

nötig sind — auf 50 *ccm* aufgefüllt wird. Nach kräftigem Umschütteln filtriert man nach 1 Stunde und erhitzt 10 *ccm* des Filtrats, entsprechend 0,5 *g* Substanz, mit 50 *ccm*  $n\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 10 *ccm* Schwefelsäure in einem 250 *ccm*-Kolben 60 Minuten auf dem Wasserbade. In 50 *ccm* der nach dem Abkühlen bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit ermittelt man den Überschuss an  $n\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch Titration mit  $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , nachdem man etwas Jodkalium zugesetzt hat. Will man auch den Gehalt an Phosphiten ermitteln, so unterlässt man bei einer zweiten ganz in der eben beschriebenen Weise ausgeführten Untersuchung die Fällung mit Bleiazetat. Die Differenz zwischen beiden Resultaten ergibt dann die Menge der Phosphite. 1 *ccm*  $n\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entspricht 0,021273 *g*  $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2$ , 0,022014 *g*  $\text{NaP H}_2\text{O}_2$ , 0,026039 *g*  $\text{KPH}_2\text{O}_2$ , 0,016514 *g*  $\text{HPh}_2\text{O}_2$ , 0,025382 *g*  $\text{Mn}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,020917 *g*  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PH}_2\text{O}_2)_3$  und 0,016264 *g* —  $\text{PH}_2\text{O}_2$  (Radikal).

**Die Bestimmung der Alkalität in Lösungen von Bleichpulver** wird nach Blattner<sup>1)</sup> in der Weise ausgeführt, dass man unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit Normalsäure titriert. K. J. P. Orton und W. J. Jones<sup>2)</sup> halten diese Methode nicht für richtig, denn die Entfärbung der durch den Indikator rot gefärbten Flüssigkeit wird, wenn man mit Normalschwefelsäure titriert, nicht durch den Überschuss an Normalsäure, sondern durch das infolge der Einwirkung von Salzsäure auf unterchlorige Säure in Freiheit gesetzte Chlor herbeigeführt. Dies beweist schon der Umstand, dass ein weiterer Zusatz eines Überschusses von Alkali zu der titrierten Flüssigkeit die Rotfärbung nicht wieder hervorruft. Bei der starken Hydrolyse der Hypochlorite tritt die Entfärbung vor der vollständigen Neutralisation der Flüssigkeit ein, sie führt infolgedessen zu Werten, die zu niedrig sind.

Orton und Jones haben nun ein Verfahren ausgearbeitet, das sowohl zur Untersuchung von Bleichpulverlösungen als auch zur Bestimmung von Kalziumoxyd oder -hydroxyd in basischen Hypochloriten dienen kann, wenn sich auch mit demselben Alkalihydroxyde und -karbonate in Bleichflüssigkeiten nicht auseinanderhalten lassen.

Man bringt eine gemessene Menge annähernd  $\frac{1}{10}\text{HCl}$  in einen Drechselkolben und lässt ein bekanntes Volumen der Bleichflüssigkeit zufließen. Dann lässt man, indem man den Kolben vor Licht sorgfältig schützt, einen starken, staubfreien Luftstrom durch die Flüssigkeit gehen, bis nach Zufügen eines Tropfens einer  $\frac{1}{10}\%$ igen Lösung von Methylorange dieses nicht mehr gebleicht wird, und man sich so überzeugt hat, dass alles Chlor verjagt ist. Der Überschuss an Säure wird dann durch  $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{CO}_3$  zurücktitriert. Bei der Untersuchung von basischen Hypochloriten wird das Verfahren nur insofern geändert, als man zunächst die abgewogene feste Substanz in den Kolben tut und dann erst die Säure.

1) Bull. soc. chim. de France 1, 116 (1891). — 2) Analyst 34, 317 (1909).

Die beschriebene Methode liefert einwandfreie Resultate, wenn folgende 3 Punkte beachtet werden. Während des Luftdurchsaugens darf keine unterchlorige Säure entweichen, sie muss mit der zugesetzten Salzsäure vollkommen in Reaktion treten. Alles Chlor muss gasförmig entweichen und nicht etwa zu Salzsäure reduziert werden. Die Salzsäure darf schliesslich auf Chlorate in den angewandten Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirken.

Für die Wertbestimmung des Gipses macht A. Cavazzi<sup>1)</sup> Vorschläge, welche die Untersuchung sowohl des Rohmaterials als auch des fertig gebrannten Produktes umfassen. Die Menge der das rasche Erhärten bewirkenden aktiven Substanz wird ermittelt, indem man 1,5 g der Probe mit 1,5% einer gesättigten Kalziumsulfatlösung<sup>2)</sup> behandelt, filtriert, 1000 ccm des Filtrats mit Natriumkarbonat im Überschuss aufkocht und das gefällte Kalziumkarbonat nach dem Abfiltrieren bei 100° trocknet und wägt. In derselben Weise wird auch der Kalkgehalt der Kalziumsulfatlösung bestimmt, und man erhält aus der Differenz der beiden Gewichte die Menge der in 1 g der Probe enthaltenen aktiven Bestandteile, ausgedrückt als  $\text{CaCO}_3$ , von welchem 1 Teil 1,36 Teilen Kalziumsulfat äquivalent ist.

Das hygroskopische Wasser im Rohmaterial ergibt sich, indem man 5 oder 10 g im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz belässt oder bei 55–60° trocknet. Man muss sich aber von der Abwesenheit von wasserhaltigem Magnesium- oder Natriumsulfat überzeugen, da sonst unrichtige Ergebnisse erhalten werden.

Die Gesamtfeuchtigkeit im Rohmaterial wie im gebrannten Gips ermittelt man so, dass man 5 g in einem Ölbad zunächst auf 150° und dann auf 300° erhitzt und einen schwachen Luftstrom durchleitet. Eine Zersetzung von Kalziumkarbonat ist kaum zu befürchten, dagegen wirkt die Anwesenheit grösserer Mengen organischer Bestandteile störend.

Das Absorptionsvermögen des gebrannten Gipses in bezug auf Wasser stellt man fest durch Anrühren von 1 g der zu untersuchenden Substanz mit 2 ccm destilliertem Wasser, nachheriges Stehenlassen während 2 Stunden in feuchter Luft unter einer Glasglocke und Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht. Theoretisch nimmt 1 g gebrannter Gips um 0,264 g an Gewicht zu.

Die unlöslichen Verunreinigungen, Ton, Kieselsäure, Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Eisenoxyd, vereinzelt auch Baryum- und Strontiumsulfat, bestimmt man in der Weise, dass man 2 g des fein geriebenen Rohmaterials mit 250 ccm, bzw. 2 g von gebranntem Gips mit 300 ccm einer halbgesättigten Natriumchloridlösung 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur verrührt, eine halbe Stunde stehen lässt, dann abfiltriert und mit siedendem Wasser auswäscht. Der Rückstand wird bei 100° C. getrocknet und gewogen.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 43, II, 71 (1913); durch Chem. Zentrbl. 84, II, 1168 (1913). — <sup>2)</sup> Jede wenn auch geringe Übersättigung ist peinlichst zu vermeiden.