

Benzaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin, bei Gegenwart von Chlorzink, erhalten wurde.

Ausführliche Mittheilungen über die in Vorstehendem skizzirten Versuche werde ich an anderer Stelle machen.

Marburg, 1. Februar 1901.

**70. Alfred Stock und Cornelius Massaciu:  
Die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens durch  
Kalium-Jodid-Jodat.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Vor einem Jahre berichtete der Eine von uns über die quantitative Fällung des Aluminiums mittels Kalium-Jodid-Jodat-Lösung<sup>1)</sup>, welche unzweifelhaft der Bestimmung durch Ammoniak vorzuziehen ist. Es wurde schon damals darauf aufmerksam gemacht, dass die Mischung von Kaliumjodid- und Kaliumjodat-Lösung noch manche andere brauchbare Verwendung in der analytischen Chemie finden könne. Heute wollen wir zunächst über die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens berichten, welche sich ganz entsprechend der des Aluminiums ausführen lässt und dieselben guten Resultate liefert.

Die Arbeitsweise war die früher angegebene. Zu der schwach sauren Lösung wurde ein Ueberschuss des Kalium-Jodid-Jodat-Gemisches gegeben, nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfatlösung entfärbt und nach Zugabe noch einiger Cubikcentimeter Thiosulfatlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der flockige, rasch absitzende Niederschlag wurde im Heisswassertrichter unter mässigem Drucke filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Jede Analyse dauerte von Anfang bis zu Ende 2–3 Stunden.

Für die Chrombestimmungen benutzten wir eine Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalte. Sie wurde auf dem Wasserbade erwärmt und durch tropfenweisen Zusatz eines Gemenges von Alkohol und concentrirter Salzsäure reducirt.

<sup>1)</sup> Stock, diese Berichte 33, 548 [1900] und Compt. rend. 130, 175 [1900].

Angewandt	Gefunden	Differenz
I. 0.4032 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.4036 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$	+ 0.4 mg
II. 0.4032 » »	0.4037 » »	+ 0.5 »
III. 0.2688 » »	0.2689 » »	+ 0.1 »
IV. 0.2016 » »	0.2013 » »	— 0.3 »
V. 0.2016 » »	0.2015 » »	— 0.1 »
VI. 0.1344 » »	0.1349 » »	+ 0.5 »
VII. 0.0672 » »	0.0676 » »	+ 0.4 »
VIII. 0.0134 » »	0.0132 » »	— 0.2 »

Das Volum der gefällten Lösung betrug 200—300 ccm. Wie die Zahlen zeigen, ist die Fällung auch der verdünntesten Lösungen, welche nur einige Milligramme Chromoxyd in 100 ccm enthielten, vollständig. In diesem Falle giebt bekanntlich die Bestimmung mit Ammoniak häufig unbefriedigende Resultate, wie denn auch bei der Fällung concentrirter Lösungen oft etwas Chrom mit violetter Farbe in Lösung bleibt. Von diesem Uebelstande ist die neue Methode gänzlich frei; dies und die bedeutend flockigere Beschaffenheit des Chromhydroxyniederschlages, der rasch absitzt, sich gut filtriren und auswaschen lässt, geben ihr ohne Zweifel den Vorzug vor der Bestimmung mit Ammoniak.

Zu den folgenden Eisenbestimmungen diene uns eine bekannte Lösung von Mohr'schem Salz, die wir mit etwas Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirten. Die gefundene Eisenoxymenge ist auf Eisenoxydul umgerechnet.

Angewandt	Gefunden	Differenz
I. 0.3646 g $\text{FeO}$	0.3643 g $\text{FeO}$	— 0.3 mg
II. 0.3646 » •	0.3644 » »	— 0.2 »
III. 0.2187 » »	0.2188 » »	+ 0.1 »
IV. 0.1458 » »	0.1458 » »	0 »
V. 0.0437 » »	0.0435 » »	— 0.2 »
VI. 0.0729 » »	0.0734 » »	+ 0.5 »
VII. 0.0729 » »	0.0729 » »	0 »

Auch hier verläuft also die Fällung bei den verdünntesten Lösungen völlig quantitativ, was um so wichtiger ist, als man ja sehr häufig geringe Mengen aus Verunreinigungen herrührenden Eisens zu bestimmen hat und die Fällung mit Ammoniak in so verdünnten Lösungen unvollständig bleibt.

Eines anderen, besonders für Mineralanalysen wichtigen Umstandes sei hier Erwähnung gethan. Die Fällung wird nämlich durch Gegenwart von Magnesium- und Calcium-Salzen nicht beeinflusst. Analyse VI und VII wurden nach Hinzufügung von je einem Gramm Magnesiumchlorid und  $\frac{1}{2}$  g Calciumchlorid ausgeführt<sup>1)</sup>. Bekanntlich

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von Calciumsalz muss die Lösung stark verdünnt werden, um die Ausfällung des schwer löslichen Calciumjodates zu verhindern.

besteht in solchen Fällen bei der Bestimmung mit Ammoniak stets die Gefahr, dass etwas Magnesium und Calcium mit dem Eisen zusammen ausgefällt wird.

Es ist übrigens garnicht nöthig, das als Ferrosalz vorliegende Eisen erst zu oxydiren, da sich die Oxydation beim Erwärmen der Fällungsflüssigkeit durch Einwirkung des Kaliumjodates ganz von selbst vollzieht.

Die folgenden drei Analysen wurden mit einer nicht oxydirten Lösung von Mohr'schem Salz direct vorgenommen, im Uebrigen wie immer verfahren.

	Angewandt	Gefunden	Differenz
I.	0.1458 g FeO	0.1457 g FeO	— 0.1 mg
II.	0.0292 » »	0.0293 » »	+ 0.1 »
III.	0.0146 » »	0.0145 » »	— 0.1 »

Auch beim Eisen ist der Hydroxydniederschlag bedeutend fester und den analytischen Operationen günstiger als der durch Ammoniak erzeugte. Er enthält, wenn die Eisenmenge gross ist, sehr geringfügige Spuren basischen Sulfates; das Endergebniss wird aber dadurch nicht beeinflusst.

Ueber weitere Anwendungen der Fällung mittels Kalium-Jodid-Jodat, speciell über eine Trennung des Zinns vom Antimon, gedenken wir bald zu berichten.

#### 71. W. Marckwald und Alex. Mc Kenzie: Ueber die fractionirte Veresterung und Verseifung von Stereoisomeren.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 28. Januar von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup>: »Ueber eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile« haben wir gezeigt, dass beim Erhitzen von *r*-Mandelsäure mit Menthol die *l*-Säure langsamer als die *d*-Säure in den Menthylester umgewandelt wird, dass also bei unvollständiger Veresterung der unveresterte Antheil der Säure nicht mehr optisch inactiv ist, sondern aus einem Gemisch von *r*- und *l*-Säure besteht, aus welchem reine *l*-Mandelsäure abgeschieden werden konnte.

Wir haben diese Untersuchung inzwischen ein wenig weiter gefördert, und wenn sie auch noch keineswegs zum Abschluss gelangt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2130 [1899].