Molybdänmengen, bei denen, wie gezeigt, das einfache Glühverfahren versagt. Dahin zielende Versuche sind dem Abschluss nahe.

Aus dem Gesagten geht also deutlich hervor, dass das bei der nassen Oxydation mit nachfolgendem Glühen nach Kollock und Smith erhältliche Endprodukt nur dann MoO_3 ist, wenn man bis mindestens 400° erhitzt.

Gegenstand der zweiten Mitteilung soll sein: Festlegung der Bedingungen für die elektrolytische Abscheidung grosser Mengen Molybdänsesquioxidhydrat bis zu 1 g und darüber, Aufklärung der bei der Elektrolyse stattfindenden Vorgänge, Titration des Molybdäntrioxyds mit Hilfe eines durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmenden Indikators, die schnelle Umwandlung grosser Mengen Oxydhydrat in Molybdäntrioxyd und Ermittlung der Stabilitätsbedingungen für die Oxyde des Molybdäns und deren Hydrate.

Es ist uns ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Classen zum Schlusse zu danken für die Förderung, die er dieser Untersuchung bei jeder Gelegenheit angedeihen liess.

Aachen, März 1912.

Elektrochemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule.

Über eine Methode zur Analyse von Platinlegierungen.

Von

Dr. H. Arnold.

Die Analyse von Legierungen, die aus Platin, Kupfer, Silber, Nickel und Eisen bestehen, ist nach den zur Zeit vorhandenen Verfahren sehr umständlich und zeitraubend. Man löst die Legierungen in Königswasser, raucht mit Salzsäure mehrere Male ab und kann nun zunächst das Platin von den übrigen Metallen auf zwei verschiedenen Wegen trennen. Einmal kann man das Platin durch Reduktionsmittel als Metall abscheiden, und zwar durch 24-stündiges Kochen mit Ameisensäure, wobei aber stets etwas Nickel und etwa vorhandenes Kupfer mitfallen. Ferrosulfat in alkalischer Lösung, das Platin schneller ausfällt, ist bei einer Gesamtanalyse nicht anwendbar, ebenso wenig die Reduktion mit Zink oder Magnesium in salzsaurer Lösung. Auch die zweite Methode, die Ansäuerung des Platins aus 5-prozentiger mineral-saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ist umständlich, da man zur voll-

ständigen Abscheidung des Platins erst mehrere Stunden Schwefelwasserstoff in der Wärme und dann bis zum Erkalten einleiten muss und am besten über Nacht unter einer Glocke in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre stehen lässt. Das ausgefällte Platinsulfid muss dann in Königswasser gelöst und nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, um es von mitgefallenem Nickel zu befreien. Ausserdem befindet sich eventuell vorhandenes Silber und Kupfer beim Platin, so dass man nach zweitägiger Arbeit das Platin noch nicht rein hat und nun auch erst an die Bestimmung der anderen Bestandteile gehen kann.

Viel einfacher und genauer gestaltet sich das von mir angewendete Verfahren. Ich benutze die Tatsache, dass die meisten Metallchloride, speziell die hier in Betracht kommenden, Nickel-, Eisen- und Kupferchlorid, in Alkohol leicht löslich sind, während das Platinchlorid durch Überführen in Kaliumplatinchlorid in Alkohol unlöslich gemacht werden kann. Man braucht also nur das auf dem Wasserbade zur Trockene gedampfte Gemisch der Chloride einige Male mit Alkohol auszuziehen, um das Platin von den anderen Metallen zu trennen. Die alkoholische Lösung dampft man ein und arbeitet dann nach bekannten Methoden weiter, wobei man zweckmäßig das Eisen nach dem Verfahren von Rothe¹⁾ mit Äther extrahiert.

Die Ausführung im Einzelnen gestaltet sich folgendermaßen: 1 g der Legierung wird in gelinder Wärme in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockene gedampft und mit Salzsäure dreimal abgeraucht. Alsdann nimmt man mit 10 *ccm* Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,12) auf und gibt zirka 1 g Kaliumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Flüssigkeit wird nunmehr auf nur schwach siedendem Wasserbade zur Trockene gebracht und das Salzgemisch mit einem Platinspatel oder breit gedrückten Glasstabe etwas zerrieben. Man übergiesst den Rückstand mit 50 *ccm* Methyl- oder Äthylalkohol, rührt gut durch und dekantiert dann durch ein kleines Filter ab. Zweckmäßig nimmt man die Lösung in einer halbrunden Porzellanschale vor, deren Ausguss man einfettet und die man auf ein Uhrglas setzt, um an der Schale aussen entlang laufende Tropfen auffangen zu können. Das Auswaschen mit Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis der Alkohol ganz farblos bleibt, was nach 4 bis 5-maligem Aufgiessen der Fall ist. Nunmehr wird das Filter, das nur ganz geringe Mengen Platinsalz enthalten darf,

¹⁾ Mitteilung d. Kgl. Techn. Versuchsanstalt 1892, S. 123; diese Zeitschrift 40, 809.

mit etwas Alkohol ausgewaschen, während man die Hauptmenge des Kaliumplatinchlorids auf dem Wasserbade trocknet. Das Filter wird im bedeckten Tiegel vorsichtig verascht und, nachdem keine Dämpfe mehr auftreten, unter Luftzutritt geglüht. Jetzt gibt man das Platinsalz, das noch überschüssiges Kaliumchlorid enthält, hinzu und erhitzt erst schwach und dann langsam stärker, bis ein Schmelzen des Kaliumchlorids eingetreten ist. Eine völlige Reduktion des Kaliumplatinchlorids zu Platin und Kaliumchlorid tritt aber selbst bei starkem Glühen nicht ein, ist indessen leicht durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu erreichen. Nunmehr bringt man den ganzen Tiegelinhalt in ein kleines Becherglas und erhitzt erst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit verdünntem Ammoniak eine Zeit lang auf dem Wasserbade. Dadurch entzieht man einmal dem Platin das Kaliumchlorid, und zweitens löst sich das vorhandene Silber auf, das bei der Trennung mit Alkohol beim Platin zurückgeblieben war. Das Platin wird abfiltriert und mit heissem, anfangs schwach ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Es empfiehlt sich, das Platin im Platintiegel mit Flusssäure abzurauchen, da sich in Folge des Lösens in Königswasser und Abdampfens mit Salzsäure häufig erhebliche Mengen Kieselsäure aus den Gefäßen vorfinden.

Die Abscheidung des Platins als Ammoniumplatinchlorid, das beim Glühen nur Platin hinterlässt, ist wegen der erheblichen Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol nicht anwendbar.

Im Filtrat vom Platin fällt man das Silber am besten mit Schwefelwasserstoff und nicht mit Salzsäure, da Silberchlorid in der überschüssigen Kaliumchloridlösung etwas löslich ist, und bringt es als Silber oder Silberchlorid zur Wägung.

Die alkoholische Lösung der Chloride wird auf dem Dampfbade in schräg gestelltem Rundkolben zur Trockene verdampft, mit verdünnter Salzsäure in eine Porzellanschale übergespült und nochmals eingedampft. Zur Trennung des Eisens vom Nickel nach dem Verfahren von Rothe¹⁾ nimmt man mit 5 bis 10 *ccm* Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,10) auf und spült die Lösung in den oberen Ballon eines Rothe'schen Schütteltrichters über. Nunmehr gibt man 5 *ccm* Äthersalzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) — durch vorsichtiges Sättigen von konzentrierter Salzsäure mit Äther hergestellt — hinzu, füllt fast ganz mit Äther und

¹⁾ Loc. cit.; vergl. auch Mylius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **44**, 1315.

schüttelt gut durch. Die untere wässrige Schicht lässt man in den unteren Ballon, der zu $\frac{2}{3}$ mit Äther gefüllt ist, ab, gibt in den oberen Ballon 10 *ccm* Äthersalzsäure (1,10) und schüttelt wiederum. Die vom Eisen befreite Nickellösung lässt man in eine Porzellanschale ab und schüttelt die Ätherextrakte 4 bis 5 mal mit Äthersalzsäure (1,10) aus, wobei man für den unteren Ballon die aus dem oberen Ballon abgelassene salzsaure Schicht verwenden kann. Nach diesem eleganten Verfahren lässt sich das Eisen bis auf Spuren von Kupfer und Nickel trennen, während jede andere Trennung, etwa die Ausfällung des Eisens mit Ammoniak oder die des Kupfers und Nickels mit Schwefelwasserstoff stets mehrere Male ausgeführt werden muss und daher viel zeitraubender ist. Das Eisen aus dem Äther schüttelt man mit Wasser aus und kann es nun entweder mit Ammoniak ausfällen und als Eisenoxyd zur Wägung bringen oder maßanalytisch bestimmen. Das so abgeschiedene Eisen enthält keine Spur Kupfer oder Nickel.

Die Kupfer-Nickelchloridlösung wird in mäßiger Wärme von etwa aufgenommenem Äther befreit und dann mit $\frac{1}{2}$ *ccm* konzentrierter Schwefelsäure abgedampft, um die Chloride in Sulfate zu überführen. Man nimmt nun mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf, macht ammoniakalisch, wobei eventuell zurückgebliebene Spuren Eisen ausfallen und abfiltriert werden, und setzt dann so viel Schwefelsäure zu, dass eine 5 % freie Säure enthaltende Lösung entsteht. In die 80° warme Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das ausgeschiedene Kupfersulfid als Kupferoxyd oder, wenn mehr als 0,01 *g* vorhanden ist, in bekannter Weise elektrolytisch. Das Kupferoxyd, beziehungsweise die durch Elektrolyse von Kupfer befreite Lösung kann noch ganz geringe Mengen Nickel enthalten, die man am besten nach Brunck¹⁾ mit Dimethylglyoxim bestimmt. Auch Spuren Platin fallen bei der Schwefelwasserstofffällung mit dem Kupfer aus; es wurden aber nie mehr als 0,5 *mg* gefunden.

Das Filtrat vom Kupfer wird auf ein ganz kleines Volumen gebracht, wodurch es gleichzeitig von Schwefelwasserstoff befreit wird, mit gesättigter Ammonsulfatlösung und 50 *ccm* Ammoniak (25-prozentig) versetzt und das Nickel elektrolytisch, am besten in dem Frary'schen Apparat²⁾ niedergeschlagen.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 20, 1844; Stahl und Eisen 28, 331.

2) Zeitschrift f. Elektrochemie 13, 308.

Im Folgenden gebe ich die Zahlen einiger Legierungen, die nach obigem Verfahren untersucht wurden.

Platin . .	60,13	55,33	70,45	45,37 $\frac{0}{0}$
Kupfer . .	15,47	11,30	7,91	20,52 «
Silber . .	3,19	2,74	1,80	0,95 «
Nickel . .	14,56	19,98	16,17	22,61 «
Eisen . .	6,67	10,54	3,78	10,67 «
	100,02	100,09	100,11	100,12 $\frac{0}{0}$.

Die Analysen lassen sich bequem in 2 Tagen ausführen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das beschriebene Verfahren noch weiterer Ausdehnung fähig ist. Man kann einerseits die in Alkohol löslichen Chloride vom Platin dadurch trennen, dass man das Platin in Kaliumplatinchlorid überführt. Andererseits kann man aber auch in Alkohol unlösliche Chloride, wie Silber- und Bleichlorid vom Platin scheiden, indem man das in Alkohol leicht lösliche Natriumplatinchlorid bereitet. Demnach beschränkt sich das Verfahren nicht auf die vorstehend erwähnten Legierungen, sondern wird sich leicht auf alle möglichen Platinlegierungen übertragen lassen.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Die indirekte Bestimmung des Alkohols im Bier.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

Zur indirekten Bestimmung des Alkohols in geistigen Getränken bedient man sich vielfach eines Verfahrens und einer Formel, die beide bereits im Jahre 1830 von E. Tabarié¹⁾ angegeben wurden. Man ermittelt das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit D_{t_0/t_0} , entgeistet sie durch Eindampfen, bringt sie alsdann durch Zugabe von destilliertem Wasser auf das Anfangsvolum zurück und bestimmt das spezifische Gewicht $d_{t_0/t_0}^{(e)}$ der so gewonnenen Lösung der Extraktstoffe. Dann findet man mittels der Formel

$$d_{t_0/t_0}^{(a)} = 1 + D_{t_0/t_0} - d_{t_0/t_0}^{(e)}$$

¹⁾ Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie **20**, 625 (1830).