

Zur Bestimmung des Kalis.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Emil Pfeiffer in Jena.

Bei der Durchsicht der auf Kalibestimmung bezüglichen Veröffentlichungen bemerke ich, dass in der Zeitschrift für analytische Chemie **14**, 341 bei der Wiedergabe von Loughridge's im American Chemist erschienenen Arbeit fälschlich Natriumbioxalat gesagt ist, während in Wirklichkeit nur bei den Neutralsalzen der hohe Unterschied in der Löslichkeit existirt.

Das Band **23**, pag. 60 angeführte »Neue Reagens auf Kali« (unterschwefligsaures Wismuthoxyd-Natron) ist früher schon von Carnot (Compt. rend. 1878, No. 7) in ähnlicher Weise sogar für die quantitative Bestimmung des Kalis in Vorschlag gebracht worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Neue Reaction auf Titansäure.

Von

R. Fresenius.

Bekanntlich hat Schön*) zuerst auf die gute Reaction auf Titansäure aufmerksam gemacht, welche auf der intensiven, rothgelben, bei grösserer Verdünnung gelben Färbung beruht, die saure Titansäurelösungen annehmen, wenn man sie mit einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd versetzt. Hepp**) scheint dieselbe Reaction selbstständig gefunden zu haben, denn er führt sie mit Hinzufügung seines Namens und mit der Bemerkung an, dass Aether, mit der rothgelb gewordenen Flüssigkeit geschüttelt, die Färbung nicht annehme. Auf welchem chemischen Vorgang die Reaction beruht, ist noch nicht sicher festgestellt. Schön, welcher sie zuerst auf Umwandlung der Titan-

*) Diese Zeitschrift **9**, 41.

**) Die chemischen Reactionen der wichtigsten anorganischen und organischen Stoffe, Leipzig bei Kollmann, 1875, S. 359.

säure in eine gelbe Modification zurückführte, hielt es später*) für wahrscheinlicher, dass sie einem Oxydationsprocesse zuzuschreiben sei. Gegen die Annahme, dass sie etwa auf einem Reductionsprocess beruhe, spricht die Erfahrung, dass sich bei der Reaction kein Sauerstoff entwickelt.

Ich möchte nun auf eine in der äusseren Erscheinung ähnliche Reaction aufmerksam machen, welche aber unzweifelhaft einem Reductionsprocess ihre Entstehung verdankt. Sie ist für Titansäure charakteristisch und recht empfindlich, wenn auch nicht ganz so empfindlich wie die Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd, welche nach A. Weller**) erst unsicher wird, wenn 1 cc Lösung $\frac{1}{50}$ mg Titansäure oder weniger enthält.

Die Reaction wird hervorgerufen durch die gelbliche Flüssigkeit, welche man schon bei kurzer Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Zinkspäne oder auch auf granulirtcs Zink erhält, somit durch hydroschweflige Säure (nach Schützenberger) oder unterschweflige Säure (nach Bernthsen), nicht aber durch schweflige Säure oder dithionige Säure.

Mischt man das Reagens mit einer etwas concentrirteren schwefelsauren oder salzsauren Lösung von Titansäure, z. B. einer solchen, welche in 1 cc 1,5 mg Titansäure enthält, so erhält man sofort eine intensiv rothe Färbung mit Neigung in's Rothgelbe, welche bald rothgelb, dann gelb wird und allmählich verblasst. Je mehr freie Säure die Lösung enthält, um so rascher verläuft der Farbenwechsel. Bei erneuertem Zusatz des Reagens' erneuert sich die Reaction.

Schüttelt man die roth gewordene Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich der Aether nicht. Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil in der eben erschienenen 15. Auflage meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, in welche ich die Reaction aufgenommen habe, in Folge eines Schreib- oder Druckfehlers das Wort «nicht» fehlt, wie dies später unter «Corrigenda» angegeben werden wird.

Enthält eine Titansäurelösung in 1 cc nur 0,15 mg Titansäure oder weniger, so erhält man bei Zusatz des Reagens' nur eine gelbe Färbung. Dieselbe lässt sich, wenn ein Reagircylinder fast mit der Flüssigkeit gefüllt ist und man von oben durch die Flüssigkeit sieht, noch gut

*) Diese Zeitschrift 9, 330.

**) Diese Zeitschrift 23, 410.

erkennen, wenn 1 cc auch nur 0,02 mg Titansäure, ja selbst noch weniger enthält. Die Empfindlichkeit der Reaction ist somit etwa dieselbe wie die, welche Weller als Grenze der Wasserstoffhyperoxyd-Reaction annimmt. Nach meinen Versuchen wird sie aber in Betreff der Empfindlichkeit von der Wasserstoffhyperoxyd-Reaction etwas übertroffen.

Was die Anwendbarkeit der Reaction mit hydroschwefliger Säure betrifft, so ist zu beachten, dass man dieselbe nur gebrauchen kann, wenn andere Säuren oder Oxyde nicht zugegen sind, deren Lösungen unter Färbung der Flüssigkeiten reducirt werden. Sie ist also z. B. nicht brauchbar bei Gegenwart von Molybdänsäure, Wolframsäure, Chromsäure, Niobsäure und Vanadinsäure, weil bei Zusatz von hydroschwefliger Säure zu den sauren Lösungen der genannten Säuren in Folge eintretender Reductionen bei Molybdänsäure blaugrüne, grüne bis braune, bei Wolframsäure tief blaue, bei Chromsäure grüne, bei Vanadinsäure hellblaue, dann braune, bei Niobsäure hellblaue Färbung eintritt.

Da die beschriebene Titansäure-Reaction nur durch hydroschweflige, nicht aber durch schweflige oder dithionige Säure hervorgerufen wird, so kann eine Titansäurelösung auch als Reagens auf hydroschweflige Säure und namentlich zur Unterscheidung derselben von schwefliger und dithioniger Säure dienen.

Bestimmung von Zinn in Zinnhärtlingen.

Von

R. Fresenius und E. Hintz.

Es lag uns kürzlich die Aufgabe vor, den Gehalt an Zinn in Zinnhärtlingen zu bestimmen, welche neben Zinn Antimon, Arsen, Molybdän, Wolfram, Blei, Eisen, Aluminium, Chrom etc. enthielten. Da dieselbe Probe, von verschiedenen Analytikern untersucht, sehr abweichende Resultate ergeben hatte, glauben wir, dass eine Mittheilung der von uns befolgten Methode angezeigt sei, wenn dieselbe sich auch nur auf eine Combination bekannter Verfahren stützt.

Etwa 3 g der durch Stossen in ein möglichst feines Pulver verwandelten Probe wurden mit Königswasser in der Wärme behandelt. Es verblieb hierbei ein nicht unbeträchtlicher Rückstand von weisslich-grauer Farbe, welcher nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und mit salpetersaures Ammon enthaltendem Wasser ausgewaschen wurde.