

Robertson empfiehlt Methylenblau als Färbungsmittel für die Fasern beim Einbetten in Canadabalsam. In bezug auf die Dialyse habe er beobachtet, daß eine 5%ige Lösung von Schießbaumwolle in Aceton, welche von reinem Aceton durch Hausenblase getrennt war, innerhalb eines Jahres im Betrag von 2% des ganzen in das äußere Aceton übergeht, und zwar passierten sowohl Nitrocellulosen mit niederem als auch solche von hohem Stickstoffgehalt die Membran.

Ling weist in bezug auf die von allen beobachtete Tatsache der Linksdrehung der Cellulose in Schweitzers Reagens darauf hin, daß kürzlich durch Großmann²⁹⁾ festgestellt wurde, alkalische Kupferlösungen seien imstande, die Drehung gewisser optisch aktiver Körper in Lösung umzukehren.

L. Johnson war der Ansicht, Mosenthal habe die Ergebnisse seiner Tabellen nicht genügend verwertet. Wenn man die Spalte der Brechungsindices und die Spalte der nitrierten Baumwolle übersehe, so variierten die Zahlen in umgekehrtem Verhältnis zu der Nitrierung der Baumwolle. Die Löslichkeiten variierten direkt, während die Brechungsindices in umgekehrtem Verhältnis variierten. Dies könne nicht zufällig sein. Nach seiner Ansicht liege diesen Verhältnissen ein Gesetz zugrunde, welches die Nitrierung mit dem Brechungsindex und der Löslichkeit verbinde. Zur Unterstützung der refraktometrischen Bestimmungen empfehle er zwei andere Methoden, die eine bekannt als Tyndalleffekt, die andere auf der Tatsache ruhend, daß viele kolloidale Lösungen merkwürdige Absorptionsstreifen zeigten.

Rintoul fügte hinzu, daß der Durchschnitt von mehreren Bestimmungen der Dichte von Schießbaumwolle zur Zahl 1,675 führe. Die zuverlässigste Bestimmungsweise würde durch Einführung von flüssigem Paraffin in das Bestimmungsrohr erreicht, in welchem ein bekanntes Gewicht trockener Baumwolle vorhanden sei. Das Rohr müsse gut evakuiert werden, um die Luft auszutreiben. In bezug auf die Unterschiede der Stickstoffresultate nach der Waltham-Abege- und Ardeermethode mit Langes Nitrometer ist er der Ansicht, daß die angegebene Zahl Mosenthals zu hoch gegriffen sei. Wiederholte Vergleiche der beiden Methoden mit identischem Material durch dieselben und durch verschiedene Experimentatoren zeigten einen nicht größeren Unterschied als 0,1%, wobei die Ardeermethode das höhere Resultat lieferte. Den Schluß der Diskussion bildete die Bemerkung Mosenthals bezüglich der Konstitution der Cellulose, er halte die Cellulose nicht für isocyclisch und möchte auch bezweifeln, daß dieselbe heterocyclisch sei, wie Green angenommen habe, dagegen habe man sie auf Grund physikalischer Daten als aliphatisch anzusehen. Näher eingehend auf die thermischen Daten, die Cross als wichtig ansehe, weise er darauf hin, daß nach Ansichten von Autoritäten der Charakter der Resultate nach dieser Richtung enttäuschte.

(J. Soc. Chem. Ind. 1907, 443—450. Vortrag, gehalten im Burlingtonhouse am Mo. 8./4. 1907.)

²⁹⁾ Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1906, 1024.

Bestimmung des Quecksilbers durch Reduktion des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit Wasserstoffperoxyd.

Von A. KOLB und A. FELDHOFFEN.

Mitteilung aus dem chem. Inst. von W. Stadel, Techn. Hochschule, Darmstadt.

(Eingeg. d. 25./9. 1907.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns durch eine Notiz¹⁾ mitgeteilt, daß Quecksilberoxydsalze durch Wasserstoffperoxyd unter bestimmten Bedingungen entweder zu Mercurchlorid oder zu metallischem Quecksilber reduziert werden können. Inzwischen ist mit Unterstützung einiger Mitarbeiter diese Reaktion eingehender geprüft worden, um dieselbe eventuell als quantitative Trennungsmethode zu verwenden. In letzter Linie sollte dabei hauptsächlich in der vollständigen Fällung als Mercurchlorid für die analytische Praxis ein bequemer Ersatz für die mit vielen Fehlerquellen behaftete Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid erreicht werden. Über die zahlreichen Versuche zur Abscheidung des Quecksilbers in metallischem Zustande, sowie über die Verwendung dieser Reaktion zur Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen, soll an anderer Stelle berichtet werden. Hier mögen nur die Resultate über die Reduktion zu Mercurchlorid mitgeteilt werden. Diese Reduktion zu Chlorür, das seinerseits entweder gewichtsanalytisch oder besser maßanalytisch ermittelt werden kann, ist quantitativ mit Perhydrol leicht zu erreichen, sodaß auf diesem Wege auch die quantitative Bestimmung der Quecksilbersalze ausführbar ist.

Nach den Ergebnissen der früheren Versuche konnte die Reduktion der Quecksilbersalze zu Mercurchlorid mit Perhydrol nur in neutraler oder ganz schwach saurer Lösung erwartet werden, denn in Gegenwart starker Säuren findet überhaupt keine Reaktion statt, und in nur schwach alkalischer Flüssigkeit geht die Reduktion weiter. Da nun beim Übergang des Mercurchlorids in Mercurchlorid Salzsäure frei wird, so mußte die letztere neutralisiert werden, wozu wir Natriumacetat, Calciumcarbonat, Natriumcitrat, Seignettesalz und Ammoniumtartrat verwendeten.

Bei unseren Versuchen über die Reduktion der Quecksilbersalze in alkalischer Flüssigkeit hat sich gezeigt, daß ein Zusatz von Glycerin die Abscheidung des metallischen Quecksilbers sehr vorteilhaft beeinflusst. Dieser Zusatz hat nun auch die Reduktion zu Mercurchlorid in einigen Fällen sehr begünstigt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die betreffenden Mischungen auf angeheiztem Wasserbade während der angegebenen Zeit erhitzt, dann verdünnt und nach dem Abfiltrieren des Niederschlags auf einen Quecksilbergehalt mit Schwefelwasserstoff und Stannochlorid in der üblichen Weise geprüft wurden. Die Quecksilberlösung enthielt im Liter 5 g HgCl₂, das Perhydrol war 3%ig.

¹⁾ Chem.-Ztg. 25, 21.

I. Reduktion in Gegenwart von Natriumacetat.

50 ccm HgCl_2 , 50 ccm Glycerin 1:10, 20 ccm Acetat 1:10, 20 ccm H_2O_2 . Es entstand eine weiße, flockige Fällung von Mercurchlorid, aber die Reduktion war selbst bei längerem Erhitzen unvollständig. Ohne Glycerin war das Resultat noch ungünstiger, indem der Niederschlag erst beim Verdünnen ausfiel und dann meist schwach grau wurde infolge der durch die Verdünnung eingetretenen hydrolytischen Zersetzung des Acetates.

II. Reduktion in Gegenwart von Calciumcarbonat.

Die trübe Mischung von 50 ccm HgCl_2 , 50 ccm Glycerin, 1 g CaCO_3 und 20 ccm H_2O_2 ließ natürlich die Bildung des Niederschlages nicht wahrnehmen, indessen ballte sich nach einiger Zeit der feste Körper zusammen und wurde grau. Die Lösung reagierte neutral und enthielt noch Quecksilber. Eine größere Menge von Glycerin verbesserte das Resultat nicht.

III. Reduktion in Gegenwart von Natriumcitrat.

Die Resultate sind durchweg, selbst in Anwesenheit von Glycerin ungünstig. Es fiel kein Chlorür aus, sondern eine gelbliche Verbindung des Quecksilbers mit Citronensäure, die sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löste und beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfiel, außerdem war die Reduktion sehr unvollständig. Ein Zusatz von Kaliumchlorid bewirkte wohl eine Besserung, da sich wenigstens teilweise Mercurchlorid abschied, aber andererseits wurde hierdurch wieder die Löslichkeit des Chlorürs erhöht²⁾.

IV. Reduktion in Gegenwart von Natriumkaliumtartrat.

Das Resultat dieser Versuchsreihe war wesentlich günstiger, denn es konnte die völlige Abscheidung als Chlorür erreicht werden, indessen war man auf das Einhalten ganz bestimmter Bedingungen angewiesen. So wurde in der Mischung aus 25 ccm HgCl_2 und 10 ccm Seignettesalz 1:10, mit 20 ccm Perhydrol nach 40 Minuten oder mit 30 ccm Perhydrol nach 30 Minuten sämtliches Quecksilber als Chlorür gefällt. Wenn jedoch zu dieser Mischung noch 50 ccm Wasser zugefügt oder das Seignettesalz auf 50 ccm erhöht wurde, dann war entweder die

Reduktion unvollständig, oder sie ging weiter infolge der eingetretenen Hydrolyse des Neutralsalzes. Ein Zusatz von Glycerin wirkte auch hier günstig, denn in den Mischungen:

25 ccm HgCl_2 , 2 g Seignettesalz, 5 ccm konz. Glycerin, 20 ccm H_2O_2 ,
25 ccm HgCl_2 , 2 g Seignettesalz, 20 ccm konz. Glycerin, 20 ccm H_2O_2

war nach 30 Minuten das Chlorür vollständig und weiß krystallinisch abgeschieden.

V. Reduktion in Gegenwart von Ammoniumtartrat.

Den besten Erfolg hatte diese Versuchsreihe, wenn neben dem Tartrat noch gleichzeitig Ammoniumchlorid zugegen war, wodurch offenbar das in Wasser wenig dissoziierte und demgemäß schwerer veränderliche Mercurammoniumchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4$, entstand. Außerdem wurde festgestellt, daß eine geringe Menge freier Weinsäure den Verlauf der Reaktion in keiner Weise stört. Nur die Reaktionsdauer mußte verlängert werden, weil in der schwach sauren Lösung die Reduktionswirkung des Perhydrols etwas gehemmt wird, ferner mußte zur Verhinderung einer vorzeitigen Zersetzung des Peroxydes in der warmen Flüssigkeit der Zusatz desselben allmählich erfolgen. Die folgende Versuchsanordnung hat sich am zweckmäßigsten erwiesen: Die mit doppeltnormaler Salzsäure und 10%iger Weinsäurelösung versetzte Quecksilberchloridlösung wurde mit konz. Ammoniak neutralisiert und dann mit Weinsäure wieder schwach angesäuert. Während der Neutralisation unter Anwendung von Lackmuspapier tritt stets beim Umschlag der Färbung eine Trübung durch Ammoniumbitartrat ein, die ebenfalls als Endpunkt der Neutralisation angesehen werden kann, denn sie verschwindet, sobald mit Weinsäure wieder angesäuert wird. Die so vorbereitete, schwach weinsäure Lösung wird auf dem Wasserbade vorgewärmt und hierauf alle 10 Minuten mit 5 ccm Perhydrol versetzt. Nach 5 Minuten beginnt ohne bemerkbare Gasentwicklung die Abscheidung von weißem, krystallinischem Mercurchlorid, und nach Verlauf von einer Stunde ist die Reduktion zu Ende. Um die Löslichkeit des Chlorürs in Ammoniumchlorid aufzuheben, wurde nun das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und nach kurzer Zeit filtriert.

In den folgenden Versuchen waren die Filtrate sämtlich frei von Quecksilber.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 25 ccm HgCl_2 , 5 ccm HCl , 20 ccm $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, NH_3 bis zur Neutralisation, 25 ccm H_2O_2 | |
| 25 „ „ 10 „ „ 20 „ „ | 25 „ „ |
| 25 „ „ 20 „ „ 20 „ „ | 25 „ „ |
| 25 „ „ 30 „ „ 20 „ „ | 25 „ „ |
| 25 „ „ 40 „ „ 20 „ „ | 25 „ „ |

Ein Ersatz des Ammoniumchlorids durch Ammoniumnitrat bewirkt einen etwas anderen Verlauf der Reaktion. Als wir an Stelle der doppeltnormalen Salzsäure die gleiche Menge 2-n. Salpetersäure verwendeten und im übrigen gleich verfahren, erfolgte wohl auch die Reduktion zu Chlorür, aber sie war unvollständig und ging weiter bis zum

metallischen Quecksilber. Die Zufuhr von Ammoniumchlorid zu dem salpetersäurehaltigen Gemisch bewirkte jedoch wieder den normalen Verlauf.

Nach diesen Ergebnissen haben wir die Reduktion zu Chlorür nun auch quantitativ verfolgt. Zu diesem Zweck wurden 25 ccm Quecksilberchloridlösung, 10 ccm 2-n. Salzsäure und 25 ccm 10%iger Weinsäurelösung gemischt, mit etwa

²⁾ Z. physikal. Chem. 40, 385 (1902).

3,8 ccm konz. Ammoniak neutralisiert und wieder mit Weinsäure schwach angesäuert. Nach dem Vorwärmen der Flüssigkeit wurden zunächst 10 ccm Perhydrol, dann nach einiger Zeit je 5 ccm zugesetzt, sodaß im ganzen 25–30 ccm innerhalb eines Zeitraumes von 45 Minuten verbraucht sind. Wenn der letzte Zusatz erfolgt war, blieb die Mischung noch 15 Minuten auf dem Wasserbade stehen, um hierauf mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt zu werden. Das gefällte Mercurchlorid kann jetzt nach einiger Zeit der Ruhe, entweder auf einem getrockneten, gewogenen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen und vorsichtigen Trocknen gewogen, oder besser jodometrisch bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird nach dem Auswaschen das noch feuchte Filter mit Niederschlag in einem Stöpselglas mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, sowie 10 ccm 10%iger Kaliumjodidlösung, zusammengegeben und nach kräftigem Umschütteln kurze Zeit der Ruhe überlassen. Hierauf wird der Überschuß der Jodlösung mit Thiosulfat zurücktitriert und aus dem Verbrauch an Jodlösung direkt das Mercurchlorid berechnet. Beim Zurücktitrieren kann nun in zwei Versuchen eine Differenz von 0,05 ccm Jodlösung schon eine Differenz von $\pm 1\%$ HgCl_2 bedingen, deshalb ist es empfehlenswert, beim Zurücktitrieren den letzten Rest von Jod mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat wegzunehmen. Der Berechnung liegt die Reaktionsgleichung: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{J}_2 + 6\text{KJ} = 2\text{HgJ}_4\text{K}_2 + 2\text{KCl}$ zugrunde. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0,02712 g HgCl_2 .

Angewandt: 25 ccm HgCl_2 -Lösung = 0,1234 g HgCl_2 = 100%.

| $\frac{1}{10}$ -n. J | HgCl_2 |
|---------------------------------|-----------------|
| Verbraucht: I. 4,55 = 0,12339 = | 99,99% |
| II. 4,55 = 0,12339 = | 99,99% |
| III. 4,57 = 0,12399 = | 100,38% |
| IV. 4,55 = 0,12339 = | 99,99% |
| V. 4,55 = 0,12339 = | 99,99% |
| VI. 4,5 = 0,12204 = | 98,91% |

Nachdem auf diese Weise die Verwertung der Reaktion für die quantitative Bestimmung des Mercurchlorids ermittelt war, haben wir das Verfahren auch für die Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen mit Erfolg angewandt.

Trennung des Quecksilbers von Arsen.

Qualitative Versuchsanordnung. Das Gemenge von 25 ccm HgCl_2 , 10 ccm 2-n. HCl und 25 ccm 10%iger Weinsäurelösung wurde mit konz. Ammoniak neutralisiert, sodann mit Weinsäure wieder schwach angesäuert und mit 10 oder 20 ccm 2%iger Kaliumarseniatlösung versetzt. Der vorgewärmten Mischung sind dann allmählich 25–30 ccm Perhydrol hinzugefügt worden in der Art, daß nach ca. 50 Minuten der letzte Anteil zufloß. Auch hier begann die Abscheidung nach 5 Minuten und war weiß, krystallinisch. Nach einstündigem Erhitzen wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und filtriert. Die Filtrate enthielten kein Quecksilber mehr.

Quantitative Versuchsanordnung analog. Das gefällte Mercurchlorid ist in oben beschriebener Weise jodometrisch ermittelt worden.

Angewandt: 0,12340 g HgCl_2 = 100%
Gefunden: I. 0,12366 g HgCl_2 = 100,21%
II. 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%

Trennung des Quecksilbers von Antimon.

Das Gemenge von 25 ccm HgCl_2 , 10 ccm 2-n. HCl, 25 ccm 10%iger Weinsäure und 20 ccm 2%iger Kaliumpyroantimoniatlösung wurde mit konz. Ammoniak neutralisiert, wieder schwach mit Weinsäure angesäuert, erwärmt und allmählich mit 30 ccm Perhydrol versetzt. Die weitere Behandlung war analog dem vorhergehenden Versuch. Die Filtrate sind frei von Quecksilber gewesen.

Angewandt: 0,12340 g HgCl_2 = 100%
Gefunden: I. 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%
II. 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%

Trennung des Quecksilbers von Zinn.

Das Gemisch von 25 ccm HgCl_2 , 10 ccm 2-n. HCl, 25 ccm 10%iger Weinsäurelösung, 20 ccm einer 2%igen Stannichloridlösung und Ammoniak wurde wie in den vorausgehenden Versuchen mit 30 ccm Perhydrol behandelt. Die Filtrate waren frei von Quecksilber.

Angewandt: 0,12340 g HgCl_2 = 100%
Gefunden: I. 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%
II. 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%

Trennung des Quecksilbers von Cadmium.

Das Gemisch aus 25 ccm HgCl_2 , 10 ccm 2-n. HCl, 25 ccm 10%iger Weinsäurelösung, 10 oder 20 ccm 2%iger Cadmiumchloridlösung und der nötigen Menge Ammoniak wurde mit 30 ccm Perhydrol wie in den vorausgehenden Versuchen reduziert. Der Reaktionsverlauf war durchaus normal und das Filtrat frei von Quecksilber.

Angewandt: 0,1234 g HgCl_2 = 100%
Gefunden: I. 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%
II. 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%

Trennung des Quecksilbers von Wismuth.

Bei dieser Trennung ist basisches Wismuthnitrat in salpetersaurer Lösung verwendet worden, wodurch eine Verzögerung des Verlaufes zu erwarten war, die sich dann auch sehr deutlich bemerkbar machte. In dem Gemisch von 25 ccm HgCl_2 , 10 ccm 2-n. HCl, 25 ccm 10%iger Weinsäurelösung und 10 ccm 2%iger Wismuthlösung mußte mit 6,2 ccm konz. Ammoniak, statt wie bisher mit etwa 3,8 ccm, neutralisiert werden. Die Reduktion mit 25 ccm Perhydrol in der bisherigen Anwendung lieferte nur etwa 50% Hg_2Cl_2 . Als die Reaktionsdauer auf 2 Stunden erhöht wurde, stieg die Ausbeute auf etwa 94,5% Hg_2Cl_2 . Schließlich gaben wir 50 ccm Perhydrol während 3 Stunden zu und erreichten dadurch die völlige Reduktion.

Angewandt: 0,1234 g HgCl_2 = 100%
Gefunden: 0,12339 g HgCl_2 = 99,99%

Die beschriebene Reaktion läßt sich indessen nicht für die Trennung des Quecksilbers von Blei und Kupfer verwenden. Die erstere Trennung verursachte auch schon bei der Fällung des Quecksilbers mit Perhydrol in alkalischer Flüssigkeit besondere Schwierigkeiten, weil durch die Gegenwart des Bleisalzes das Perhydrol eine Zersetzung erfährt. In neutraler Lösung stört zunächst die Bildung von Bleichlorid, dann ist die Reduktion selbst bei erhöhtem Perhydrolzusatz unvollständig. Die Versuche zur Trennung des Quecksilbers vom Kupfer waren von Erscheinungen begleitet, die bisher nicht auftraten. Läßt man auf das übliche Gemisch von Quecksilberchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumtartrat, dem noch 10 ccm einer 2%igen Kupferchloridlösung beifügt sind, Perhydrol einwirken, so tritt sofort lebhaftere Zersetzung desselben ein, das Quecksilbersalz wird zu Metall reduziert, und die zuvor schwach saure Lösung wird allmählich alkalisch. Letztere Erscheinung ist jedenfalls bedingt durch eine Veränderung der Weinsäure, die noch näher untersucht werden soll. Wir suchten nun, die durch Kupferchlorid hervorragend beschleunigte Reduktionswirkung des Perhydrols auf die Fällung des Mercurchlorids anzuwenden, jedoch ohne den erwünschten Erfolg zu haben, denn die Abscheidung des Chlorürs geht zwar in Gegenwart einer kleinen Menge von Kupferchlorid wesentlich rascher vor sich, aber ausnahmslos ist der Niederschlag nach kurzer Zeit grau geworden. Selbst wenn das Peroxyd in der Kälte auf das Gemisch einwirkte, erschien zwar zunächst eine prachttvolle Fällung von Mercurchlorid, das indessen nach wenigen Minuten grau wurde. Ein verminderter Zusatz des Perhydrols bis auf wenige Tropfen oder auch des Kupferchlorids bis auf einen Tropfen bedingte kein anderes Resultat. Die Trennung des Quecksilbers und Kupfers in schwach weinsaurer Lösung durch Fällung des ersteren als Mercurchlorid mittels Perhydrols läßt sich also infolge der katalytischen Wirkung des Kupfersalzes nicht erreichen.

Eine analoge, wenn auch weniger energische Beschleunigung der reduzierenden Wirkung des Perhydrols auf Quecksilbersalze in schwach weinsaurer Lösung übt auch das Ferrosulfat aus, jedoch nur dann, wenn es dem bereits Perhydrol enthaltenden Gemisch zugefügt wird, andernfalls ist die beschleunigende Wirkung von nicht wesentlicher Bedeutung.

Über die Volhardsche Manganbestimmungs-Methode in abgekürzter Form.

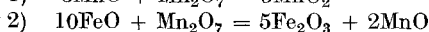
VON ERWIN W. MAYER.

(Eingeg. 4./9. 1907.)

Im Witkowitz Werkslaboratorium wurde mir die Aufgabe gestellt, einige abgekürzte Formen der Volhardschen Manganbestimmung in Roheisen und Stahl einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, um zu konstatieren, ob die Abkürzungen nicht etwa solche Fehler mit sich bringen, daß deren Verwendbarkeit für technische Zwecke in Frage gestellt werden könnte.

Die Volhardsche Manganbestimmung wird in der Form, wie dieselbe zuerst in Liebigs Ann. **198**, 318 und in Fresenius' Zeitschrift f. anal. Chem. 1881, 271 veröffentlicht wurde, wohl nur noch seltener verwendet und zwar aus dem Grunde, weil sie zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Das Lösen von Eisen oder Eisenmangan in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Rösten, bzw. Glühen des Rückstandes, Wiederlösen in konz. Salzsäure, Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure bis zum Rauchen, Abkühlen, Lösen in Wasser usw. erfordern so viel Zeit und Arbeit, daß es unmöglich ist, die laufenden Betriebsproben in dieser Art durchzuführen.

Daß es auch nicht angeht, wie Volhard vorschlägt, aus dem Eisentiter der Permanganatlösung mit Hilfe der Reaktionsgleichungen:



den Manganititer zu rechnen, ist bekannt, und man ist daher genötigt, ein genau analysiertes Manganerz als Titersubstanz zu verwenden, was ja weiter auch keine Schwierigkeiten hat.

Die für die vorliegende Arbeit verwendete Permanganatlösung war ca. $\frac{1}{10}$ normal.

Es wurden folgende Abkürzungen mit der Volhardschen Originalmethode in Vergleich gezogen:

I. **Abänderung.** 1 g Eisenmangan, 4 g Roheisen oder 8 g Stahl wurden in konz. Salzsäure gelöst, mit Kaliumchlorat vorsichtig oxydiert, verkocht bis der Chlorgeruch verschwunden war, mit Wasser verdünnt, in einen Literkolben übergespült, mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd das Eisen aus der Lösung gefällt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gemischt durch wiederholtes Umgießen in ein trockenes Glas, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und je 250 ccm der klaren, eisenfreien Lösung, entsprechend 1 g Roheisen, resp. 2 g Stahl oder 200 ccm entsprechend 0,2 g Spiegeleisen oder 100 ccm entsprechend 0,1 g Eisenmangan mit Permanganatlösung ohne Salpetersäurezusatz in bekannter Weise titriert.

II. **Abänderung.** Gleiche Mengen von Roheisen oder Stahl wie beim ersten Versuch wurden ebenfalls in konz. Salzsäure gelöst, aber nicht mit Kaliumchlorat, sondern mit konz. Salpetersäure vorsichtig oxydiert, im übrigen aber genau wie unter I verfahren.

III. **Abänderung.** Gleiche Mengen Analysenmaterials wie bei den früheren Versuchen wurden in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gelöst, die Lösung stark eingeeengt, mit Wasser verdünnt und im übrigen wie unter I gearbeitet.

IV. **Abänderung.** Gleiche Mengen von Roheisen und Stahl wie bei den vorhergehenden Versuchen wurden in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gelöst, und um die oxydierende Wirkung derselben zu erhöhen, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, verkocht und wie früher weiterbehandelt.

Die folgende Tabelle zeigt in übersichtlicher Form die Resultate, welche durch die angeführten Abänderungen erzielt wurden im Vergleich mit der Volhardschen Originalmethode.