

verrostetem Zustande. Alle diese Gegenstände konnte ich, soweit sie nicht von Rost durchfressen waren, ohne große Mühe und in kürzerer Zeit, als es sonst möglich gewesen wäre, durch ca. 2%ige technische Flußsäure (bezogen von S c h u c h a r d t-Görlitz) reinigen. Selbst alte Bunsenbrenner wurden auf diese Art wieder ansehnlich, Schraubengewinde (natürlich frei von fettigen oder öligen Substanzen) und dgl. wurden wieder leicht drehbar. Auch die Kupferringe auf den bekannten kupfernen Wasserbädern mit kontinuierlichem Wasserzufluß konnte ich durch 5–10%ige HF leicht reinigen, wobei hier sowie bei kupfernen Gegenständen es überhaupt besonders wertvoll ist, daß metallisches Kupfer in dieser Säure unlöslich ist.

Genaue Vorschriften für diese Reinigungsart zu geben ist nicht gut angängig. Nur folgende Winke möchte ich geben. Vorteilhaft und angenehm ist es, wenn man einige (innen ausgepichte) Holzbottiche verschiedener Größe zur Verfügung hat; ferner wenn man noch ein oder zwei größere Gefäße zum Auswaschen und Abspülen besitzt. Die Holzbottiche füllt man mit ca. 2%iger kalter technischer Flußsäure. Die zu reinigenden Gegenstände aus Eisen oder Kupfer stellt man hinein oder hängt sie an kupfernen Drähten hinein. Haftet Fett oder ähnliches daran, so entfernt man dieses durch vorheriges Eintauchen in heiße Natronlauge oder Sodalösung. Will man rostfreie Eisenstellen schützen, so kann man dies durch Einfetten, Lackieren usw. tun. Die Gegenstände kann man je nach der Menge des anhaftenden Rosts und dem Gehalte der Säure an wirksamer Flußsäure 1–12 Stunden im Bottich belassen. Von Wichtigkeit ist, daß man nach dem Herausnehmen der rostfreien Gegenstände diese sofort mit heißem Wasser abspült und dann in Soda oder Kalkmilch eintaucht. Daß man aus anderen Gegenständen als von eisernen Gerätschaften den Rost und Rostflecke mit verd. Flußsäure leicht und bequem entfernen kann, auch dies habe ich mit ausgezeichnetem Erfolg versucht:

Rostflecke in dem bekannten Scheja-Fußbodenbelag wurden mit mäßig konz. Flußsäure befeuchtet; die Säure wurde nach einer bestimmten Zeit, die sich nach der Stärke und dem Alter der Rostflecke richtete, durch Wasser abgespült. Die Flecke waren verschwunden. Ich glaube kaum, daß irgend eine andere bekannte Säure den Rost aus dem kieselsäurehaltigen Materiale so glatt zu entfernen imstande ist. Rostflecke in Weißleinsachen konnte ich spielend leicht und schnell mit 1–2%iger Flußsäure entfernen, ohne daß im geringsten die Faser darunter leidet. —

Da die physiologischen Wirkungen der Flußsäure vielfach überschätzt werden, will ich besonders hervorheben, daß 2–5%ige Flußsäure der menschlichen Haut gar keinen Schaden bringt. Man kann, ohne den geringsten Schaden an seiner Gesundheit zu nehmen, mit 5%iger HF die Hand benetzen, die Hand mit der Säure sogar kräftig waschen oder auch sie längere Zeit mit der Säure in Berührung lassen. —

An dieser Stelle möge auch ein physiologischer Versuch Erwähnung finden, den ich in Gemeinschaft mit Herrn Professor Dr. Straub im hiesigen

pharmakologischen Institute ausführte, ein Versuch, der, wenn er auch nur orientierenden Charakter trug, doch vermuten läßt, daß verd. Flußsäurelösungen physiologisch nicht so aggressiv sind, wie man annimmt. Einem Kaninchen wurden in geeigneter Weise 50 ccm 0,5%iger reiner Flußsäure (also = 0,25 g HF) auf einmal in den Magen eingeführt. Irgend welche Vergiftungserscheinungen nachher konnte Herr Prof. Straub an dem Tiere nicht beobachten.

## Quantitative Bestimmung von Eisen und Aluminium in einem starkgeglühten Gemische von wenig $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und viel $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. f. angew. Chemie der Universität Leipzig.)

VON ERNST DEUSSEN.

(Eingeg. d. 17./4. 1905.)

Nach Hillebrand schließt man bei der Silikatanalyse starkgeglühte Gemische von wenig Eisenoxyd und viel Aluminiumoxyd am besten mit Kaliumpyrosulfat auf, wobei regelmäßig etwas Platin aus dem hierzu benutzten Platintiegel herausgelöst wird, reduziert mit  $\text{H}_2\text{S}$ , filtriert vom ausgeschiedenen Platinsulfid ab, verjagt  $\text{H}_2\text{S}$  in der Wärme durch  $\text{CO}_2$ , titriert das Ferrosalz mit Permanganat und findet so den Eisengehalt und durch Differenzbestimmung den des Aluminiums. [Vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Quant. Analyse. 3. Aufl. (1905) S. 84.]

Diese Methode habe ich insofern modifiziert, als ich nicht mit Kaliumpyrosulfat aufschloß, sondern mit saurem Kaliumfluorid. Dieser Aufschluß bietet 2 Vorteile: 1. wird kein Platin gelöst, 2. nehmen die notwendigen Operationen eine geringere Zeit in Anspruch, als es bei der Hillebrand'schen Methode der Fall ist.

Zur Ausführung einer solchen Gehaltsbestimmung bringt man in einem Platintiegel eine abgewogene Menge der fein gepulverten Oxyde mit ca. 1 g reinem KFFH zusammen und zerreibt das Ganze innig mit einem Porzellanpistill. Durch eine kleine Bunsenflamme wird der Inhalt des Tiegels zum allmählichen Schmelzen gebracht. Nach wenigen Minuten wird die Masse fest. Man verjagt nun mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den größeren Teil der HF, was nur geringe Zeit in Anspruch nimmt, bringt in einer Platinschale durch Zusatz von Wasser und durch Erwärmen die Sulfate völlig in Lösung, reduziert mit  $\text{SO}_2$ , verdrängt den Überschuß durch  $\text{CO}_2$  und titriert in einem Jenenser Becherglase mit Permanganat. Das Glas wird nicht im mindesten angegriffen. Durch die Titration findet man den Fe-Gehalt und daraus den des Al.

Als Beispiel führe ich folgende Analyse an: 0,0944 g Gemisch von 92,49%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 7,51%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gebrauchen 3,40 ccm Permanganatlösung.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt: ber. 0,00709 g

gef. 0,00655 „

Diff. 0,00054 g

Daß übrigens beim Titrieren mit Permanganat ein geringer Gehalt der Untersuchungsflüssigkeit an KFFH die Genauigkeit nicht beeinträchtigt,

zeigt das folgende Beobachtungsmaterial: Ich versetzte die schwefelsaure Lösung von 0,07 g Mohrschem Salz mit abgewogenen Mengen KFFH,

brachte die Flüssigkeit jedes auf ca. 100 ccm und titrierte in einem Jenenser Becherglase mit Permanganat.

1)	0,07 g Mohrsches Salz	$\text{H}_2\text{SO}_4$	—	gebr.	7,42 ccm Permanganat
2)	„	„	+ 1 g KFFH	„	7,38 „
3)	„	„	+ 2 g „	„	7,38 „

Man sieht hieraus zur Genüge, daß die Genauigkeit der Bestimmung durch die Anwesenheit von KFFH nicht beeinflusst wird. Auch muß ich hier erwähnen, daß das Jenenser Glas nicht die geringste Ätzung nach der Titration zeigte. Soll in der Lösung noch etwa vorhandenes Titan kolorimetrisch bestimmt werden, so muß die Flußsäure vorher durch Abrauchen mit Schwefelsäure vollständig entfernt werden.

## Beitrag zur Analyse des Salpeters.

Von R. BENSEMANN-Berlin.

(Eingeg. d. 21. 3. 1905.)

Der Gedanke, das Nitrat des Salpeters dadurch zu bestimmen, daß man es in Carbonat überführt und dieses einfach durch Titrieren mit Säure bestimmt, ist sehr alt, aber, wie es scheint, wenig oder gar nicht verfolgt worden. Nach mehrfachen älteren Versuchen bin ich erst in neuerer Zeit auf ein Verfahren gekommen, das mir allgemeiner Beachtung wert zu sein scheint. Ich will, ohne auf Einzelheiten meiner Versuche einzugehen, dasselbe hier so darstellen, wie es für die Praxis sich gestalten würde.

Man löst den zur Analyse bestimmten Salpeter in Wasser, setzt mindestens das Doppelte seines Gewichts Oxalsäure hinzu und dampft das Ganze auf dem Dampfbade zur Trockne ein. Den Rückstand befeuchtet man mit Wasser und trocknet ihn von neuem; dies wiederholt man 1—5mal.

Der trockene Rückstand enthält nun saures Oxalat, welches durch vollständige Zersetzung des Nitrats und Chlorids entstanden ist, dazu das unverändert gebliebene Perchlorat und Sulfat. Man schmilzt denselben in einer Platinschale nieder, was bei genügender Sorgfalt ohne erhebliches Schäumen und Spritzen stattfindet, und erhält ihn schließlich noch einige Zeit in Rotglut.

Der geglühte Rückstand enthält nun Carbonat, welches aus dem ursprünglich vorhandenen Nitrat und Chlorid entstanden ist, dazu Chlorid, welches durch vollständige Zersetzung des Perchlorats entstanden ist, und unverändert gebliebenes Sulfat. Man löst ihn in Wasser.

Einen Teil der Lösung titriert man mit Säure. Die verbrauchte Säure ist äquivalent der Salpetersäure des Nitrats und dem Chlor des Chlorids zusammengekommen. Letzteres bestimmt man in üblicher Weise und bringt es entsprechend in Abzug. Es ergibt sich dann die Salpetersäure allein.

Einen anderen Teil der Lösung fällt man nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat. Aus dem erhaltenen Silberchlorid ergibt sich das Perchlorat.

Einen dritten Teil der Lösung verwendet man zur Bestimmung des Sulfats, wenn man es nicht vorziehen will, dieselbe an dem Salpeter unmittelbar vorzunehmen.

Ob das Verfahren in jeder Hinsicht zuverlässig ist, wird sich natürlich erst aus weiteren Erfahrungen ergeben können. Für mich ist es unzweifelhaft, daß Nitrat und Chlorid durch Oxalsäure beim Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes vollständig zersetzt und in Oxalat übergeführt werden. Ob hierbei Perchlorat wirklich vollständig unverändert bleibt, kann ich mit Bestimmtheit noch nicht sagen, weil es mir bis jetzt nicht glückte, ein für entsprechende Versuche erforderliches, zweifellos reines Perchlorat zu bekommen; nach meinen Versuchen scheint es aber in der Tat so zu sein. Daß hierbei Sulfat unverändert bleibt, ist unzweifelhaft, und versteht sich eigentlich von selbst.

Bei dem Schmelzen und Glühen des getrockneten Rückstandes könnte unter Umständen eine, natürlich zu Fehlern führende, Reduktion des Sulfats zu Sulfit oder Sulfid eintreten. Ich habe eine solche bis jetzt noch nicht beobachtet.

Eine vergleichende Analyse eines Handelsalpeters ergab: Nach der Hamburger Methode mit hinzugefügter Kalibestimmung

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{KClO}_4$	$\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_3$
0,17	0,50	0,63	10,04	86,69
berechnet $\text{N}_2\text{O}_5$				
60,43				

und nach vorstehendem Verfahren

0,16	0,48	0,50	60,69.
------	------	------	--------

Das beschriebene Verfahren dürfte sich noch auf andere Säuren, die der quantitativen Bestimmung bisher schwer zugänglich waren, Flußsäure und dgl. mehr, anwenden lassen.

Ich beabsichtige nicht, einschlägige Versuche weiter vorzunehmen; vielleicht interessieren sich andere dafür.

Eine Vervollkommenung der Hamburger Methode, welche alles, was nicht Wasser, Unlösliches,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KClO}_4$  ist, schlechthin als „Salpeter“ ( $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ ) angibt, durch eine analytische Bestimmung, welche einen Ausdruck für wirklich vorhandenes  $\text{N}_2\text{O}_5$  gestattet, erscheint jedenfalls recht wünschenswert.

## Das neue Warenzeichengesetz in den Vereinigten Staaten.

In der am 30./11. 1903 abgegebenen Entscheidung des Supreme Court of the United States — der höchsten Gerichtsbehörde des Landes — wurde in dem Falle Warner vs. The Searle & Hereth Co. der Grundsatz aufgestellt, daß