

Das lufttrockne Salz wurde behufs der Analyse über Chlorcalcium getrocknet, wobei es nichts Wesentliches verlor. Da die Abwesenheit der Schwefelsäure, der Salzsäure und des Natrons durch die Untersuchung besonders nachgewiesen war, so wurde nur das Wasser und das Manganoxydul direct bestimmt und die Phosphorsäure aus dem Verluste.

Das lufttrockne Salz verlor im Luftbade bei 80° noch nichts; bei 110° C. verloren 0,4091 Grm. der Krystalle 0,0952 Grm.

Wasser = 23,27 pC.

Durch nachheriges Glühen verloren sie noch

0,0327 Grm. = 7,99 „

Danach ist der gesammte Wassergehalt = 31,26 „

Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, mit etwas Eisenchlorid und essigsaurem Natron versetzt und gekocht. Nachdem mit dem Eisenoxyde die Phosphorsäure abgeschieden war, wurde mit oxalsaurem Kali und etwas kohlensaurem Natron das Manganoxydul gefällt, gegläht und gewogen. Das geglähte  $Mn^3 O^4$  wog 0,1533 Grm. Also :  $MnO = 34,86$  pC.

Diefs entspricht der Formel :

$PO^5 + \left\{ \begin{array}{c} 2 Mn O \\ HO \end{array} \right. + 6 aq.$		
	berechnet	gefunden
2 Mn O	889,37 34,62	34,86
7 HO	787,36 30,65	31,26
PO <sup>5</sup>	892,04 34,73	33,88
	<hr/> 2568,77 100,00	<hr/> 100,00.

## Ueber die Bestimmung des Chroms; von Dr. H. Schwarz.

Der Gebrauch der Chrompräparate in der Färberei ist hinreichend bekannt; die Verfälschung derselben nicht ungewöhn-

lich, das Grundmaterial, der Chromeisenstein, nicht allzu häufig und von sehr wechselnder Zusammensetzung und so glaubte ich denn der Industrie und der Wissenschaft einen Dienst zu erweisen, indem ich an die Stelle der etwas complicirten und auch wohl ungenauen Gewichtsmethoden bei der quantitativen Bestimmung des Chroms, eine sehr einfache Maafsmethode zu setzen strebte.

Ich fühle mich gedrungen an dieser Stelle dem Herrn Prof. Steinberg in Halle meinen besten Dank für die freundliche Aufnahme in seinem Laboratorium zu sagen, in dem ich die unten erwähnten Versuche durchgeführt habe.

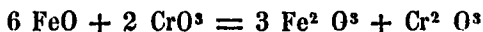
Das bis jetzt gewöhnliche Verfahren bestand darin, dafs man entweder die Chromsäure durch  $\text{PbO} + \overline{\text{A}}$  als  $\text{CrO}_3 + \text{PbO}$  oder das Chromoxyd durch Kochen fällte. Ersteres war etwas löslich in Wasser, letzteres war schwierig von dem eingemengten Alkali zu befreien.

Vohl oxydirt alles Chrom zu Chromsäure, indem er bei  $\text{Cr}^2 \text{O}^3$  Chlor in eine alkalische Lösung desselben leitet, eindampft und bis zur Zerstörung des beigemengten  $\text{K}_2\text{O} + \text{ClO}^5$  erhitzt. Alsdann bringt er in dem Apparat von Will und Fresenius, das erzeugte chromsaure Kali mit Oxalsäure zusammen und ermittelt nun die weggegangene Kohlensäure, ganz wie bei der Braunsteinanalyse. Die Formel  $2 \text{CrO}^3 + 3 \text{C}^2 \text{O}^3 = \text{Cr}^2 \text{O}^3 + 6 \text{CO}^2$  ergibt daraus die Menge des vorhandenen Chroms.

Meine Methode ist nun folgende :

Ich mufs auch alles Chrom in Chromsäure umgewandelt haben und führe daher das Chromoxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali, in diese Oxydationsstufe über.

Diese  $\text{CrO}^3$  wird nun aufs allerleichteste und rascheste durch ein Eisenoxydulsalz reducirt, was nach der Formel :



geschieht.

Habe ich eine bekannte Menge FeO genommen, das jedenfalls überschüssig ist und bestimme nun nach Marguerite's Methode durch Zufügen einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali, bis die rothe Farbe durch Reduction nicht mehr verschwindet, den Rest von unoxydirtem FeO, so giebt die Differenz des angewendeten und des übriggebliebenen FeO. die Menge des durch die  $\text{CrO}^3$  oxydirten FeO und somit des enthaltenen Cr,  $\text{Cr}^2 \text{ O}^3$  oder  $\text{CrO}^3$ . Es ergiebt sich aus obigen Formeln, daß  $1,000 \text{ Fe} = 0,3143 \text{ Cr} = 0,4571 \text{ Cr}^2 \text{ O}^3 = 0,600 \text{ Cr O}^3$  etc. entspricht.

Man könnte auch 2,100 Grm. Fe abwiegen, die durch 100 CC. Chameleon oxydirt werden müßten und dazu, wenn man :

das Cr in pC. wissen wollte 0,660 Grm. Substanz

„  $\text{Cr}^2 \text{ O}^3$  in „ „ „ 0,960 „ „

die  $\text{CrO}^3$  „ „ „ „ 1,260 „ „

abwiegen.

Hätte man nun a Vol. (CC.) Chameleonlösung zur Vollendung der Oxydation gebraucht, so enthielte die fragliche Substanz (100 — a) pC. Cr,  $\text{Cr}^2 \text{ O}^3$ ,  $\text{CrO}^3$ , je nachdem man 0,660 Grm. — 0,960 Grm. etc. abgewogen hätte.

Um nun etwas genauer auf die Ausführung der Operation einzugehen, so wiegt man 2,100 Grm. Eisen ab, das man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Statt dessen kann auch eine Lösung von Eisenvitriol abgemessen oder abgewogen werden, deren Gehalt an Eisen man ein für allemal kennt und gerade so viel, daß diese Menge auch 2,100 Grm. Fe enthält. Die Lösung oxydirt sich nicht so leicht, als man glauben sollte, wenn sie hinreichend sauer ist und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. So brauchten z. B. 25 CC. Eisenlösung, frisch bereitet, 25 CC. Chameleon. Nach sechs Wochen, wobei

das Gefäß oftmals geöffnet worden war, waren noch immer 25 CC. Chameleon zur Oxydation nöthig. Das Chameleon hatte sich aber ein wenig verschlechtert, denn nachdem ich von neuem 25 CC. FeO Lösung abgemessen und durch Zink reducirt hatte, brauchte ich nun 25,2 CC. Chameleon.

Zu dieser sauren und stark verdünnten Eisenlösung setzt man nun, wenn die Chromsäure eines Salzes etc. bestimmt werden soll, 1,260 Grm. desselben, nachdem man die etwa durch Salzsäure resp. Schwefelsäure fällbaren Basen desselben entfernt und so eine klare Lösung von  $\text{CrO}^3$  gewonnen hat, hinzu. Es zeigt sich sogleich eine lebhaft grasgrüne Färbung, falls wirklich das Eisenoxydul im Ueberschufs vorhanden war. Sonst fällt leicht das braune  $\text{Cr}^2 \text{O}^3 + \text{CrO}^3$  nieder.

Die verschiedenartigen Chromoxyde und ihre Salze werden vor allem fein gepulvert und wo möglich in wasserfreiem Zustande angewendet, um das Aufschäumen und Verspritzen bei der folgenden Operation zu vermeiden.

Bei dem Chromeisenstein ( $\text{FeO} + \text{Cr}_2 \text{O}_3$ ), der sehr verschiedenartig in seinen einzelnen Stücken zusammengesetzt seyn kann, muß man eine mittlere Probe, wie bei dem Chlorkalk nehmen und äußerst fein pulvern. Alsdann bringt man in einem Tiegel von chemisch reinem Silber festes, möglichst wasserfreies Kalihydrat zum Schmelzen und erhitzt es so lange, bis es ruhig und ölarartig fließt. Nun mäßigt man die Flamme und trägt 0,960 Grm. Substanz ein, wenn man nämlich das  $\text{Cr}^2 \text{O}^3$  in pC. bestimmen will. Ist dieß vollständig vom Kali benetzt, so fügt man kleine Stücken geschmolzenes  $\text{KO} + \text{ClO}^5$  hinzu und regelt nun sorgfältig die Flamme.

Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff; zugleich färbt sich aber die Masse immer gelber und endlich wird sie, nachdem alles  $\text{KO} + \text{ClO}^5$  zersetzt ist,

klar und durchsichtig, so daß der Boden mit Silberganz durchscheint.

Vor Verlusten muß man sich natürlich sorgfältig hüten.

Der Tiegel wird abkühlen gelassen, in ein Becherglas gesetzt und mit heißem Wasser übergossen, alsdann sorgfältig herausgenommen, abgespritzt und bei Seite gestellt; die Flüssigkeit muß etwas abkühlen und wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt, bis sie orange erscheint.

Eine Entwicklung durch die  $\text{Cl H}$  ist dann nicht zu fürchten, wenn die Temperatur nicht zu hoch war. Geringe ungelöste schwarze Flocken braucht man nicht zu berücksichtigen; es sind dies Spuren von metallischem Silber aus dem Tiegel.

$\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O}^2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  oder  $2 \text{Cr O}^3 + \text{Cr Cl}^3$  wurde in Glasröhren eingeschmolzen, gewogen und diese unter der Flüssigkeit zerbrochen.

Zu der Lösung, die außer  $\text{Cr}^2 \text{O}^3$  und  $\text{Fe}^2 \text{O}^3$  noch  $\text{FeO}$  enthält, füge ich nun aus einer Bürette die Chameleonlösung. Man darf nicht etwa glauben, daß die grüne Farbe der Flüssigkeit die rothe des Chameleons verdecke. Im Gegentheil, es scheint, als ob gerade der Contrast der Complementärfarben sogar die Beurtheilung erleichtere.

Um nicht zuviel Chameleon zu verschwenden, habe ich oft, wenn mir der ungefähre Gehalt an  $\text{CrO}^3$  oder  $\text{Cr}^2 \text{O}^3$  bekannt war, nur eine Kleinigkeit mehr, als das gerade erforderliche Eisen abgewogen und durch Decimallösungen von  $\text{KO} + \text{Mn}^2 \text{O}^7$  die Operation vollendet.

Beimengungen von nicht oxydirenden Stoffen können die Analyse natürlich nicht beeinträchtigen. Von den andern hier in Betracht kommenden Stoffen kann :

a)  $\text{ClO}^5$  durch Erhitzen zerstört werden.

b) Die  $\text{NO}^5$  wirkt nicht in der Kälte und bei größerer Verdünnung auf  $\text{FeO}$  ein.

c) Die  $\text{NO}^3$ , die beim Schmelzen des  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  mit  $\text{KO} \times \text{NO}^5$  leicht entsteht, störte mich anfangs sehr; sie oxydirt das  $\text{FeO}$  und dessen ungeachtet reducirt sie in saurer Lösung sogleich die  $\text{CrO}^3$ . Endlich gelang es mir, dieselbe durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salniak bis zur neutralen Reaction zu entfernen. Es bildet sich dann  $\text{N H}^4 \text{O} + \text{NO}^3$ , das sich in neutralen Flüssigkeiten bei  $50^\circ \text{C.}$  schon in  $\text{N}$  und  $\text{HO}$  zerlegt.

d) Mangansäure wird ebenfalls durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salniak zerstört. Es scheidet sich  $\text{Mn O}^2$  ab, das man abfiltrirt.

e)  $\text{FeO}^3$ , wenn sie sich bilden sollte, wird schon beim Uebergießen mit heißem Wasser zersetzt.

Die Methode wurde an saurem chromsaurem Kali, neutralem chromsaurem Kali, chromsaurem Baryt, chromsaurem Quecksilberoxydul, chromsaurem Chromchlorid, Chromoxyd, Chromalaun geprüft und hierbei sehr gute Resultate erhalten. Ferner wurde ein Chromeisenstein, der 36,2 — 36,4 pC. Chromoxyd gab und Chromocker von Halle der 1,9 — 2,1 pC. Chromoxyd gab, auf gleiche Weise analysirt.

## Untersuchungen über die Amylreihe;

von *Heinrich Medlock.*

(Gelesen vor der Chemical Society in London.)

Seit die Untersuchungen von Dumas\*) und Cahours\*\*) die chemische Natur des Kartoffelfuselöls und seine Beziehung zu verschiedenen andern Körpern festgestellt haben, ist dieser Körper von vielen Chemikern studirt worden. Balard\*\*\*),

\*) Annalen der Chemie Bd. XIII, S. 80.

\*\*) Ebendasselbst Bd. XXX, S. 288. Bd. XXXVII, S. 164.

\*\*\*) Ebendasselbst Bd. LII, S. 311.