

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration.

Volum- Gew. bei 15° 46 (luftl. R.)	Grad Beaumé	Grad Twad- dell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proc. H Cl	Proc. 18 gräd. Säure	Proc. 19 gräd. Säure	Proc. 20 gräd. Säure	Proc. 21 gräd. Säure	Proc. 22 gräd. Säure	H Cl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1,000	0,0	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	1	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	2	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
1,015	2,1	3	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	4	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	6	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	7	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	8	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	9	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	10	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	11	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	12	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	13	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	14	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	15	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
1,080	10,6	16	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
1,085	11,2	17	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523
1,090	11,9	18	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17	0,197	0,701	0,659	0,615	0,587	0,558
1,095	12,4	19	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	20	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	21	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	22	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	23	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	24	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	25	24,78	88,06	82,74	77,19	73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	26	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	27	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	28	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0		28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	29	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	30	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0		29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,3	31	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	32	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0		32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	33	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	34	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0		33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	35	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	36	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	37	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	38	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	39	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

kaum merkliche Abweichungen mit einer Geraden zusammenfällt. Wir fügen dazu auch das aus Kolb's Versuchsergebnissen (Bull. Soc. industr. Mulhouse 1872 S. 206) abgeleitete, ziemlich unregelmässige Diagramm und dürfen hieraus wohl folgern, dass die hiermit gegebene, von uns berechnete Tabelle für genauer als die bisher im Gebrauche gewesene anzusehen ist. Einzelne der Kolb'schen Bestimmungen fallen mit den unsrigen ganz zusammen, andere aber ein wenig darunter oder darüber, und die obersten Concentrationen weichen ziemlich stark ab.

Mittheilung aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität München.

#### 4. Neue

#### Methoden der quantitativen Analyse I.

Von

Dr. Anton Baumann, Privatdocent an der Universität.

Lässt man auf eine Lösung der Chromsäure oder eines chromsauren Salzes Wasserstoffsperoxyd einwirken, so bildet sich die bekannte schöne blaue Färbung, welche schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. Dieselbe soll nach Bareswill (Ann. ch. ph. 20, 364) und Aschoff (J. f. pract. Ch. 87) von Überchromsäure herrühren, wäh-

rend sie nach Moissan (C. r. 97, 96) durch eine Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffsperoxyd hervorgerufen wird. Es ist bekannt, dass diese blaue Färbung sehr unbeständig ist und beim Schütteln der Flüssigkeit rasch unter lebhafter Sauerstoffentwicklung in die grüne Farbe des Chromoxyds übergeht.

Über die Menge des Sauerstoffs, welche bei Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Chromsäure frei wird, lauten die Angaben verschieden.

G. E. Davis gibt an, dass beim Schütteln des Wasserstoffsperoxyds mit gesättigter Kaliumdichromatlösung das Superoxyd ohne Änderung des Bichromats sich in Sauerstoff und Wasser spaltet, und er benutzt deshalb jene Lösung des Dichromats zur gasvolumetrischen Analyse des Wasserstoffsperoxyds. Allein Allen glaubt, dass diese Reaction nicht ganz glatt vor sich gehe, und nach Lunge's Versuchen ist dieselbe durchaus unvollständig und für analytische Zwecke ganz unbrauchbar (Chem. Ind. 1885, No. 6).

Nach Aschoff wird aus einer sauren Lösung des Kaliumdichromates so viel Sauerstoff entbunden, dass auf 1 Mol. Dichromat 8 Atome Sauerstoff treffen.

Dagegen fand Berthelot, der sich in letzter Zeit eingehender mit dem Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegen Chromsäure beschäftigte, dass eine derartige Zersetzung nur dann eintritt, wenn man die Chromsäurelösung in die Lösung des Wasserstoffsperoxyds einfließen lässt. Verfährt man umgekehrt und giesst man das Superoxyd allmählich auf die Chromsäure, so sollen nur 6 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden (C. r. 1889, 24, 157, 477).

Im Übrigen liefern die Angaben Berthelot's eine Bestätigung der Versuche von Davis, dass neutrale Kaliumdichromatlösung Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen vermag, ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden und zwar werden nach Berthelot unter geeigneter Versuchsanstellung „unbegrenzte Quantitäten“ Wasserstoffsperoxyd durch eine geringe Menge Dichromat unter Sauerstoffabspaltung zerlegt. Es bildet sich während des Verlaufs der Reaction eine intermediäre, aus Wasserstoffsperoxyd, Chromsäure und Chromoxyd bestehende, braungelbe, unlösliche Verbindung, welche rasch Sauerstoff abgibt und das Dichromat regeneriert.

Nach zahlreichen Versuchen, welche theils von mir, theils von Herrn Lübcke unter meiner Anleitung ausgeführt worden sind, treffen die Angaben Berthelot's nicht zu, wenn man mit stark verdünnten Lösungen bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure

arbeitet und die auf einander reagirenden Substanzen sofort mischt. Unter diesen Umständen entwickeln sich stets nach vorhergehender Bläuung der Flüssigkeit mit vollkommener Genauigkeit auf 1 Mol. Chromsäure 4 Atome Sauerstoff, auf 1 Mol. Kaliumdichromat 8 Atome, und es ist vollkommen gleichgiltig, ob man die Chromsäurelösung in das Superoxyd einfließen lässt oder umgekehrt verfährt.

Diese Thatsache führt uns mit Aschoff zu der Annahme, dass die Chromsäure durch das Wasserstoffsperoxyd zunächst zu Überchromsäure  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  oxydirt wird, welche dann gegen Wasserstoffsperoxyd ein ähnliches Verhalten zeigt, wie die hoch oxydirten Säuren des Mangans und die Superoxyde des Mangans und Bleis.

Wie nämlich beispielsweise die Übermangansäure  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , welche 5 Atome schwach gebundenen Sauerstoffs enthält, doch mit Wasserstoffsperoxyd 10 Atome entwickelt, wobei sie die Hälfte des Sauerstoffs dem Wasserstoffsperoxyd entzieht, so entnimmt auch die Überchromsäure  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ , die wegen der höheren Werthigkeit des Chroms nur 4 Atome Sauerstoff zur Disposition stellen kann, die gleiche Anzahl von Atomen aus dem Wasserstoffsperoxyd, so dass immer auf 1 Mol. Überchromsäure, beziehungsweise auf 2 Mol. Chromsäure, 8 Atome Sauerstoff frei werden.

Die Reaction verläuft also nach Oxydation der Chromsäure gemäss folgender Gleichung:

$\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}$   
d. h. 1 g Chromsäure  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  liefert 0,6363 g Sauerstoff oder 445,3 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand. 1 g Kaliumdichromat entwickelt 0,4333 g oder 303,2 cc Sauerstoff.

Nachdem diese Art der Zersetzung der Chromsäure für alle Fälle zweifellos festgestellt war, welche bei den in der Folge zu beschreibenden Methoden in Betracht kommen, hat sich die Möglichkeit eröffnet, eine grössere Anzahl von Stoffen auf gasvolumetrischem Wege zu bestimmen.

Wie die beigegebenen Belege erkennen lassen, stehen die neuen gasvolumetrischen Methoden der gewichtsanalytischen und titrimetrischen Bestimmung der betreffenden Stoffe an Genauigkeit vollkommen gleich. Sie übertreffen die bis jetzt gebräuchlichen Verfahren aber so sehr hinsichtlich der Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung, dass die gasvolumetrische Bestimmung dieser Substanzen wohl in kurzer Zeit eine allgemeine Anwendung gefunden haben wird. Zur Ausführung der Analysen ist nur eine höchst einfache Arbeit nöthig, welche für alle Me-

thoden nahezu gleich bleibt und mit den bereits bekannten gasometrischen Bestimmungsverfahren übereinstimmt.

Einige Bemerkungen allgemeiner Art sollen noch vorausgeschickt werden, um die Bedingungen nochmals kurz hervorzuheben, welche zur Erlangung genauer Resultate eingehalten werden müssen und die bereits in der Abhandlung „über die Analyse des Braunsteins mittels Wasserstoffsperoxyd“ von mir entwickelt worden sind. (Z. 1890, 72):

1. Bei der gasvolumetrischen Bestimmung muss sowohl die Gasmessröhre als das Gasentwicklungsgefäß unter Wasser stehen.

Als ein Instrument, mit welchem man diese Bedingung in bequemer Weise erreicht, empfehle ich wiederholt das Azotometer nach P. Wagner. (Z. anal. 13. Bd.) Es ist rathsam, eine bis auf 100 cc eingetheilte Messröhre anzuwenden<sup>1)</sup>, wenn man den Apparat für verschiedene gasvolumetrische Bestimmungen (besonders zur Braunsteinanalyse) verwenden will.

Für die im Folgenden beschriebenen Methoden genügt eine Messröhre von 50 cc Inhalt.

2. Das Gasentwicklungsgefäß wird bei Ausführung der Analyse, nachdem es mit den betreffenden Flüssigkeiten beschickt und der Kautschukstopfen fest eingesetzt worden ist, in Wasser von Zimmertemperatur eingesetzt und 10 bis 15 Minuten darin belassen. Ebenso wird nach Beendigung des Versuchs das Entwicklungsgefäß in den gleichen Wasserbehälter zurückgestellt und bis zur Ablesung des Gasvolumens wieder eine Pause von 10 bis 15 Minuten eingehalten. Diese Vorsicht ist unbedingt erforderlich, wenn man exacte Resultate erzielen will, weil nur hierdurch eine völlig gleiche Temperatur im Entwicklungsgefäß vor und nach dem Versuch erzielt wird und Schwankungen in der Temperatur zu groben Fehlern Veranlassung geben.

Obwohl diese beiden Bedingungen für Alle selbstverständlich sind, welche vorwurfsfrei gasvolumetrische Bestimmungen auszuführen pflegen, so glaubte ich doch, nochmals die Aufmerksamkeit ausdrücklich darauf lenken zu sollen. Denn in neuerer Zeit sind mehrere Instrumente zur gasvolumetrischen Analyse empfohlen und in Gebrauch genommen worden, bei denen jene Fundamentalbedingungen nicht eingehalten werden.

3. Man vermeide die Anwendung von Reductionsinstrumenten aller Art. Denn die Reductionsinstrumente compliciren die Ausführung der Analyse in ganz unnöthiger Weise und gewähren nicht absolute Sicherheit für die richtige Berechnung der Resultate. Das einfachste dieser Instrumente ist wohl das kürzlich von Lunge empfohlene „Gasvolumeter“. Allein man muss bei Anwendung desselben auf die Annehmlichkeit verzichten, die Gasvolumina über Wasser abzulesen, und durch die grosse Menge Quecksilber, welche

zur Füllung einer auf 100 cc eingetheilten Burette nöthig ist, wird die Handhabung des Instrumentes ziemlich unbequem und schwerfällig. Zudem ist keine Garantie geboten, dass die Temperatur in dem „Reductionsrohr“ stets genau dieselbe ist wie im „Messrohr“. Dieser Umstand fällt besonders dann in's Gewicht, wenn die Gasentwicklung selbst unter erheblicher Temperaturerhöhung vor sich geht, wie bei der Stickstoffentwicklung aus Ammoniaksalz mit unterbromigsaurem Natrium. Ferner ist als besondere Arbeit nöthig, das Reductionsinstrument von Zeit zu Zeit auf seine Richtigkeit zu prüfen, wobei man ein Barometer nicht entbehren kann und besondere Rechnungen nur für die Controle des Instruments ausführen muss.

Wer alle diese Übelstände mit in Kauf genommen hat, wird nun erwarten, dass durch das Gasvolumeter die Berechnung des Analysenresultates gegenüber der Rechnung mit den vorhandenen Specialtabellen wesentlich vereinfacht würde oder dass doch an Arbeit gespart würde. Aber nicht einmal dies ist der Fall! Denn hat man die zur Reduction nöthige Arbeit vorgenommen, welche ja auch einen gewissen Zeitaufwand erfordert, und hat man das so reducirte Gasvolumen abgelesen, so ist es noch immer nöthig, mindestens eine Multiplication zur Umrechnung auf Gewicht auszuführen.

Genau ebenso viel Rechnungsarbeit, nämlich eine einzige Multiplication ist erforderlich, wenn man statt des theuren Gasvolumeters eine Specialtabelle benutzt. Bestimmt man z. B. den Werth des Chlorkalkes mit Wasserstoffsperoxyd, so hat man mittels der von Vanino unter meiner Anleitung berechneten Tabelle die Anzahl der abgelesenen Cubikcentimeter Sauerstoff nur mit der betreffenden Zahl der Tabelle zu multipliciren, um sofort das Gewicht der entsprechenden Menge Chlor zu erfahren (d. Z. 1890, 80), oder führt man eine Salpetersäurebestimmung unter Stickoxydentwicklung aus, so erfährt man aus dem Volumen des Stickoxyds durch eine Multiplication sofort das entsprechende Gewicht der Salpetersäure mit der Tabelle, welche ich in dieser Zeitschrift (1888 S. 662) mitgetheilt habe. Hierbei ist man aber seiner Resultate vollkommen sicher, arbeitet mit Wasser statt mit Quecksilber und ist allen besondern Manipulationen, Controlbestimmungen mit dazu gehörigen Rechnungen sowie Richtigestellungen eines besonderen Instrumentes überhoben.

Ich bin demgemäss der Überzeugung, dass zweckmässig ausgearbeitete Specialtabellen die Anwendung von Instrumenten zur Reduction der Gasvolumina völlig entbehrlich und überflüssig machen, weil man mit der Tabelle einfacher, bequemer, zuverlässiger, billiger und ebenso rasch zum Ziele kommt.

Deshalb werden auch für die neuen gasvolumetrischen Methoden, welche ich in Vorschlag bringe, genaue Specialtabellen nach meinen Angaben und unter meiner Controle ausgerechnet werden und hat bereits Herr Lübecke den Anfang gemacht mit einer Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure. Diese Tabelle ist in der nächsten Mittheilung veröffentlicht.

<sup>1)</sup> Gewöhnlich kommt das Instrument nur mit 50 cc fassenden Burettten in den Handel.

*1. Bestimmung der Chromsäure. Titerstellung von Kaliumdichromatlösung ohne Wage und ohne titrirte Flüssigkeiten.*

Man benützt das P. Wagner'sche Azotometer oder das von Knop (Z. anal. 1886, 301) empfohlene Instrument mit dem Wagner'schen Gasentwicklungsgefäß. Das letztere besteht bekanntlich aus einem gewöhnlichen Präparatenglas, in welches ein kleiner Glascylinder eingeschmolzen ist. Die chromsäurehaltige Flüssigkeit, welche nicht zu concentrirt sein darf und in 10 bis 50 cc Wasser gelöst sein soll, bringt man zusammen mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1:5) in den weiteren Raum des Gefäßes. Das Glascylinderehen beschickt man mit 5 bis 10 cc käuflichen Wasserstoffsuperoxyds. Man setzt nach Entfernung des Hahnes über dem Entwicklungsgefäß den Stopfen fest ein, stellt das Wasser in der U-Röhre des Messapparates so, dass es in beiden Schenkeln gleich hoch, in der Messröhre bei 0 steht und giesst, nachdem das Entwicklungsgefäß, wie oben angegeben, 10 bis 15 Minuten in Wasser von Zimmertemperatur gestanden hat und der Hahn wieder eingesetzt ist, das Wasserstoffsuperoxyd über die Chromsäurelösung. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei schön blau.

Man lässt nun Wasser aus dem Messapparat abfließen und sorgt dafür, dass während der Gasentwicklung die Flüssigkeit in der nicht eingetheilten Röhre etwas tiefer steht. Man schüttelt kräftig um, hält während des Schüttelns den Hahn über dem Entwicklungsgefäß geschlossen und öffnet ihn nur auf kurze Zeit, immer nach etwa  $\frac{1}{2}$  Minute dauerndem Schütteln, bis die grösste Menge Sauerstoff sich entwickelt hat. Fast die ganze Menge desselben wird schon in den beiden ersten Minuten frei. Um den letzten Rest (etwa 1 cc) auszutreiben, ist noch ein 5 bis 6 Minuten anhaltendes kräftiges Schütteln nothwendig. Wenn sich keine Volumenvermehrung an der Gasmessröhre mehr bemerklich macht, stellt man das Entwicklungsgefäß in den Wasserbehälter zurück und liest nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten, nach Gleichstellung des Wasserniveaus in den Röhren des Messapparates, das entwickelte Gasvolumen ab.

Diese ganze Operation ist ungemein einfach und von Jedem auszuführen, der mit chemischen Arbeiten gar nicht vertraut ist.

Man reducirt die abgelesene Gasmenge auf 0° und 760 mm Barometerstand durch eine einzige Multiplication mittels der von mir berechneten „Tafeln zur Gasometrie“ (München, Rieger). Wird die erhaltene Zahl noch mit 2,246 multiplicirt, so erfährt man

das gesuchte Gewicht der Chromsäure ( $\text{Cr O}_3$ ) in Milligramm. Denn 1 cc Sauerstoff = 2,246 mg  $\text{Cr O}_3$ .

Man kann auch die Tabelle von Vanino benützen. Dann hat man zunächst das abgelesene Sauerstoffvolum mit der Tabellenzahl, hierauf das Product mit 1,5716 zu multipliciren. Denn 1 mg Sauerstoff = 1,5716 mg Chromsäure.

Als Beleg für die Genauigkeit der Methode mögen die folgenden Zahlen dienen, welche mit reinem Kaliumdichromat erhalten worden sind:

No.	Angewandte Menge Kaliumdichromat g	Barometer red. auf 0° mm	Temperatur o	entw. Sauerstoff cc	Sauerstoff mg	(Cr O <sub>3</sub> ) Chromsäure	
						gef. mg	ber. mg
1	0,0295	715	16	10,2	12,71	20,0	20,1
2	0,0295	727	18	10,3	12,93	20,2	20,1
3	0,0589	727	18	20,6	25,86	40,6	40,2
4	0,0589	713	17	20,6	25,48	40,0	40,2
5	0,0653	727	10	21,9	28,51	44,8	44,5
6	0,0884	715	16	31,0	38,62	60,7	60,2
7	0,1179	726	18	40,6	50,92	80,0	80,3

Die Bestimmung der Chromsäure auf gasvolumetrischem Wege kann auch mit Salzsäure statt mit Schwefelsäure ausgeführt werden. Die Menge der freien Salzsäure für einen Versuch darf jedoch 4 cc verdünnte Salzsäure (1:2) auf 40 cc verdünnte Chromsäurelösung nicht überschreiten, da sonst durch Chlorentwicklung Fehler entstehen und mehr Gas entwickelt wird, als dem theoretischen Werth entspricht.

Die Anwesenheit von Salpetersäure schadet nicht, wenn ihre Menge 0,2 g in der zu untersuchenden Lösung nicht übersteigt. Grössere Mengen setzen die Resultate herab, indem auf 1 Mol. Dichromat nur 7 bis 7,5 Atome Sauerstoff frei werden.

Essigsäure und Bernsteinsäure beeinträchtigen die Reaction nicht. Solche organischen Substanzen, welche durch Chromsäure sich leicht oxydiren (Weinsäure, Oxalsäure, Zucker, Alkohol), schliessen selbstverständlich eine genaue Bestimmung der Chromsäure aus oder machen sie ganz unmöglich.

Titerstellung von Kaliumdichromatlösung. Aus den oben angeführten Zahlen ist zu entnehmen, dass die gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure sehr genaue Resultate liefert. Es gelingt deshalb auch leicht und in bequemer Weise, die Menge der Chromsäure oder des wirksamen Sauerstoffs in einer Kaliumdichromatlösung zu bestimmen. Will man den Titer einer solchen Lösung unter Berechnung auf Sauerstoff kennen lernen, so hat man zu berücksichtigen

sichtigen, dass nicht aller Sauerstoff, der entwickelt wird, aus der Chromsäure stammt. Vielmehr sind von den 8 Sauerstoffatomen, die aus 1 Mol. Dichromat frei werden, nur 3 auf den Oxydationswerth der Kaliumdichromatlösung zu setzen.

Man findet deshalb den Titer einer solchen Lösung, wenn man das entwickelte Gasvolum zunächst mit  $\frac{3}{8}$  oder 0,375 multiplicirt und dann das Volum mit der Tabelle von Vanino auf Gewicht umrechnet.

Welche Genauigkeit mit einer derartigen Titerstellung erzielt wird, lässt sich aus den oben angeführten Zahlen berechnen. Nehmen wir an, es wären die in der zweiten Columne angeführten Quantitäten Kaliumdichromat aus Dichromatlösungen entnommen und diese Menge in je 50 cc der Lösungen enthalten gewesen, so stellt sich der Titer der betreffenden Flüssigkeiten durch Rechnung und Beobachtung wie folgt.

Titer: 100 cc Dichromatlösung enthalten wirksamen Sauerstoff

No.	berechnet g	gefunden g	Mittel der gefundenen Werthe
1	0,00958	0,00953	} 0,00961
2	"	0,00969	
3	0,01916	0,01939	} 0,01925
4	"	0,01911	
5	0,02122	0,02143	} 0,02132
6	0,02873	0,02896	
7	0,03830	0,03819	} 0,03824

Da die Kaliumdichromatlösung in der Regel zur Bestimmung des Eisens nach Penny verwerthet wird, so seien der Übersichtlichkeit wegen noch die auf Eisen und Eisenoxyd berechneten Titerwerthe angegeben. Die Berechnung erfolgt einfach durch Multiplication des Sauerstoffgewichtes mit 7 bez. 10.

100 cc der angenommenen Kaliumdichromatlösungen entsprechen

No.	Eisen		Eisenoxyd	
	berechnet g	gefunden g	berechnet g	gefunden g
1	} 0,0671	0,0673	0,0958	0,0961
2				
3	} 0,1341	0,1347	0,1916	0,1925
4				
5	0,1485	0,1500	0,2122	0,2143
6	0,2011	0,2027	0,2873	0,2896
7	0,268	0,267	0,383	0,382

## II. Bestimmung des Chromoxyds.

Die vorstehende Bestimmungsmethode für Chromsäure kann auch für die genaue Bestimmung des Chromoxyds Verwendung

finden, weil es nicht schwer ist, das Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln. Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass man sich bei unserer Methode zur Oxydation der Chromoxydsalze am besten des Wasserstoffsperoxyds in alkalischer Lösung bedient. Nach erfolgter Oxydation wird das überschüssige Superoxyd durch Kochen der alkalischen Flüssigkeit vollkommen zerstört, und nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure die Chromsäure gasvolumetrisch bestimmt.

Bei der Untersuchung des Chromeisens vermeidet man, das Mineral durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufzuschliessen, weil grössere Mengen Salpetersäure die genaue Bestimmung der Chromsäure beeinträchtigen.

Man bediene sich des Verfahrens von L. P. Kimicutt und G. W. Patterson<sup>1)</sup>, welches auch nach anderer Richtung hin Vortheile bietet. Hiernach wird das Mineral (0,3 g) mit der zwanzigfachen Menge eines Gemenges von gleichen Theilen trockenen Natriumcarbonats und Baryumsperoxyds  $\frac{1}{2}$  Stunde geglüht. Die Zersetzung nehme man nun mit Schwefelsäure statt mit Salzsäure vor und bestimme die Chromsäure, wie oben angegeben. Nähere Mittheilungen über die Untersuchung des Chromeisens werden Belegen werden später gegeben werden.

1 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand = 1,710 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1 mg Sauerstoff = 1,197 Chromoxyd.

## III. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure erfordert bekanntlich grosse Sorgfalt in der Ausführung, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, und bringt manche Unbequemlichkeiten mit sich, die mit erheblichem Zeitaufwand verknüpft sind. Ganz abgesehen von den Vorsichtsmaassregeln, die zur Erzielung eines klaren Filtrats angewendet werden müssen, ist die Genauigkeit der Bestimmung wesentlich dadurch gefährdet, dass das schwefelsaure Baryum leicht fremde Stoffe beim Ausfällen mit in den Niederschlag zieht und es ist stets nöthig, wenn man sich eines richtigen Resultates versichern will, das geglühte Baryumsulfat mit verdünnter Salzsäure auszukochen, abermals zu filtriren, zu trocknen, zu glühen und zu wägen.

Auch die gewöhnlich verwendeten maassanalytischen Bestimmungsmethoden entsprechen nicht allen Anforderungen, welche an schnelle und genaue Verfahren gestellt wer-

<sup>1)</sup> Journ. of Anal. Chem. 3 S. 312; Z. anal. 29 S. 596.

den müssen; sie bedürfen in der Regel zur Ausführung zwei titrirte Flüssigkeiten und lassen hinsichtlich der deutlichen Endreaction vieles zu wünschen übrig.

Die im Folgenden beschriebene Methode vermeidet sowohl die Nachtheile der gewichtsanalytischen als der maassanalytischen Verfahren. Sie ist in kurzer Zeit mit grosser Genauigkeit auszuführen und gestattet, noch sehr geringe Mengen Schwefelsäure mit Sicherheit zu bestimmen. Es ist eine indirecte Methode, welche nicht die Schwefelsäure selbst, sondern eine ihr äquivalente Menge Chromsäure bestimmt.

Schon F. Mohr hat vor längerer Zeit auf die Möglichkeit hingewiesen, die Menge der Schwefelsäure in einer Flüssigkeit durch Zersetzung einer äquivalenten Menge Chromsäure festzustellen.

Bringt man nämlich  $\frac{1}{10}$  Normalchlorbaryumlösung mit einem gleichen Volum  $\frac{1}{10}$  normaleinfachchromsaurem Kalium zusammen, so wird aller Baryt und alle Chromsäure als Baryumchromat ausgefällt und die überstehende Flüssigkeit erscheint vollkommen farblos. Wird aber zu einer schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit zuerst ein bestimmtes Volum der  $\frac{1}{10}$  Chlorbaryumlösung gegeben, so wird zuerst schwefelsaures Baryum gefällt. Lässt man nun wieder das gleiche Volum der  $\frac{1}{10}$  Chromatlösung zufließen, so wird der noch vorhandene Baryt als Chromat abgeschieden. Es bleibt aber soviel Chromsäure in Lösung, als der Schwefelsäure entspricht, welche mit der Baryumlösung ausgefällt worden war. Die Chromsäure kann dann mit einer gewogenen Menge Eisenvitriol zersetzt und das überschüssige Eisen mit Chamäleon titirt werden, oder sie wird mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natrium bestimmt. Diese Methode ist sehr umständlich, da sie nicht weniger als drei titrirte Flüssigkeiten benöthigt, und sie hat wohl niemals in ausgedehntem Maasse Verwendung gefunden.

In etwas vereinfachter Weise hat in jüngster Zeit L. W. Andrews (Americ. chem. J. 11, 597; Z. anal. 1890, 684) die gleiche Methode verworthen. Er fällt die Schwefelsäure mit einer salzsauren Lösung von chromsaurem Baryum, entfernt das überschüssige Baryumchromat durch Neutralisiren mit kohlenisaurem Kalk und bestimmt die an Stelle der Schwefelsäure in Lösung gebliebene Chromsäure durch Zersetzung mit Jodkalium und Titiren mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatriumthiosulfat. Das von Andrews beschriebene Verfahren ist in seiner Ausführung ziemlich umständlich und wird in der Praxis schon wegen der Jodtitrirung wenig Anklang finden.

Die von uns ausgearbeitete gasvolume-

trische Methode verwendet gleichfalls das Baryumchromat in salzsaurer Lösung.

Die Ausführung der Bestimmung gelingt jedoch in kurzer Zeit und in einfacher Weise sowie ohne Gebrauch von Normallösungen und ist auch dann noch möglich, wenn die Methode von Andrews den Dienst vollkommen versagt (z. B. bei Gegenwart von Kupfersulfat oder anderen Körper, welche Jod ausscheiden und die Jodtitrirung verhindern).

Die zu untersuchende schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, welche nicht zuviel überschüssige Salzsäure und nur sehr geringe Mengen Salpetersäure und Nitrate (s. S. 138) enthalten darf, bringt man in ein 100 cc fassendes Messkölbchen und fällt mit einer Lösung von Baryumchromat in Salzsäure in der Kälte aus. Man schüttelt um, lässt kurze Zeit (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde) stehen, verdünnt bis auf etwa 90 cc mit Wasser, neutralisirt nun mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, füllt zur Marke auf und filtrirt nach dem Umschütteln durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter. Von dem Filtrat bringt man 25 bis 60 cc (je nach der Menge der Chromsäure) in das Gasentwicklungsgefäss des Azotometers, setzt 10 cc Schwefelsäure zu und bestimmt nun die Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd auf die bereits beschriebene Weise. 1 cc Sauerstoff von 0° und 760 mm Barometerstand

$$= 1,787636 \text{ mg SO}_3$$

$$1 \text{ mg Sauerstoff} = 1,2509 \text{ mg SO}_3.$$

Das käufliche „reinste“ Baryumchromat enthält stets Kalium- oder Ammoniumchromat eingeschlossen, und muss deshalb vor der Verwendung mit Wasser mehrmals ausgekocht und so lange ausgewaschen werden, bis ein Theil des Filtrats mit Baryumchlorid keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Ein vollkommen farbloses Filtrat erzielt man hierbei nicht, da chromsaures Baryum in destillirtem Wasser selbst etwas löslich ist. Das noch feuchte Baryumchromat digerirt man mit etwa 3 proc. Salzsäure, filtrirt den ungelöst bleibenden Rest und besitzt dann im Filtrat das zum Ausfällen der Schwefelsäure nöthige Reagens.

Einige wenige Zahlen aus der grossen Anzahl unserer Bestimmungen seien als Belege für die Zuverlässigkeit der Methode angeführt. Versuch 1 bis 6 wurde mit reinem wasserfreiem Natriumsulfat, No. 7 u. 8 mit Ammoniumsulfat, No. 9 u. 10 mit reinem krystallisirten Kupfersulfat angestellt. In Versuch 1 u. 5 wurde die Schwefelsäure im 50 cc fassenden Messkölbchen gefällt und nach der Auffüllung in 10 bez. 30 cc des Filtrats bestimmt.

Tabelle I.

No.	Angew. Menge Substanz	Tempera- tur ° C.	Barometer- stand mm	Abgeles. Gasvolum cc	Schwefelsäure SO <sub>3</sub> in einem Theil des Filtrates		Schwefelsäure in 100 cc der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefels.)	
					gefunden mg	berechnet mg	gefunden mg	berechnet mg
1	0,0355	16	711	2,55 (in 10 cc)	3,96	3,99	19,81 (in 50 cc)	19,96
2	"	16	718	3,8 (aus 30 cc)	5,95	5,99	19,82	19,96
3	"	17	718	6,5 (aus 30 cc)	10,12	9,98	20,25	19,96
4	0,1064	17,5	704	19,4 (aus 50 cc)	29,43	29,95	58,87	59,89
5	"	19,5	711	23,6 (aus 30 cc)	29,86	29,95	59,93 (in 50 cc)	59,89
6	0,2127	15	718	38,0 (aus 50 cc)	59,75	59,89	119,5	119,8
7	0,1976	16,5	719	38,4 (aus 50 cc)	60,01	59,89	120,02	119,8
8	0,0989	16,5	719	19,2 (aus 25 cc)	30,0	29,95	60,0	59,89
9	0,3732	18,0	718	23,4 (aus 30 cc)	36,29	35,94	120,97	119,79
10	"	18	718	38,3 (aus 50 cc)	59,40	59,89	118,80	119,79

Tabelle II.

Gewichte der 1 cc Sauerstoff entsprechenden Menge Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>) in Milligramm  
falls das Volum des Sauerstoffs bei einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm und bei einer  
Temperatur zwischen 10° und 25° gemessen wurde.

$$\left[ \text{Werthe von } \frac{(b-w) \cdot 1,787636}{760 (1 + 0,00366 t)} \right]$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur  
von 10 bis 12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13 bis 19° 2 mm, bei 20 bis 25° 3 mm in Abzug  
(zur Reduction der Barometer-Ablesung auf 0°).

Baro- meter- stand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	Baro- meter- stand mm
700	1,568	1,561	1,554	1,547	1,540	1,533	1,525	1,518	1,511	1,503	1,496	1,489	1,481	1,474	1,466	1,458	700
702	1,572	1,565	1,558	1,551	1,544	1,537	1,530	1,523	1,515	1,508	1,501	1,493	1,485	1,478	1,470	1,462	702
704	1,577	1,570	1,563	1,556	1,549	1,542	1,534	1,527	1,520	1,512	1,505	1,497	1,490	1,482	1,474	1,467	704
706	1,581	1,574	1,567	1,560	1,553	1,546	1,539	1,532	1,524	1,517	1,509	1,502	1,494	1,486	1,478	1,471	706
708	1,586	1,579	1,572	1,565	1,558	1,550	1,543	1,536	1,529	1,521	1,514	1,506	1,498	1,491	1,483	1,475	708
710	1,590	1,583	1,576	1,569	1,562	1,555	1,548	1,540	1,533	1,525	1,518	1,511	1,503	1,495	1,487	1,479	710
712	1,595	1,588	1,581	1,574	1,567	1,559	1,552	1,545	1,537	1,530	1,522	1,515	1,507	1,499	1,492	1,484	712
714	1,599	1,592	1,585	1,578	1,571	1,564	1,557	1,549	1,542	1,534	1,527	1,519	1,512	1,504	1,496	1,488	714
716	1,604	1,597	1,590	1,582	1,575	1,568	1,561	1,554	1,546	1,539	1,531	1,524	1,516	1,508	1,500	1,492	716
718	1,609	1,601	1,594	1,587	1,580	1,572	1,565	1,558	1,551	1,543	1,536	1,528	1,520	1,512	1,505	1,497	718
720	1,613	1,606	1,599	1,592	1,584	1,577	1,570	1,562	1,555	1,547	1,540	1,532	1,525	1,517	1,509	1,501	720
722	1,618	1,610	1,603	1,596	1,589	1,582	1,574	1,567	1,559	1,552	1,544	1,537	1,529	1,521	1,513	1,505	722
724	1,622	1,615	1,608	1,601	1,593	1,586	1,579	1,571	1,564	1,556	1,549	1,541	1,533	1,526	1,518	1,510	724
726	1,627	1,619	1,612	1,605	1,598	1,590	1,583	1,576	1,568	1,561	1,553	1,546	1,538	1,530	1,522	1,514	726
728	1,631	1,624	1,617	1,610	1,602	1,595	1,588	1,580	1,573	1,565	1,558	1,550	1,542	1,534	1,526	1,518	728
730	1,636	1,629	1,621	1,614	1,607	1,599	1,593	1,585	1,577	1,569	1,562	1,554	1,546	1,539	1,531	1,523	730
732	1,640	1,633	1,626	1,619	1,611	1,604	1,597	1,589	1,582	1,574	1,566	1,559	1,551	1,543	1,535	1,527	732
734	1,645	1,638	1,630	1,623	1,616	1,608	1,601	1,594	1,586	1,578	1,571	1,563	1,555	1,547	1,539	1,531	734
736	1,649	1,642	1,635	1,628	1,620	1,613	1,605	1,598	1,590	1,583	1,575	1,567	1,559	1,552	1,544	1,535	736
738	1,654	1,647	1,639	1,632	1,625	1,617	1,610	1,602	1,595	1,587	1,580	1,572	1,564	1,556	1,548	1,540	738
740	1,658	1,651	1,644	1,637	1,629	1,622	1,614	1,607	1,599	1,591	1,584	1,576	1,568	1,560	1,552	1,544	740
742	1,663	1,656	1,648	1,641	1,634	1,626	1,619	1,611	1,604	1,596	1,588	1,580	1,573	1,564	1,556	1,548	742
744	1,668	1,660	1,653	1,645	1,638	1,631	1,623	1,616	1,608	1,600	1,593	1,585	1,577	1,569	1,561	1,553	744
746	1,672	1,665	1,657	1,650	1,643	1,635	1,628	1,620	1,613	1,605	1,597	1,589	1,581	1,573	1,565	1,557	746
748	1,677	1,669	1,662	1,654	1,647	1,640	1,632	1,625	1,617	1,609	1,601	1,594	1,586	1,578	1,569	1,561	748
750	1,681	1,674	1,666	1,659	1,651	1,644	1,636	1,629	1,621	1,613	1,606	1,598	1,590	1,582	1,574	1,566	750
752	1,686	1,678	1,671	1,664	1,656	1,649	1,641	1,634	1,626	1,618	1,610	1,602	1,594	1,586	1,578	1,570	752
754	1,690	1,683	1,675	1,668	1,660	1,653	1,645	1,638	1,630	1,622	1,615	1,607	1,599	1,591	1,582	1,574	754
756	1,695	1,687	1,680	1,672	1,665	1,658	1,650	1,642	1,634	1,627	1,619	1,611	1,603	1,595	1,587	1,578	756
758	1,699	1,692	1,684	1,677	1,669	1,662	1,654	1,647	1,639	1,631	1,623	1,615	1,607	1,599	1,591	1,583	758
760	1,704	1,696	1,689	1,681	1,674	1,666	1,659	1,651	1,643	1,635	1,628	1,620	1,612	1,604	1,596	1,587	760
762	1,708	1,701	1,693	1,686	1,678	1,671	1,663	1,655	1,648	1,640	1,632	1,624	1,616	1,608	1,600	1,592	762
764	1,713	1,705	1,698	1,690	1,683	1,675	1,668	1,660	1,652	1,644	1,636	1,628	1,620	1,612	1,604	1,596	764
766	1,717	1,710	1,702	1,695	1,687	1,680	1,672	1,664	1,656	1,649	1,641	1,633	1,625	1,617	1,608	1,600	766
768	1,722	1,715	1,707	1,699	1,692	1,684	1,676	1,669	1,661	1,653	1,645	1,637	1,629	1,621	1,613	1,604	768
770	1,727	1,719	1,711	1,704	1,696	1,689	1,681	1,673	1,666	1,658	1,650	1,642	1,633	1,625	1,617	1,609	770

Die cursiv gedruckten Zahlen geben den richtigen Aufschluss über die Genauigkeit der Methode. In der letzten Spalte befinden sich die auf 100 cc berechneten Werthe. Dieselben kommen den theoretischen Werthen immer noch in vollständig befriedigender Weise nahe, obwohl der Fehler, der bei der Ausführung entsteht, wegen Anwendung eines Theils des Filtrats multiplicirt ist.

(Tabelle I S. 141.)

Bei Flüssigkeiten, welche Kupfersalze enthalten, muss so viel Ammoniak bei der Neutralisation hinzugesetzt werden, dass der anfänglich entstehende Kupferniederschlag wieder in Lösung geht; statt 10 cc Schwefelsäure wendet man dann zur Bestimmung 20 cc an.

Den hier mitgetheilten Methoden werden zunächst Untersuchungen über die Bestimmung des Bleis, des Baryums und Wismuths auf gasvolumetrischem Wege folgen und die Resultate in einer der nächsten Mittheilungen veröffentlicht werden.

## 5. Eine Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure.

Von

H. Lübecke.

Die im Vorstehenden mitgetheilte Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde von mir durch eine grosse Anzahl von Versuchen unter verschiedenen Verhältnissen geprüft, und es wird das Resultat dieser Versuche in einer grösseren Arbeit ausführlich veröffentlicht werden.

Nachdem schon jetzt die Genauigkeit und Anwendbarkeit der Methode bei Abwesenheit leicht oxydirbarer, organischer Stoffe feststeht, so theile ich hier vorläufig die Tabelle mit, welche die Berechnung des abgelesenen Sauerstoffvolums auf Schwefelsäure durch eine Multiplication ermöglicht.

Wurden z. B. bei 16° Temperatur und 720 mm Barometerstand 10 cc Gas entwickelt, so ist die gesuchte Menge Schwefelsäure  $10 \times 1,570 \text{ mg} = 15,70 \text{ mg}$ .

Zur gasvolumetrischen Bestimmung der Chromsäure sowie des Chromoxyds werden gleichfalls analoge Tabellen von mir ausgearbeitet werden.

(Tabelle II S. 141.)

## Cylinder mit Überlaufgefäss.

Mittheilung aus dem Laboratorium von Dr. R. Frühling und Dr. Julius Schulz, Braunschweig.

Beim Einsenken von Aräometern in gefüllte Cylinder wird häufig ein Theil der Flüssigkeit herausgedrängt und fliesst über, Cylinder und Arbeitstisch in unangenehmer Weise verunreinigend. Man vermeidet diesen Übelstand durch Anwendung der nebenstehend abgebildeten, nach den Angaben von Winter-Samarang gefertigten Cylinder mit Überlaufgefäss, welche, wie leicht ersichtlich, überfließende Substanz in dem oben angeschmolzenen Behälter aufnehmen. Bei der Arbeit mit ätzenden und klebrigen Flüssigkeiten namentlich dürfen diese Cylinder bald allgemeine Anwendung finden und verdienen.

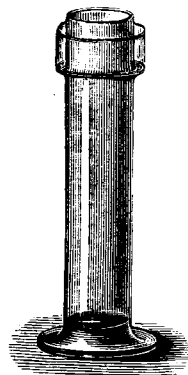


Fig. 92.

F.

## Das Reichsnahrungsmittelgesetz, der Richter und die Sachverständigen.

Von

E. Reichardt in Jena.

Die Fortschritte in der Naturwissenschaft, die Verallgemeinerung derselben und der Übergang in das practische Leben haben sich auch in der Gesetzgebung insofern Geltung verschafft, als diesen Neuerungen entsprechend besondere Ausführungsgesetze nöthig waren, deren Handhabung den richterlichen Behörden zufällt. Allein diese Fortschritte im Gewerbe, in der Bereitung von Nahrungs- und Genussmitteln, der Darstellung der Farben und gefärbten Waaren u. s. w. haben auch zu Ausschreitungen geführt, deren Bekämpfung behördliche Aufgabe ist, deren Bestrafung dem Richter obliegt. Der Erlass solcher Bestimmungen entspricht demnach der heutigen Sachlage der gesammten gewerblichen Thätigkeit und versucht, diesen gewaltigen Neuerungen auch in der Gesetzgebung Rechnung zu tragen; jedenfalls ist zu erwägen, was eine derartige Überwachung verlangt, namentlich zur sachlichen Feststellung des Thatbestandes, dessen Beurtheilung ganz andere Kräfte beansprucht,