

Beide Methoden stimmen also wünschenswerth überein, und erklärt sich die geringe Differenz aus der Anwendung von verschiedenen Maassgefässen und aus den unvermeidlichen Arbeitsfehlern.

Es wurden nunmehr weiter Handelssalze der Untersuchung unterworfen unter Einhaltung folgender Verhältnisse:

10 g der Salze wurden in 200 ccm salzsaurem Wasser (5 ccm Salzsäure wurden in einen 200 ccm-Kolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt) unter Kochen gelöst; im Kochen wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum im Überschuss ausgefällt. Hierauf wurde nach dem Erkalten Alkohol von 96 Proc. zugesetzt, bis nahe an die Marke, umgeschüttelt, nochmals abgekühlt, und dann bis zur Marke mit Alkohol nachgefüllt. Nach dem Mischen durch Umschütteln wurde durch ein Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat wurden 25 ccm in ein Becherglas gebracht, mit Platinchloridlösung und 125 ccm Alkohol von 96 Proc. versetzt, ausgerührt und, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet.

Es wurden festgestellt:

	nach der alten Methode	nach der neuen Methode
im obigen Kainit I	11,50 Proc.	11,53 Proc.
- - - Kalisalz	40,48 -	40,58 -
in einem anderen Kainit	11,95 -	11,92 -

Diese Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung und möchte ich die Methode den Interessentenkreisen zur weiteren Prüfung empfehlen, wie ich selbst gelegentlich die Arbeit fortsetzen werde. Wie weit sich nach dieser Methode, die fast so bequem ist, wie die Citratmethode bei der Bestimmung der Phosphorsäure, auch andere kalihaltige Materialien untersuchen lassen, lasse ich dahingestellt sein. Ob dieselbe aber auch auf Ernteproducte anwendbar ist, diese Untersuchung möchte ich mir vorbehalten; desgleichen ob nicht die Perchloratmethode auf diesem Wege gleichfalls bequemer zu gestalten ist.

Das möchte ich noch bemerken, dass ich viel Werth darauf lege, dass das Verhältniss Salzlösung: Alkohol gewahrt bleibe, da sonst wohl leicht andere Resultate gewonnen werden.

### Die Volumetrie des Eisens mit Natriumthiosulfat und eine Modification der Methode.

Von A. E. Haswell.

Ein abfälliges Urtheil in der sehr interessanten Abhandlung „Studien über die maassanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduction von Eisenver-

bindungen“ von Dr. Wilhelm Gintl in dieser Zeitschrift 1902, 400 über meine Modification der Oudemann'schen Titrirung des Eisens (Repert. der analyt. Chemie I, 179, 1881) bestimmte mich, diese Methode neuerdings einer genauen Prüfung, insbesondere in Bezug auf deren Genauigkeit bei sehr verdünnten Lösungen, zu unterziehen.

Da die Methode im Jahre 1881 veröffentlicht wurde und das Repert. der analyt. Chemie nicht jedermann zugänglich sein dürfte, sei die Methode hier nochmals ganz kurz beschrieben. Durch die vermittelnde Wirkung von Kupferoxydsalzen wird die mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuerte, mit salicylsaurem Natron als Indicator violett gefärbte Eisenoxydsalzlösung mit unterschweifsaurem Natrium in der Kälte zu Eisenoxydul reducirt. Das Ende der Reaction wird an dem Umschlag der allmählig verblassenden violetten Farbe in farblos erkannt. Der kleine Überschuss an Thiosulfat wird durch Zurücktitriren mit einer auf die Thiosulfatlösung genau eingestellte Kaliumbichromatlösung bis zum Eintritt einer ganz schwachen Violettfärbung bestimmt und in Abzug gebracht. Dies ist nur bei sehr genauen Bestimmungen erforderlich und werden hierzu nur einige Zehntel Kubikcentimeter Bichromat gebraucht.

Die Titrirungen wurden in folgenden Lösungen vorgenommen, deren Gehalt an Eisen in 50 ccm gewichtsanalytisch bestimmt wurde.

Lösung A von Eisenoxydsulfat — Fe in	
50 ccm =	0,03749
Lösung B von Eisenammonsulfat — Fe in	
50 ccm =	0,05184
Lösung C eines eisenhaltigen Gesteins —	
Fe in 50 ccm =	0,010179

Die zu den einzelnen Titrirungen verwendeten Volumina wurden mit mehreren Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure in willkürlicher Zahl angesäuert, mit einigen Tropfen eisenfreier Kupfersulfat- oder Kupferchloridlösung versetzt und nach Zusatz einer ca. 10-procentigen Lösung von salicylsaurem Natrium bis zum höchsten erreichbaren Grade der Violettfärbung mit der Thiosulfatlösung auf farblos titrirt; nachträglich genügte ein Zusatz von mehreren Tropfen der Bichromatlösung, um schwache Violettfärbung hervorzurufen.

Von der Thiosulfatlösung, die jodometrisch nach Volhard mit Bichromat eingestellt wurde, entspricht:

1 ccm 0,002225 g Fe und 10 ccm Bichromat sind gleich 256 ccm Thiosulfatlösung.

## Lösung A.

No.	ccm	Thio- sulfat ccm	Bi- chromat	Thio- sulfat	Fe in 50 ccm gm	Fe gew. analyt. best.	Differenz
1	50	16,6	0,2 =	16,09	0,03649	0,03749	- 0,001
2	50	16,5	0,2 =	16,09	0,03626	—	- 0,0012
3	50	16,5	0,1 =	16,25	0,03605	—	- 0,0014
4	20	6,8	0,1 =	6,6	0,03664	—	- 0,0008

## Lösung B.

No.	ccm	Thio- sulfat ccm	Bichromat	Fe in 50 ccm	Fe gew. analyt. best. in 50 ccm
1	50	23,2	1 Tropfen	0,05162	0,05184 g
2	25	11,6	1 -	0,05162	—
3	20	9,27	1 -	0,05155	—
4	10	4,55	1 -	0,05060	—
5	10	4,55	1 -	0,05060	—

Differenz bei 1 - 0,00022 bei No. 4 u. 5 darf die  
 - 2 - 0,00022 Differenz füglich auf die  
 - 3 - 0,00029 Nichtübereinstimmung  
 - 4 - 0,00124 d. Vol. d. Pipetten unter  
 - 5 - 0,00124 einander geschoben  
 werden.

## Lösung C.

No.	ccm	Thiosulfat ccm	Bichromat	Thiosulfat	Fe in 50 ccm
1	50	4,9	0,15 =	4,52	0,010057
2	50	4,7	0,1 =	4,4	0,009879

Fe in 50 ccm gewichtsanalytisch bestimmt  
 = 0,010179 g

Differenz bei No. 1 = 0,000122, bei No. 2  
 = 0,00030 g.

Wie ersichtlich, sind die Differenzen sehr klein und schwanken zwischen 1,2 mg und 0,2 mg Fe in 50 ccm der Eisenlösungen; der Verbrauch an Thiosulfat auf 50 ccm Eisenlösung zeigt aber Differenzen zwischen 0,08 und 0,45 ccm und insofern genügt diese Methode bei sehr geringem Gehalte an Eisen nicht dem Anspruch auf vollkommene Genauigkeit. Ich versuchte nun, den kleinen Überschuss an Thiosulfat durch Zurücktitrieren mit derselben Eisenlösung wegzunehmen, in welcher die Bestimmung vorgenommen wurde, wobei wie bei Anwendung des Bichromates der Eintritt einer gerade noch erkennbaren schwachen Violettfärbung das Ende der Reaction anzeigt, und gelangte zu Resultaten, die wie aus den folgenden Bestimmungen ersichtlich, als recht zufriedenstellend bezeichnet werden können.

Der Verbrauch an Thiosulfat bezieht sich hier auf die Summe des in Anwendung genommenen Volumens der Eisenlösung und der zum Zurücktitrieren verbrauchten Mengen derselben.

1 ccm Thiosulfat = 0,002734 g Fe —  
 10,45 ccm Thiosulfat = 10 ccm Bichromat. —  
 Die Eisenchloridlösung D enthält in 50 ccm 0,04939 g Fe. —

## Eisenlösung D.

ccm	Thiosulfat	Eisenlösung zurück	l. e. bei 10 ccm	Differenz in ccm
10	3,75	0,5	3,57	+ 0,06
10	3,70	0,2	3,63	— 0,01
10	3,8	0,6	3,58 <sup>1)</sup>	—
50	18,2	0,55	bei 50 ccm 18,01	— 0,01
50	18,1	0,25	18,00 <sup>1)</sup>	—
25	9,2	0,2	bei 25 ccm 9,02	— 0,04
25	9,2	0,6	8,98	— 0,04
25	9,2	0,6	8,98	—

No.	Fe in 50 ccm	Gewichts- analyt. bestimmt Fe in 50 ccm	Differenz in g
1	0,0488	0,04939	- 0,00059
2	0,0496	—	+ 0,0003
3	0,0486	—	- 0,0007
4	0,04923	—	- 0,0001
5	0,04921	—	- 0,0001
6	0,04923	—	- 0,0001
7	0,04910	—	- 0,0002
8	0,04910	—	- 0,0002

## Eisenlösung E.

No.	ccm	Thiosulfat	Eisenlösung zurück	Thiosulfat bei 10 ccm	Differenz in ccm
1	10	3,9	0,2	3,82	+ 0,04
2	10	3,9	0,1	3,86	—
3	10	3,9	0,25	3,80	- 0,02
4	50	19,9	0,4	bei 50 ccm 19,74	— 0,04
5	50	19,9	0,5	19,70	—
6	50	19,9	0,3	19,77	+ 0,03
7	25	10,0	0,4	bei 25 ccm 9,84	+ 0,23
8	25	10,2	0,3	10,07	—
9	25	10,0	0,3	9,88	+ 0,04
10	25	9,9	0,2	9,82	- 0,02

Wenn es auch ganz richtig ist, dass ein Überschuss von Chlorwasserstoffsäure die Farbenreaction zwischen Eisenoxydsalzen und Salicylsäure aufhebt, so ist das hier von keinem Belang, indem das Salicylat den Chlorwasserstoffsäure-Überschuss unter Ausscheidung von Salicylsäure neutralisirt; einerseits meidet man jeden unnöthigen grösseren Überschuss von Chlorwasserstoffsäure und setzt andererseits so viel Salicylat zu, bis der tiefste Farbenton eben erreicht ist — auf diesen Umstand hatte ich schon seinerzeit aufmerksam gemacht. Der Bemerkung des Herrn Gintl, dass die Färbung, welche Salicylsäure mit Eisenoxydsalzen giebt, bei einem geringen Gehalte an Eisenoxydsalz, namentlich in Gegenwart von freier Säure an sich sehr schwach ist, kann damit begnet werden, dass die Empfindlichkeit dieser

<sup>1)</sup> Natriumsalicylat, die übrigen mit Salicylsäure als Indicator titirt.

Farbenreaction zwischen Einhunderttausendstel und Fünfmillionstel Eisen in schwach angesauerter Lösung liegt, eine Menge, die viel kleiner ist, als sie je zur volumetrischen Bestimmung kommt. Da die Titration in der Kälte erfolgt, so ist die unbestrittene Behauptung, dass die Farbenreaction in der Wärme noch schwächer ist, ganz belanglos. Die optische Wirkung der beiden Farben, das Grün der Chromoxydsalze und das Violett des Eisensalicylates, welche sich als nahezu complementär gegenseitig aufheben, schmälert allerdings, wie Herr Gintl bemerkt, das Erkennen des Endpunktes der Reaction; durch den Ersatz des Bichromates durch eine Eisenoxydsalzlösung wird aber dieser Fehlerquelle wirksam begegnet. Dass man zum Zurücktitriren anstatt der Untersuchungsflüssigkeit eine auf die Thiosulfatlösung eingestellte Eisenoxydsalzlösung anwenden kann, ist wohl selbstverständlich. Mit dieser Modification entspricht meine Methode wohl den strengsten Anforderungen an die Genauigkeit einer volumetrischen Bestimmung und empfiehlt sich im Übrigen durch die bequeme und rasche Art ihrer Ausführung.

Privatlaboratorium, Veldes, Krain.

### Fettgewinnung von Abwasserschamm.

In Heft 46 der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ wird ein Vortrag des Herrn Dr. Buttenberg über obiges Thema (gehalten im Hamburger Bezirksverein) wiedergegeben. Es befindet sich darin ein Irrthum. Bis jetzt besteht nur in Cassel eine Anlage zur gewerblichen Gewinnung von Fett aus Abwasserschamm; in Oppeln ist laut Erkundigung keine Anlage im Betrieb.

Herr Dr. Buttenberg meint, dass es erst den Bemühungen des Herrn Dr. Degener gelungen sei, eine Methode auszuarbeiten, um aus städtischem Abwasserschamm Fett zu gewinnen. Ich möchte indessen bestreiten, dass es zu der Fettgewinnung erst der Degener'schen Patente

bedurfte, da es noch andere, vielleicht bessere und nicht patentirte Methoden giebt. Wenn die Fettgewinnung aus Abwasserschamm früher nicht geschah, so liegt der Grund einfach darin, dass die ganzen Verhältnisse hierfür noch nicht günstig waren, solange man die Abwässer meist mit Chemikalien klärte. Trotzdem ich bereits im Jahre 1891 auf den hohen Fettgehalt des Frankfurter Klärbeckenschlammes aufmerksam machte, riet ich doch von einer Fettgewinnung ab, da sie nicht rentabel sein konnte. Ähnlich dürften die Verhältnisse auch bei anderen Städten mit Klärbeckenanlagen gelegen haben.

Frankfurt, December 1902.

Dr. Bechold.

### Zur Untersuchung von Grubenwettern.

Auf die Äusserung des Herrn Schreiber in dieser Zeitschrift Seite 1138 erwidere ich wie folgt:

Herr Schreiber verwendet bei seinem Apparat zwei Abmessbüretten mit zwei Kühlmänteln und zwei Manometern. Meine eine Bürette mit ihren drei kugelförmigen Erweiterungen dient allerdings demselben Zweck wie die beiden Büretten des Herrn Schreiber, hat aber in ihrer Construction mit den Büretten des genannten Herrn durchaus nichts zu thun, vielmehr habe ich s. Z. Herrn Schreiber mitgetheilt, dass ich, allerdings ebenfalls unter Vereinigung des Schondorff'schen und Brockmann'schen Apparates, mit einer Bürette bei geeigneter Construction derselben auszukommen hoffe, was sowohl von diesem Herrn als auch von dem ihn begleitenden Herrn Dr. Peters nur mit einem ungläubigen Lächeln aufgenommen wurde.

Für den etwas grösseren Zeitaufwand bei der Sauerstoffbestimmung entschädigt eben die grössere Einfachheit des Apparates. Auch genügt das eine Manometer vollständig, da ja immer auf das Gas in der einen Bürette eingestellt wird; der eventuelle äusserst geringe Druckunterschied in der kurzen linksseitigen Capillare kommt bei deren minimalem Rauminhalt nicht in Betracht.

C. Andrews.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

H. Erdmann. Ueber Orthosalpetersäure  $N(OH)_5$  und die durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen. (Z. anorg. Chem. 82, 431.)

Versetzt man reine Salpetersäure mit etwas mehr Wasser, als zur Bildung der Orthosäure  $N(OH)_5$  erforderlich ist, und saugt durch diese Mischung, am besten im partiellen Vacuum, trockene Luft, so verdunstet nur das überschüssige Wasser und es hinterbleibt reine Orthosalpetersäure. Dieselbe bildet lange Nadeln, welche bei  $-35^\circ$  schmelzen; sie siedet unter 13 mm Druck bei  $40^\circ$ – $40,5^\circ$

unter Dissociation. — Achtbasische Salpetersäure  $(OH)_4N.O.N(OH)_4$ , das Analogon der krystallisirten Arsensäure, krystallisirt in Prismen vom Schmp.  $-39^\circ$ ; dreibasische Salpetersäure  $O=N(OH)_3$  in rhombischen Tafeln vom Schmp.  $-34^\circ$ ; durch Beimengungen höherer und niederer Hydrate wird der Schmelzpunkt herabgedrückt und die erstarrte Masse bildet dem Zucker ähnliche Krystalle. — Vierbasische Salpetersäure  $(OH)_2NO-O-NO(OH)_2$  bildet sternförmige Aggregate vom Schmp.  $-65,2^\circ$  und siedet unter 15 mm bei  $48^\circ$ . — Gewöhnliche Salpetersäure  $HNO_3$  schmilzt bei  $-42^\circ$  und siedet unter 24 mm bei  $21,5^\circ$ .