellen. [A. 96.]

Ersatz der jodometrischen Maßanalyse durch die Eisenchloridmaßanalyse.

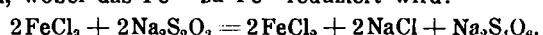
Von K. JELLINEK und L. WINOGRADOFF.

Mitteilung aus der analytischen Abteilung des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Danzig.

(Eingeg. 25./3. 1923.)

Die Jodometrie ist eine ausgezeichnete maßanalytische Methode, da ihre Bestimmungen mit großer Genauigkeit ausführbar sind, wenig Zeit in Anspruch nehmen, und den Indikatorumschlag (Jodstärke) auch bei künstlichem Lichte scharf zu sehen ist. Aber da Jod oder Jodkalium zur Zeit wegen seines hohen Preises für viele Zwecke unzähliglich geworden ist, so ist viel daran gelegen, neue maßanalytische Ersatzmethoden für die teure Jodometrie zu finden.

Das Prinzip der neuen Methode beruht auf der Tatsache, daß Natriumthiosulfat durch Eisentrichlorid zu Natriumtetrathionat oxydiert wird, wobei das Fe⁺⁺⁺ zu Fe⁺⁺ reduziert wird:



In dieser Methode ist das Jod durch Ferrichlorid ersetzt worden.

Die Verwendung des Eisenchlorids in der Maßanalyse läßt sich in folgende drei Gruppen teilen:

1. Oxydationsmittelbestimmung.

Zu einer Fe⁺⁺-Lösung wird das Oxydationsmittel (z. B. Kaliumchlorat) zugesetzt, und das entstandene Fe⁺⁺⁺ mit Thiosulfat titriert.

2. Reduktionsmittelbestimmung.

Zu einer im Überschuß vorhandenen eingestellten Fe⁺⁺⁺-Lösung wird das Reduktionsmittel zugesetzt, und die zurückgebliebene Fe⁺⁺⁺-Menge durch Thiosulfat zurücktitriert.

Außerdem ist die Fe⁺⁺⁺-Lösung statt Jodlösung bei manchen Reduktionsmitteln (z. B. Zinnchlorür) unmittelbar zum direkten Titrieren anwendbar.

3. Eisenbestimmung.

Die der Methode zugrundegelegte Titration des Eisenchlorids mit Thiosulfat kann mit großem Erfolg zu Eisenbestimmungen angewandt werden und hat vor der Manganometrie den wichtigen Vorteil, daß die umständliche Reduktion der Eisenlösung fortfällt.

Die Ferrichloridmaßanalyse ist im allgemeinen ebenso genau wie die Jodometrie; nur sind die Bedingungen bei der Ausführung der Titration ganz andere: Die Titration muß erstens in der Wärme, zweitens unter Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen werden.

⁷⁾ In Forest Quarterly Vol. XIII, Nr. 3 (nach Joint rep. 1921).

⁸⁾ Chem. & Metall. Eng. Vol. 22, 1920, Nr. 23.

Als Indikator für die neue Methode dienen

1. Methylenblau,
2. Methylenblau-Fuchsingeinisch,
3. Verschiedene Enole (z. B. Salicylsäure),
4. Eigenfärbung des Ferrichlorids,
5. Eigenfärbung des Fe⁺⁺⁺-Thiosulfats¹⁾.

Die grundlegende Reaktion.



Läßt man Thiosulfat zu einer schwachsäuren Ferrichloridlösung in der Wärme zufüßen, so wird das Fe⁺⁺⁺ zu Fe⁺⁺ reduziert und das Thiosulfat zu Tetrathionat oxydiert. Ist das vorhandene Fe⁺⁺⁺ reduziert, so reagiert der nächste Tropfen des Thiosulfats mit der vorhandenen Salzsäure, wobei sich die unbeständige Thioschwefelsäure bildet, welche nach wenigen Sekunden in Schwefelkohlenstoff und Schwefel zerfällt.

Das Auftreten der freien Thioschwefelsäure oder das Verschwinden des Ferriions wird durch Indikatoren (s. w. u.) gekennzeichnet.

Die zur Analyse verwendete $\frac{1}{10}$ -Ferrichloridlösung wurde mit Kaliumpermanganatlösung, die $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung mit Kaliumbichromat- und Jodkaliumlösung eingestellt.

Bestimmung von Fe⁺⁺⁺ mit Thiosulfat.

Methylenblau hat die Eigenschaft, sich durch die freie Thioschwefelsäure in der Hitze sofort zu entfärben. Die freie Thioschwefelsäure bildet sich durch Einwirkung des Thiosulfats auf saure Lösung erst dann, wenn schon keine Ferriionen vorhanden sind. Da aber der Umschlag von Blau in Schwachgrün nicht so deutlich ist wie der in Rot, so wurden zusammen mit Methylenblau wenige Tropfen wässriger Fuchsinlösung als Indikator zugesetzt. Die rote Fuchsinfärbung wird noch durch geringste Spuren des nicht entfärbten Methylenblaus gedeckt. Erst nachdem das Methylenblau verschwunden ist, kommt plötzlich die rote Färbung zum Vorschein.

Die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Thiosulfat geht bei Zimmertemperatur zu langsam, bei 50–60° jedoch genügend rasch vor sich. Bei Siedetemperatur ist Gefahr vorhanden, daß sich in der sauren Lösung etwas Thiosulfat zersetzt, bevor es mit Ferrichlorid reagiert. Mit Methylenblau reagiert Thiosulfat erst in der Siedehitze genügend rasch. Es ist daher zweckmäßig, den Hauptteil der Reaktion bei 50–60° vor sich gehen zu lassen und nur das Ende der Reaktion mit Indikatorumschlag in der Siedehitze vorzunehmen.

Zu einer 50–60° erwärmten Ferrichloridlösung (Titrationsvolumen etwa 50–100 ccm), die sich unter Kohlendioxyd befindet²⁾, läßt man in vollem Strahle z. B. je 3 ccm Thiosulfat zufüßen und man wartet 10–20 Sekunden, bis die durch Eisenthiosulfat braungefärbte Lösung sich entfärbt. Dann werden die nächsten 3 ccm hinzugegeben usf., so lange noch deutliche Braunfärbung zu merken ist. Ist die Färbung schon schwach zu sehen (was etwa $\frac{1}{2}$ ccm vor dem Äquivalenzpunkt der Fall ist), so setzt man 5 Tropfen einer $\frac{1}{2}\%$ igen wässrigen Methylenblaulösung und 3 Tropfen gesättigte wässrige Fuchsinlösung zu, erwärmt die Lösung bis zum Sieden und läßt so lange Thiosulfat zutropfen, bis Methylenblau in Fuchsinrot umschlägt. Die Lösung soll nicht lebhaft sieden, sondern nur nahe Siedetemperatur haben.

Der Indikator ist in weiten Grenzen (bis 2% Chlorwasserstoff) säureunempfindlich. Jedenfalls ist diejenige Säremenge, welche die Reaktion zwischen Thiosulfat und Ferriion nicht stört, für den Indikator unschädlich.

Es ist empfehlenswert, zusammen mit dem Indikator 1 ccm verdünnte Salzsäure zuzusetzen, da die Salzsäure an dem Umschlag des Indikators beteiligt ist.

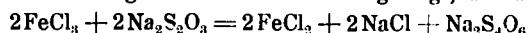
Versuchsdaten.

Es wurden verbraucht auf

1. 20 ccm FeCl_3 15,20 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ohne CO_2 -Atmosphäre)
2. 20 " " 15,16 " " (unter " "
3. 20 " " 15,15 " " "
4. 20 " " 15,15 " " "

20 ccm FeCl_3 ($F = 0,7663$) entsprechen nach der Reaktionsgleichung 15,18 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($F = 0,8799$).

Durch die vorliegenden Versuche ist gezeigt, daß die Reaktion



als Basis für die neue maßanalytische Methode geeignet ist. Überraschend ist dabei die Tatsache, daß in Gegenwart von Ferrichlorid bei einem Säuregehalt bis 2% Chlorwasserstoff sich keine nachweisbare Spur von Natriumthiosulfat zersetzt.

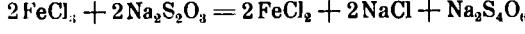
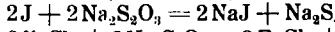
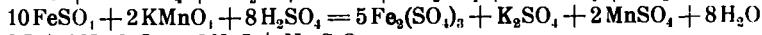
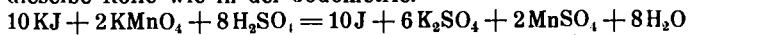
¹⁾ Über die Methoden 3–5 siehe die ausführliche Publikation in der Ztschr. f. anorgan. Chem.

²⁾ Die Kohlendioxydatmosphäre wird einfach durch 2–3 Löffel Bicarbonat und Salzsäure in dem Erlenmeyer, in dem titriert wird, erzeugt.

Die Eisenbestimmung mit Thiosulfat ist mit der manganometrischen konkurrenzfähig, da sie ebenso genau ist und die lästige Reduktion des Ferrichlorids erspart wird.

Bestimmung der Oxydationsmittel.

Die Bestimmung der Oxydationsmittel nach der Eisenchloridmethode ist der jodometrischen analog. Die Rolle des Jodkaliums spielt hier das Ferroion. Das ausgeschiedene Jod wird hier durch entstandene Ferriionen vertreten. Das Natriumthiosulfat spielt hier dieselbe Rolle wie in der Jodometrie.



Herstellung einer Ferrochloridlösung.

Etwa 100 ccm einer sauren Ferrichloridlösung (etwa 50 g im Liter) werden in einem Erlenmeyer mit 1–2 g feinpulverigem „Ferrum reductum“ solange gekocht, bis sich die gelbe Lösung vollständig entfärbt hat.

Die Entfärbung findet statt, wenn das ganze Fe⁺⁺⁺ durch naszierenden Wasserstoff zu Fe⁺⁺ reduziert ist. Man wartet nicht so lange, bis sich das ganze Eisen aufgelöst hat (der naszierende Wasserstoff schützt die Lösung vor Oxydation), sondern gießt die Lösung durch einen mit-Watte (die mit heißem Wasser angefeuchtet ist) versehenen Trichter mit weitem Schwanz rasch in einen anderen Kolben, der mit Kohlendioxyd gefüllt ist, über.

Die Kohlendioxydfüllung kann wieder am einfachsten durchgeführt werden, wenn man in den Kolben vor der Filtration einen großen Löffel Bicarbonat und etwas Salzsäure einbringt. Eine in dieser Weise hergestellte Ferrochloridlösung wird zur Bestimmung der Oxydationsmittel sofort verwendet.

Bestimmung des Kaliumpermanganats.



Zu der wie eben besprochen dargestellten sauren Ferrochloridlösung wird (unter Kohlendioxyd) Permanganatlösung zugegeben. Die überschüssige Säure wird mit einer Sodalösung bis auf Entstehen einer Trübung neutralisiert, dann schwach (mit 1–2 ccm) verdünnter Salzsäure angeseiert und nach dem Grundverfahren mit Methylenblau und Fuchsin als Indikator und Thiosulfat titriert. (Titrationsvolumen 100–150 ccm.)

Die Neutralisation ist notwendig, weil man ohne diese Maßnahme die vorhandene Säremenge gar nicht schätzen könnte, da sie von der Menge des aufgelösten Eisens abhängig ist und deswegen bei jeder Bestimmung verschieden sein wird. Durch die etwa zu große Säremenge könnte leicht ein Teil des Thiosulfats vorzeitig zersetzt werden.

Es wurde berechnet, daß 20,00 ccm Permanganatlösung ($F = 1,048$) 20,77 ccm der Thiosulfatlösung ($F = 1,009$) entsprechen.

Es wurden gefunden:

1. 20,00 ccm KMnO_4	verbrauchen	20,78 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2. 20,00	"	20,77 "
3. 20,00	"	20,80 "
4. 80,00	"	20,80 "

Der maximale Fehler ist 0,15 %.

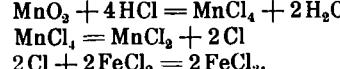
Die meisten Werte liegen hier etwas oberhalb des richtigen Wertes was durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes erklärt werden kann.

Außer Kaliumpermanganat wurden noch Kaliumchlorat, das ebenfalls genau stimmte, und Mangandioxyd, dessen Analyse mitgeteilt sei, bestimmt.

Analyse des Braunsteins.

Prinzip.

Eine abgewogene Menge des Braunsteins wird in einer stark salzsäuren Ferrochloridlösung aufgelöst, dabei geht Mangandioxyd in Manganochlorid über und oxydiert das Ferrochlorid zu Ferrichlorid:



Ausführung.

Der Braunstein wird in einer Achatreibschale fein zerkleinert; 0,1–0,15 g in einen Erlenmeyer von 300 ccm eingebracht, mit einer sauren Ferrochloridlösung übergossen und unter Kohlendioxyd gekocht, bis sich das Mangandioxyd vollständig aufgelöst hat. (Es bleibt weiße Gangart übrig.) Jetzt wird die Säure, wie oben besprochen, abgestumpft und die Lösung in üblicher Weise titriert.

Zur Analyse wird ein Braunstein benutzt, der nach Angabe von Prof. Meigen 89,20% Gehalt hat.

Titrationsergebnisse.

Menge des Braunsteins g	Verbrauchte Menge des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, n/10 (F = 1,009) ccm	Nach der Gleichung berechnete Menge des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Fehler $\%$
0,1524	31,70	31,59	0,30
0,0868	18,04	17,99	0,25
0,1423	29,47	29,47	0,00
0,1387	28,74	28,74	0,00

Der Mittelwert ist also um 0,13% höher als der durch Prof. Meigen bestimmte. Dieser Fehler kann durch die oxydierende Wirkung der Luft erklärt werden.

Bei den Bestimmungen der Superoxyde hat die Eisenchloridmethode einen Vorteil vor der jodometrischen, da zu der Bestimmung keine besondere Apparatur (Bunsenapparat) nötig ist. Während bei der Bunsenbestimmung das vom Braunstein entwickelte Chlor mit Chlorwasserstoff und Wasserdampf in eine Vorlage von Jodkaliumlösung (häufig unter lästigem Zurücksteigen) überdestilliert werden muß, genügt bei obiger Bestimmung ein Erlenmeyer.

Es sei allgemein hervorgehoben, daß die Titration des durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Ferrochlorid entstandene Ferrichlorid mit Thiosulfat viel bequemer ist als die Rücktitration des durch die Oxydation nicht verbrauchten Ferrochlorids, z. B. mit Permanganat. Will man nämlich das zurückgebliebene Ferrochlorid mit Permanganat zurücktitrieren, so muß man vor Zusatz des Oxydationsmittels von einer genau bekannten Menge des Ferrosalzes ausgehen, was immer schwierig ist. Bei unserer Methode ist dagegen die Ferrochloridmenge gleichgültig.

Reduktionsmittelbestimmung.

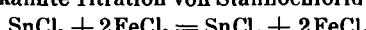
Reduktionsmittel können bestimmt werden:

- a) durch direktes Titrieren mit der äquivalenten Ferrichloridmenge.
- b) durch Einwirkung des Reduktionsmittels auf eine bekannte Menge überschüssiger Fe^{+++} -Lösung und Zurücktitrieren des übrig gebliebenen Fe^{+++} .

A) Durch direktes Titrieren werden starke Reduktionsmittel, die genügend schnell mit Ferrichlorid reagieren, bestimmt. Zu den Reduktionsmitteln, die dieser Bedingung entsprechen, gehört Zinnchlorür.

Titration des Zinnchlorurs mit Ferrichlorid und Methylenblau als Indikator.

Die bereits bekannte Titration von Stannochlorid nach der Reaktion:



zeigt ohne Anwendung eines Indikators bei Gegenwart von viel Ferrochlorid und Salzsäure keinen deutlichen Umschlag. Der Umschlag von Grün (Ferrochlorid) in Gelb (nicht dissoziertes Ferrichlorid) ist vielmehr unscharf.

Bei Anwendung von Methylenblau bekommt man dagegen sehr schöne Umschläge. Es wurde mit einer unter Kohlendioxyd befindlichen $\frac{1}{10}$ -Stannochloridlösung gearbeitet, deren Faktor mit Jod sich zu 0,9342 ergeben hatte. Es wurden zwei verschiedene Versuche angestellt.

Zu einer siedenden Ferrichloridlösung, die mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure und 0,5 ccm $\frac{1}{2}\%$ wässriger Methylenblaulösung versetzt war, wurde Stannochloridlösung aus der Bürette zugegeben, bis die blaue Färbung des Methylenblau vollständig verschwunden war.

20,00 ccm Ferrichlorid ($F = 1,09$) entsprachen im Mittel 23,40 ccm Stannochlorid, demnach war der Faktor für Stannochlorid = 0,9319. Die Abweichung von dem mit Jod festgestellten Faktor ist 0,2%.

Zu der heißen mit 1 ccm Salzsäure und 0,5 ccm Methylenblaulösung versetzten Stannochloridlösung wurde unter Kohlendioxyd Ferrichloridlösung aus einer Heißtitrationsbürette zugesetzt. Das Ende der Titration wird dadurch gekennzeichnet, daß die durch Zusatz von 1 Tropfen Ferrichloridlösung entstandene Blau- oder Grünfärbung auch nach einer Kochdauer von 30 Sekunden nicht verschwindet. 20 ccm Stannochloridlösung entsprechen im Mittel 17,10 ccm Ferrichlorid ($F = 1,090$). Demnach sollte die Stannochloridlösung den Faktor = 0,9324 haben. Also war die Abweichung von dem mit Jod festgestellten Faktor 0,15%.

Weißmetallanalyse.

Die wichtigste Anwendung der Methode dürfte wohl die Bestimmung des Zinns im Weißmetall sein. Zur Zinnbestimmung im Weißmetall verfährt man praktisch folgendermaßen:

1 g Späne werden in 15 ccm konz. Salzsäure und etwa 30 ccm 50%iger Ferrichloridlösung unter mäßigen Erwärmern gelöst (Kochen ist wegen der Flüchtigkeit des Stannichlorids zu vermeiden). Nun muß das Kupfer und Antimon durch Eisenpulver (Ferrum reductum)

aus der Lösung ausgefällt werden³⁾ und das Stannion sowie das Ferrion zu Stannoion oder Ferroion reduziert werden.

Zu diesem Zweck wird die Lösung mit etwa 5 g Eisenpulver 10–15 Minuten erhitzt. Dann sammelt sich das abgeschiedene Kupfer und Antimon (meist etwa 20% des Weißmetalls) in großen schwarzen Flocken auf der Lösung an; man filtriert die noch überschüssiges Eisenpulver enthaltende Lösung durch einen mit Wattebausch (mit heißem Wasser angefeuchtet) versehenen Trichter mit weitem Schwanz in einen Standkolben, der durch einige Löffel Bicarbonat und Salzsäure mit Kohlendioxyd gefüllt ist und wäscht mit heißer, verdünnter Salzsäure und heißem Wasser gut nach (Titrationsvolumen etwa 250 ccm).

Bei der Filtration der Zinnlösung hat man kaum Oxydation zu befürchten, da die Lösung oberhalb des Wattebausches durch naszierenden Wasserstoff geschützt wird, während sie unterhalb rasch in die Kohlendioxydatmosphäre hineinfließt.

Diese heiße Stannochloridlösung wird unter mäßigem Kochen mit Ferrichlorid und 5 Tropfen Methylenblau titriert. Man verwendet eine Heißtitrationsbürette und umwickelt zum bequemen Hantieren den Hals des Kolbens mit Asbestschnur.

Es ist zweckmäßig für die Titration des Zinns im Weißmetall, sei es die Ferrochloridlösung, sei es die Jodlösung, empirisch mit einem Weißmetall bekannten Zinngehaltes zu eichen. Es wurde eine Ferrichloridlösung hergestellt, von der nach empirischer Eichung 1 ccm bei Verwendung von 1 g Weißmetall 2,04% Zinn anzeigen und eine Jodlösung, von der 1 ccm in analoger Weise 1,22% Zinn bedeutete.

Versuchsbeispiel.

1 g eines zu analysierenden Weißmetalls verbrauchte 134,35 ccm FeCl_3 134,28 ccm FeCl_3 .

Aus obigen Daten ergibt sich ein Zinngehalt im Weißmetall von 70%, während bei Titration der Stannochloridlösung mit Jod 57,5 oder 57,6 ccm verbraucht, d. h. ein Gehalt von 70,2% gefunden wurde.

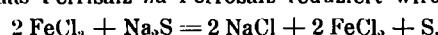
Will man die Stannochloridlösung mit Ferrichlorid ohne Indikator titrieren, so muß man die Unschärfe des Umschlages infolge der großen Ferrochloridmenge folgendermaßen vermeiden: man muß das Zinn durch reines Zink als Metallschwamm ausfällen, abfiltrieren in konzentrierter Salzsäure unter Kohlensäure lösen und mit Ferrichlorid titrieren. Durch Verwendung des Methylenblau als Indikator ist also eine beträchtliche Verbesserung der praktisch wichtigen Methode erzielt.

B) Durch Einwirkung auf eine im Überschuß vorhandene Ferrichloridlösung und Zurücktitrieren des übriggebliebenen Ferriions werden diejenigen Reduktionsmittel bestimmt, die langsam mit Ferriion reagieren oder leicht flüchtig sind.

Natriumsulfidbestimmung.

Prinzip.

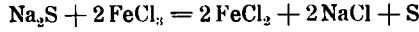
Zu einer bekannten überschüssigen Ferrichloridlösung wird Schwefelnatrium zugesetzt, wobei das Schwefelnatrium zu Schwefel oxydiert und das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wird.



Das unveränderte Ferrichlorid wird mit Thiosulfat titriert.

Ausführung.

Das richtige Resultat bei der Schwefelnatriumbestimmung hängt hauptsächlich von den Bedingungen ab, unter welchen das Schwefelnatrium zu der Ferrichloridlösung zugesetzt wird. Es kann 1. bei dem Zusatz von Schwefelnatrium zu der angesäuerten Ferrichloridlösung etwas von freigewordenes Schwefelwasserstoff sich verflüchtigen, ohne das Eisen zu reduzieren. 2. Es kann die Reaktion



infolge der geringen oxydierenden Kraft des Ferrichlorids nicht vollständig verlaufen oder 3. kann der Schwefel weiter oxydiert werden.

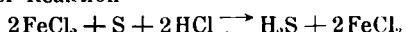
Diese drei Fehlerquellen müssen durch Variieren der Temperatur, der Konzentration und auch des Mischungsverfahrens beseitigt werden. Nach zahlreichen Versuchen wurde folgende Vorschrift als zweckmäßigstes gefunden. In die mit 5 ccm konz. Salzsäure angeseuerte Ferrichloridlösung, die auf 40–50° erwärmt ist, wird aus einer schnell ausfließenden Pipette Schwefelnatriumlösung zugegeben, der Erlenmeyer momentan mit einem Gummistopfen dicht verschlossen und über Nacht stehen gelassen.

Ist die Lösung beim Zusatz von Schwefelnatrium nicht auf 40–50°, sondern bis zum Sieden erwärmt, so wird das Schwefelnatrium nicht bloß zu Schwefel oxydiert, sondern teilweise höher bis zur Schwefel-

³⁾ Das dreiwertige Antimon könnte etwa auf Ferrichlorid reduzierend wirken, das Kupfer stört infolge seiner Eigenfarbe, etwa in der Lösung vorhandenes Kuprosalz ist weiter besonders schädlich, da es als Sauerstoffüberträger die Oxydation des Zinns stark beschleunigt.

säure. Es wird sich also mehr Ferrichlorid bilden, als es nach der Reaktionsgleichung sein soll.

Vor der Titration mit Thiosulfat muß der ausgeschiedene Schwefel unter Kohlendioxyd abfiltriert werden, da er im fein verteilten Zustande in der Siedehitze, die bei dem Schluß der Titration unentbehrlich ist, nach der Reaktion



teilweise wieder reduziert wird.

Versuchsdaten.

Es wurde eine $\frac{1}{10}$ -Natriumsulfidlösung⁴⁾, die den Faktor 1,6659 hatte, mit Thiosulfat titriert.

20 ccm FeCl_3 ($F = 2,306$) + 10 ccm Na_2S verbrauchen 29,46 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
20 " " ($F = 2,306$) + 10 " " 29,45

Es sollten nach der Berechnung 29,46 ccm Thiosulfatlösung ($F = 1,009$) verbraucht sein, was dem Gefundenen auch entspricht. [A. 63.]

Berichtigung.

In Nr. 57, S. 410 im Aufsatz: „Beitrag zur Erklärung der Entstehung schwer verbrennlichen Kokses“ von J. Bronn muß es im letzten Absatz heißen: Auf Grund seiner oben beschriebenen Versuche mit der Verkokung statt Verordnung.

Neue Apparate.

Das Werkstattmikroskop der optischen Werke

Voigtländer & Sohn.

Es ist von großer Bedeutung bei der Untersuchung des Kleingefüges der Metalle, ihrer Legierungen, der Gewebe, sowie aller derartiger undurchsichtiger Körper, für deren Untersuchung die Lupe nicht mehr genügt, weil bei der erforderlichen starken Vergrößerung der Abstand der Linse vom Objekt sehr gering und daher die Beleuchtung ungenügend wird. Das Werkstattmikroskop leistet zur Beurteilung der Güte und Gleichmäßigkeit der Materialien sowie zum Verfolg der Wirkung von mechanischen und thermischen Behandlungen wertvolle Dienste.

Es besteht aus einem Tubus, der an seinem einen Ende ein Objektiv, an seinem anderen ein Okular trägt. Dieser Tubus wird von einer Führung gehalten, die von drei Stativbeinen getragen wird. Zum Zweck der Einstellung verschiebt man den Tubus in der Führung, wobei man eine drehende Bewegung ausführt. Zur besseren Beleuchtung der zu untersuchenden Stelle dient der an einem Stativbein befestigte Spiegel. — Er ist sowohl in der Nähe verstellbar, als auch neigbar angeordnet. In der Regel arbeitet man bei dem Werkstattmikroskop mit 50facher Vergrößerung — doch lassen sich durch die Wahl anderer Brennweiten auch stärkere Vergrößerungen, etwa bis 250fach, erzielen. Das Werkstattmikroskop eignet sich für undurchsichtige wie auch für durchsichtige Objekte. Bei letzteren ist es nötig, unter das etwas hochgelagerte Objekt einen Spiegel oder ein das Licht reflektierendes weißes Papier zu legen.

Mikrometer mit Nonius-Ablesung.

Von der Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten für Feinmechanik, Optik und Elektrotechnik, G. m. b. H., wird ein neues in der dortigen Fachschule für Feinmechanik gefertigtes Mikrometer in den Handel gebracht. — Es ist sowohl für den Werkstattgebrauch des Präzisionsmechanikers und Optikers wie auch zur Prüfung von Lehrgeräten im Maschinen- und Vorrichtungsbau bestimmt. — Auch wird es jeder Physiker willkommen heißen, der exakte Längenmessungen auszuführen hat.

Die 100 mm langen Skalen sind nach einem Originalmaßstab direkt kopiert und bei $\pm 20^\circ \text{C}$ richtig; sie ermöglichen eine Ablesungsgenauigkeit von $\pm 0,02 \text{ mm}$. Mittels des 20teiligen Nonius lassen sich bei Benutzung einer 10mal vergrößernden Lupe an dem in $\frac{1}{100} \text{ mm}$ geteilten Maßstabe $\frac{1}{100} \text{ mm}$ ablesen; die grobe Einstellung wird durch Verschiebung, die feine durch eine feingeschnittene Mikrometer schraube angeführt.

Mit dem Mikrometer werden selbst Ungeübte einwandfreie Meßresultate erzielen, sofern sie nur einen Nonius richtig ablesen können.

Die Fehler, an denen bekanntlich die Schraubenmikrometer leiden, sind bei der Konstruktion des Mikrometers vermieden; Maßstab und Nonius können sich nicht abnutzen, der Meßdruck bleibt immer der gleiche.

Von dem Mikrometer werden 4 Modelle für verschiedene Meßbereiche gebaut.

Modell A besitzt einen Maßstab von 100 mm Länge, es dient zu Messungen von 0–100 mm.

Die Meßeinrichtung des Modells B 1 besteht aus 2 Hälften, die auf einer Wange mit prismatischer Führung verschiebbar sind, und

deren eine mittels Mikrometerschraube fein einzustellen ist. — Mit Hilfe eines Endmaßes von 100 mm läßt sich der Maßstab wieder auf 0 einstellen, wodurch der Meßbereich auf 200 mm erweitert wird. — Eine ähnliche Einrichtung haben die Modelle B 2 und B 3, die sich für Meßlängen von 300 mm oder 500 mm verwenden lassen.

Rundschau.

Die Zeichnung auf die wertbeständige Anleihe

des Deutschen Reiches nahm am 15. August ihren Anfang. Im Anzeigeteil dieser Nummer werden die Bedingungen für die Zeichnung bekanntgegeben. Danach lauten die Stücke sowohl auf Dollar als auch auf Mark, und zwar werden Stücke von 1 Dollar bis zu 1000 Dollar ausgefertigt. Die großen Stücke von 1000 Dollar bis zu 10 Dollar einschließlich tragen 6% Zinsen, die jährlich zahlbar sind. Die Stücke von 5 Dollar abwärts werden ohne Zinsscheine ausgefertigt. Sie werden im Jahre 1935 zu 170%, also mit einem Aufschlag von 70% zurückgezahlt, die großen Stücke hingegen nur zum Nennwert, d. h. zu 100%. Ein Anleihestück über 10 Dollar würde also im Jahre 1935 mit dem Gegenwert von 10 Dollar, berechnet nach dem New-Yorker Wechselkurse, zahlbar sein; ein Stück über 1 Dollar mit dem Gegenwert von 1,70 Dollar.

Um den Zinsenbedarf für eine Anleihe bis zu 500 Millionen Mark Gold zu decken, sieht ein von der Reichsregierung den gesetzgebenden Körperschaften vorgelegter Gesetzentwurf die Ermächtigung für die Reichsregierung vor, Zuschläge zur Vermögenssteuer zu erheben. Zur besonderen Sicherung der Kapitalrückzahlung ermächtigt der Gesetzentwurf die Reichsregierung, die einzelnen Vermögenssteuerpflichtigen nach dem Verhältnis ihres steuerbaren Vermögens zur Aufbringung des Kapitalbedarfs heranzuziehen. Demnach sind Zinsen und Kapitalrückzahlung der Anleihe durch die Gesamtheit der deutschen Privatvermögen sichergestellt. Die Anleihe ist zudem mit besonderen steuerlichen Vorzügen ausgestattet: Selbstgezeichnete Anleihe ist von der Erbschaftssteuer frei; auf Umsätze in der Anleihe ist keine Börsenumsatzsteuer zu entrichten.

Die Einzahlung auf die neue Anleihe kann in hochwertigen Devisen, in Dollarschatzanweisungen oder in Mark (auf Grund des New-Yorker Wechselkurses) vorgenommen werden. Erfolgt sie in Devisen oder Dollarschatzanweisungen, so beträgt der Zeichnungskurs bis auf weiteres 95%, erfolgt sie in Mark, 100%. Eine Erhöhung des Zeichnungspreises bleibt vorbehalten.

Zeichnungsstelle ist die Reichsbank, ferner fungiert eine große Anzahl von Banken, Bankfirmen und sonstigen Geldinstituten als Annahmestellen für die Zeichnung. Es kann aber der Zeichner auch jede andere nicht als Annahmestelle bestellte Bank oder Bankfirma mit der Zeichnung beauftragen.

Leipziger Meßausstellung der Sowjet-Republiken. Der Bund der sozialistischen Sowjet-Republiken (Rußland, Ukraine, Transkaukasien und Weiß-Rußland) wird sich auch an der Leipziger Herbstmesse (26. August bis 1. September) wieder als Aussteller, und zwar in noch weiterem Umfange als zur Frühjahrsmesse, beteiligen. Wie bereits auf der letzten Messe werden in der Wandelhalle des Alten Rathauses Rohstoffmuster, wie Heilkräuter, Borsten, Flachs, Hanf, Rohfelle und Häute, Rauchwaren, Därme, Rohtabak u. a. zur Ausstellung gelangen. Im Grassi-Museum werden außerdem die Erzeugnisse russischer Volkskunst gezeigt werden, also in erster Linie Handarbeiten, Spitznähen, Stickereien, Spielwaren, Holzschnitzereien, Gewebe, Teppiche, Halbedelsteine u. a. An beiden Ausstellungen sind verschiedene staatliche und wirtschaftliche Institutionen der sozialistischen Sowjet-Republiken beteiligt.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Es habilitierte sich: Dr.-Ing. E. Sauer a. d. Technischen Hochschule Stuttgart für Technische Chemie und Kolloidchemie.

Es wurden ernannt: Dr. K. Herzfeld, Privatdozent für theoret. Physik u. Chemie a. d. Universität München, zum a. o. Prof. J. Reid, Prof. f. organ. Chemie a. d. Universität Sydney, z. Mitglied d. Direktoriums d. Chem. Untersuchungslaboratoriums der Universität St. Andrews; Dr. Rothe, wissenschaftl. Mitglied d. Staatl. Nahrungsmitteluntersuchungsanstalt Berlin, z. Regierungsrat; a. o. Prof. Dr. J. Schmidt, Privatdozent a. d. Techn. Hochschule Stuttgart, z. Hauptlehrer f. Chemie a. d. Maschinenbauschule Esslingen a. N. Geh.-Med. Rat Prof. Dr. H. Schulz, Greifswald, ein bekannter Pharmakologe, feierte am 6. August seinen 70. Geburtstag.

Gestorben sind: F. C. Correns, Direktor der Akkumulatoren A.-G. — Dr. A. Marmorek, ein Hauptmitarbeiter Pasteurs in Paris, 60 Jahre alt. — Geh. Hofrat Dr. A. Osann, langjährig. Vertreter d. Mineralogie, Kristallographie und Petrographie a. d. Universität Freiburg (Br.), 63 Jahre alt. — Direkt. Dr. Ruthemeyer, nach kurzem Leiden am 3. August d. J.

⁴⁾ Die Natriumsulfidlösung war mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure und Methyloorange als Indikator eingestellt. Außerdem war sie durch reines Zink nach einem Verfahren genau kontrolliert worden, das demnächst veröffentlicht werden soll.