

Rückstand nicht hinterlassen. Man hat sich vor dem Gebrauch von dessen Reinheit zu überzeugen. Ferner prüfe man die Reinheit der Schwefelsäure, indem man die gewogene Platinschale, welche das Ammonsulfat enthält, glüht. Bleibt kein Rückstand, so ist die Säure frei von fixen schwefelsauren Salzen.

### Zur gasvolumetrischen Bestimmung des Jods.

Von

L. Marchlewski.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung (S. 70 d. Z.) beschreibt Baumann eine Modification seiner früheren Vorschrift zur gasvolumetrischen Jodbestimmung, wonach man, um brauchbare Resultate zu erhalten, ganz anders verfahren muss, als er es früher als richtig hingestellt hatte:

Wollte ich die Schlussweise des Herrn Baumann benutzen, so müsste ich in dieser Thatsache ohne weiteres eine Bestätigung der von mir gegen die ältere Vorschrift in's Feld geführten Behauptungen erblicken und mich mit dem Hinweis auf diesen Umstand begnügen. Indess schien es mir, dass ein erneutes Studium dieser Frage nicht aussichtslos war, denn die Art und Weise, wie Baumann gegenwärtig die Jodbestimmungen ausführt, weicht in der That weit von der früheren ab und beugt zum Theil denjenigen Übelständen vor, auf welche ich früher hingewiesen habe.

Die ältere Vorschrift Baumann's (d. Z. 1891, 205) genau befolgend, habe ich, wie ich in d. Z. 1891, 392 mitgetheilt habe, eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt, bekam aber die unregelmässigsten Werthe; ein Theil war höher, der andere niedriger als der theoretisch berechnete. Die Ursache der ersteren war natürlich die spontane Zersetzung des alkalischen Wasserstoffsperoxyds bei dem viel zu langen Schütteln (1 Minute); die zweiten waren wahrscheinlich dadurch verursacht, dass unter den von Baumann ursprünglich angegebenen Bedingungen die Reaction nicht ausschliesslich in einem Sinne verlief, oder, dass die primären Reactionsprodukte sich momentan veränderten und dadurch eine Änderung des Endresultates entstand. Baumann wies diese Behauptungen ab mit der Bemerkung, ich hätte mir wohl nicht Mühe genommen, den von ihm angegebenen Kunstgriff betreff der Art und Weise, wie man das Entwicklungs-

gefäß schütteln muss, anzueignen und dieser sollte die Hauptrolle beim Gelingen eines Experimentes spielen. Ich muss annehmen, das B. gegenwärtig seine Meinung geändert hat und das Misslingen der Jodbestimmungen in meinen Händen nicht auf Mangel an Übung zurückführen wird, sonst könnte ich mir das Erscheinen seiner neuen, sehr wesentlich von der älteren abweichenden Vorschrift für die gasvolumetrischen Bestimmungen des Jods nicht erklären.

Die Änderungen, die von B. getroffen worden sind, beziehen sich: 1. auf die Menge des anzuwendenden Wasserstoffsperoxyds; 2. auf die Concentration der Kalilauge; 3. auf die Dauer des Schüttelns.

Die von Baumann gegenwärtig vorgeschriebene Menge des anzuwendenden Wasserstoffsperoxyds ist weit geringer als früher: „die Menge des  $H_2O_2$  soll nicht mehr betragen, als etwa die doppelte der theoretisch nöthigen“ (auf 50 cc erwarteten Gases 3 cc einer 2 proc.  $H_2O_2$ -Lösung, früher hiess es 5 cc). Der Satz klingt sehr bestimmt und lässt mich schliessen, dass die  $H_2O_2$ -Menge nicht grösser sein darf. Damit hat mir B. jetzt erst eine Erklärung einiger meiner früheren unregelmässigen Resultate gegeben; es wurde damals (im Einklang mit der Baumann'schen Vorschrift) zu wider einer unumgänglichen Bedingung zur Erhaltung richtiger Resultate gehandelt. Die gegenwärtig angegebene Concentration der Kalilauge ist zwei Mal stärker als früher, nämlich 1 Th. KOH auf 1 Th.  $H_2O$ .

Schliesslich — die Dauer des Schüttelns beträgt nur 10 Sekunden, während sie nach der früheren Vorschrift eine Minute betragen sollte (d. Z. 1891 S. 205). Ja B. geht jetzt noch weiter; er sagt wörtlich: „Wer zum Ausschütteln des Gases eine Minute braucht, und vielleicht nach dieser Zeit auch noch eine Gasentwicklung bemerken kann, der braucht das entwickelte Gasvolum gar nicht abzulesen. Die Analyse ist verunglückt, weil die beiden Flüssigkeiten nicht rasch genug vermischt worden sind“ (S. 71 d. Z.). Auch dieser Satz gibt mir nun eine Erklärung für meine schlechten Resultate, die ich erhielt, indem ich nach der alten Vorschrift Baumann's arbeitete; ich konnte doch wohl nicht ahnen, dass in dem Satz: „die grösste Menge des Sauerstoffs entwickelt sich sofort in den ersten Sekunden, und fährt man noch eine Minute mit dem Schütteln fort . . .“ — der Sinn des vorher citirten Satzes verborgen steckt. Es wundert mich nur, nach B's. eigener, soeben angeführter Äusserung, warum er sich seinerzeit die

Mühe nahm, die Gasvolumen, die bei seinen „hunderten“ von Analysen, die doch noch nach den älteren Vorschriften ausgeführt waren, erhalten wurden, überhaupt abzulesen, und noch mehr wundert es mich, dass die von ihm erhaltenen Werthe mit den theoretischen ungefähr übereinstimmten. Es bleibt mir nur eine einzige Erklärung dieses Umstandes: Herr Baumann kannte zu jener Zeit, als er die erste Abhandlung über die gasvolumetrische Bestimmung des Jods niederschrieb, noch nicht vollkommen alle die Bedingungen, welche unumgänglich nöthig sind, um richtige Resultate zu erhalten.

Die Präcisirung der Vorschrift hat, wie wir sehen werden, die gasvolumetrische Bestimmung des Jods in der That brauchbar gemacht. Nicht ohne Vortheil für die Methode wird auch der Umstand bleiben, dass B. bei der Beschreibung der 2. Phase des Schüttelns (ich meine das Schütteln nach dem Kreisen der Flüssigkeiten) weit liberaler als vorher verfährt, indem er die Art und Weise, wie dieselbe ausgeführt werden soll, dem Experimentator selbst zu überlassen scheint, wir finden wenigstens keine nähere Beschreibung derselben (früher hiess es kräftig schütteln; d. Z. 1891, 205).

Ich habe nun nach dem neuen Verfahren Baumann's einige Versuche angestellt, wo bei ich mich eines Lunge'schen Nitrometers bediente. Diese „Abänderung“ der Baumann'schen Vorschrift (B. arbeitet ja natürlich nur im Azotometer) glaubte ich mir gestatten zu dürfen. Ich wollte nicht gern einen persönlichen Vortheil bei dieser Untersuchung aus dem Auge lassen, der in der Gewohnheit, mit Nitrometern zu arbeiten, bestand; außerdem glaube ich auch nicht, das schlechteste Instrument benutzt zu haben, zumal Ostwald mittels der Nitrometer Präcisionsarbeiten ausführt, wie z. B. Löslichkeitsbestimmungen von Gasen in Flüssigkeiten (Z. phys. Chem. 6, 142). Die erhaltenen Resultate sind nachstehend zusammengestellt:

Nach Baumann	Nach Bunsen, Gröger u. Topf
1. 0,2961	0,2962
2. 0,2963	"
3. 0,2961	"
4. 0,2962	"
5. 0,2960	"
6. 0,2961	"
7. 0,2961	"
8. 0,2961	"
9. 0,2961	"
10. 0,2960	"

Wie ersichtlich, sind die Resultate sehr zufriedenstellend und die Methode kann, meiner Ansicht nach, den von Lunge<sup>1)</sup> in

<sup>1)</sup> Nicht von Vanino, wie man beim Lesen von dessen Inaugural-Dissertation vermuthen könnte.

Technik und Wissenschaft eingeführten Chlor-kalk-, Braunstein-, Kaliumpermanganat- u. dgl. Bestimmungsmethoden, was Genauigkeit anbetrifft, an die Seite gestellt werden.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass ich gern bereit wäre, meine Opposition auch gegen die gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure aufzugeben, wenn auch hier etwa eine Abänderung der früheren, entschieden unbrauchbaren Vorschriften von Baumann angegeben würde, um so mehr, als ich, wie früher schon bemerkt (d. Z. 1891, 394), im Princip die Möglichkeit der Auffindung einer Vorschrift, nach welcher die Reaction zwischen Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd in einem Sinne verlaufen würde, nicht in Abrede stellte. Vorläufig bin ich aber genötigt, meine früheren ungünstigen Behauptungen aufrecht zu erhalten, um so mehr, als Farnsteiner (Chemzg. 1892, 182) durch den Beweis, dass aus einer Kaliumsulfatlösung durch Zusatz von Baryumchromat ein Gemisch von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  fällt, mir indirect bewiesen hat, dass auch B. nach seiner Methode viel zu hohe Resultate erhalten musste, was auf die spontane Zersetzung des viel zu lange geschüttelten  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurückzuführen ist; wäre dieselbe ausgeschlossen, so müssten die von B. erhaltenen, besonders für die an Schwefelsäure reichsten Lösungen einen kleineren Werth liefern, als den theoretisch berechneten und nicht einen höheren.

Zürich, Chem.-techn. Labor. des Polyt.

### Hydraulische Mörtel aus Schlacken.

In einer gleich betitelten Abhandlung (d. Z. Heft 4) hat Herr M. Müller geglaubt, einige Richtigstellungen bez. Ergänzungen zu einem Aufsatze: Mittheilungen aus der Cementtechnik, machen zu müssen, zu denen ich meinerseits Folgendes hinzufügen habe: Vorweg sei bemerkt, dass die dort erwähnten Versuche betreffs Zusammensetzung der Hochofenschlacke nicht als abgeschlossen gelten sollten, sondern dazu bestimmt waren, die Anregung zu ähnlichen Untersuchungen zu geben. Die Schlussfolgerung, dass die basische Hochofenschlacke, gleichgültig ob zerfallen oder geschreckt, freien, nicht an Kieselsäure oder an Thonerde gebundenen Kalk enthalten müsse, beruht nicht, wie Müller meint, auf einem einzigen Versuch, sondern auf drei gut übereinstimmenden Analysen, aus denen Mittelwerthe gezogen sind, wie an betreffender Stelle betont ist. Verschiedene Versuche ergaben nämlich, dass sich aus ein und derselben zerfallenen Hochofenschlacke durch Brom stets die gleiche Menge Kalk ausziehen liess (33,04 bis 32,94 und 33,34, Mittel 33,10 Proc. bei durchschnittlichem Gesamtkalkgehalt von 51,0 Proc.), was