

Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und dampft die Flüssigkeit auf ca. 300 ccm ein, filtrirt, oxydirt mit etwas Bromwasser und erhitzt, bis die gelbliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann versetzt man mit Ammoniak im Überschuss, fügt Ammoniumoxalat hinzu, lässt über Nacht absitzen, bringt den Niederschlag von oxalsaurem Kalk auf ein Filter, wäscht aus, löst den Niederschlag in Salzsäure auf, neutralisiert mit Ammoniak, versetzt mit etwas Ammoniumoxalat, lässt wieder 12 Stunden stehen, filtrirt, glüht heftig und wiegt als CaO.

Das Filtrat versetzt man mit Ammoniumphosphat und viel Ammoniak. Nach ca. 24-stündigem Stehen filtrirt man den Absatz, wäscht mit (1:3)-Ammoniakwasser aus, löst den Niederschlag nochmals in Salzsäure u.s.w. und bestimmt schliesslich in bekannter Weise die Magnesia.

Zur Bestimmung der Alkalien nimmt man 2 g feines Mehl und verfährt nach der bei Thonanalysen üblichen Methode.

Dem vorstehenden Arbeitsgang folgend habe ich beispielsweise die Zusammensetzung von Scherben verschiedener Provenienz wie nachstehend gefunden:

	Rheinische Zinkmuffel Proc.	Zinkretorte von Illinois Proc.	Zinkretorte von Kansas Proc.
Al ₂ O ₃	20,38	32,52	28,34
SiO ₂	68,84	44,68	52,06
Fe ₂ O ₃	2,52	3,60	2,40
ZnO	6,42	19,10	16,88
CaO	0,60	0,10	0,06
MgO	0,12	0,00	0,42
K ₂ O	--	0,11	--
Na ₂ O	--	0,20	--

Ueber die Verwendung von oxalsauren Salzen als Titorsubstanzen für Kaliumpermanganatlösungen.

Von Dr. Dupré jun. und E. Müller.

Zur Titerstellung von Permanganatlösungen sind eine grosse Anzahl von Titorsubstanzen vorgeschlagen. Eine vorzügliche Übersicht nicht nur dieser, sondern sämmtlicher Urprüfungssubstanzen findet sich in dem Artikel von Dr. L. Vanino und Dr. E. Seitter „Die Maassflüssigkeiten und Ur-titorsubstanzen in der Litteratur etc.“¹⁾. Hempel²⁾ bediente sich zuerst der Oxalsäure, um Permanganatlösungen einzustellen. An Stelle der Oxalsäure, die schwer von gleichmässiger Zusammensetzung zu erhalten

ist, hat man die verschiedensten Salze der Oxalsäure vorgeschlagen. Ulbricht und Meissl³⁾ sowie Meineke⁴⁾ verwenden Kaliumtetraoxalat, Sörensen⁵⁾ Natriumoxalat. Anschliessend an einen kleineren Artikel in dieser Zeitschrift⁶⁾, der über die Beständigkeit von Kaliumtetraoxalat und Natriumoxalat als Titorsubstanzen handelte, haben wir weiterhin die in der Litteratur als Urprüfungssubstanzen für Permanganatlösungen vorgeschlagenen Oxalate, Eisenoxyduloxalat⁷⁾ sowie Bleioxalat⁸⁾ kritisch geprüft und ebenso eine weitere Reihe von Oxalaten auf ihre eventuelle Brauchbarkeit zur Einstellung von Permanganatlösungen untersucht.

Behufs Feststellung des Titers der von uns angewandten Permanganatlösung bedienten wir uns der Methode von Treadwell⁹⁾ mittels elektrolytisch gefällten Eisens.

Von Zeit zu Zeit wurde die Permanganatlösung in derselben Weise controllirt.

Das Eisenoxyduloxalat hat Gräger zuerst vorgeschlagen und nach folgender Vorschrift hergestellt: „Eine gesättigte Lösung von Ferrosulfat wird mit einer gesättigten Oxalsäurelösung vermischt und der nach dem Kochen entstandene citronengelbe Niederschlag von der Zusammensetzung FeC₂O₄.2aq nach 12-stündigem Stehen abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.“ Ein so hergestelltes Präparat ergab, mit Permanganatlösung titriert, folgende Werthe:

Maass-analytisch Proc.	Gewichts-analytisch Proc.	Handels-präparat Proc.
96,24	99,15	92,91
96,43	99,28	93,02
96,34		
96,39		

Die Titration verläuft sehr glatt, das Ferrooxalat löst sich farblos in Schwefelsäure und reducirt schon in der Kälte Kaliumpermanganat. Der Endpunkt der Oxydation tritt bei vorheriger völliger Entfärbung der Lösung sehr scharf auf. Die gewichtsanalytischen Controllen differiren um mehrere Procente von den maassanalytischen Werthen und ist dieser Fehler wohl auf Grund des niedrigen Äquivalentgewichtes zu setzen; ein Fehler, der bei Benutzung einer minder empfindlichen Wage erheblich grösser wird. Da sowohl Oxalsäure wie Eisenoxydul durch Permanganatlösung zu oxydiren sind, kann nur eine geringe Substanzmenge abgewogen

³⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 26, 350.

⁴⁾ Chemiker-Zeitung 1895, 1.

⁵⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 36, 639.

⁶⁾ Diese Ztschr. 15, 352.

⁷⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie 6, 209.

⁸⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie 18, 600.

⁹⁾ Treadwell, Quantitative Analyse S. 68.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 41, 141.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 41, 168.

werden, um nicht mehr als 50 ccm Kaliumpermanganatlösung zu verbrauchen.

Bleioxalat hat Stolba empfohlen und giebt derselbe folgende Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes: „Man löst essigsaurer Bleioxyd in Wasser, säuert mit Essigsäure an und setzt metallisches Blei zu der Lösung, um etwa darin enthaltene Spuren von Kupfer und Silber niederzuschlagen. Nach der Filtration fällt man mit Oxalsäure im Überschuss. Der Niederschlag wird auf einem Saugfilter gut ausgewaschen, bis die filtrirte Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, alsdann nach der Lufttrocknung längere Zeit im Trockenschränke bei 120° C. bis zur Constanze getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt.“ Das Bleioxalat ist dann vollkommen wasserfrei und zeigt auch keine hygrokopischen Eigenschaften. Besonders günstig für das Abwägen selbst kleiner Mengen ist sein hohes Molekulargewicht. Die gewichtsanalytischen und titrimetrischen Werthe stimmen ziemlich gut überein, zeigen aber kein absolut reines Präparat an, was sich wohl durch geringe Zersetzung beim Trocknen erklären lässt. Wir erzielten nachstehende Resultate:

Titrimetrisch	Gewichtsanalytisch	Handelspräparat
Proc.	Proc.	Proc.
99,25	98,75	86,10
99,27	98,83	86,07
98,97	98,69	
98,97		

Es lag nun nahe, die Oxalate der Erdalkalimetalle, und zwar Baryum- und Calciumoxalat in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, um so mehr, da letzteres mit Permanganatlösung titriert wird, um Calciumsalze zu bestimmen, umgekehrt also als Titersubstanz eventuell geeignet sein konnte.

Man erhält¹⁰⁾ diese beiden Salze durch Vermischen einer heiss gesättigten Lösung von neutralem oxalsaurer Ammonium mit einer heissen Lösung eines löslichen Baryum-respective Kalksalzes, in diesem Falle Chlorbaryum und Chlorcalcium. In der Siedehitze fallen Niederschläge von der Zusammensetzung $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1 \text{ aq.}$ und $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ aq.}$ ¹¹⁾ aus.

Maassanalytische sowie gewichtsanalytische Controllen ergaben:

Für Calciumoxalat		Für Baryumoxalat	
Maass-analytisch	Gewichts-analytisch	Maass-analytisch	Gewichts-analytisch
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
95,37	97,46		99,84
95,35	97,79	92,23	99,85
95,56		92,93	

Die im Gegensatz zu den gewichtsanalytischen Daten sehr niedrigen titrimetrischen

¹⁰⁾ Muspratt's theor., prakt. u. analyt. Chem. V, 620, 621.

¹¹⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chem. I, 580.

Resultate lassen sich zurückführen auf die unvollkommene Zersetzung des Baryumoxalates und Calciumoxalates durch Schwefelsäure, worauf bereits Gibbs¹²⁾ aufmerksam gemacht hat. Die Salze liessen sich außerordentlich schwer auswaschen und zeigten, wenn auch in geringem Maasse, hygrokopische Eigenschaften.

Bei der Titirung eines von uns selbst hergestellten oxalsauren Zinkoxyds, welches wir durch Vermischen¹³⁾ einer heissgesättigten Oxalsäurelösung mit einer heissen Lösung von Zinksulfat als weisses, grobkristallinisches Pulver von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ aq.}$ erhielten, ergaben sich die Werthe:

Maassanalytisch	Gewichtsanalytisch
Proc.	Proc.
96,33	99,84
96,53	99,68
96,29	

Wir wandten uns nunmehr der Darstellung sowie Analysirung von Doppelsalzen der Oxalsäure zu. Unter diesen kam das Ferri-Kaliumoxalat, sowie das Natrium- und Ammoniumsalz zuerst in Betracht. Das erstgenannte lässt sich verhältnismässig leicht herstellen und liefert eine gut krystallisirende Ausbeute. Wir stellten es her durch Eintragen¹⁴⁾ von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Eisenoxydhydrat in eine heissgesättigte Lösung von Kaliumoxalat, und zwar erfolgt dies so lange, bis das Hydrat ungelöst zurückbleibt. Aus der filtrirten grünlich-gelben Lösung krystallisiert bei genügender Concentration ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6 \text{ aq.}$ in schön ausgebildeten, smaragdgrünen, schießen, rhombischen Säulen aus. Die Krystalle werden nach mehrmaligem Decken mit kaltem Wasser zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit und in braunen Gläsern gut verschlossen aufbewahrt.

Das Ferri-Kaliumoxalat, sowie das Natrium- und Ammoniumsalz zeigen die bekannte chemische Merkwürdigkeit, dass sie als Oxydsalze die grüne Färbung der Eisenoxydionen aufweisen, und umgekehrt zeigt Ferrooxalat als Oxydulsalz die gelbe Färbung der Oxydionen. Die Titirung ergab nachstehende Werthe:

Selbsterstelltes Präparat	Handelspräparat
Proc.	Proc.
96,97	97,29
97,11	97,28
96,99	97,25

¹²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 10, 343.

¹³⁾ Muspratt's theor., prakt. u. analyt. Chem. V, 629.

¹⁴⁾ Muspratt's theor., prakt. u. analyt. Chem. V, 626.

Die Oxydation der Oxalsäure verläuft ausserordentlich glatt. Gegen Ende der Oxydation wird die Lösung vollkommen farblos und der Umschlag in Rosa tritt sehr scharf auf. Leider erwies sich das Salz als nicht genügend haltbar und schwer „chemisch rein“ darstellbar.

Die Titrirung des Ferri-Natriumoxalates lieferte auch zu niedrige Resultate, welche wie beim Kaliumsalz auf Verwitterung und Zersetzung beruhen.

95,36 Proc.
95,27 -
95,27 -

Bei einem als Handelspräparat vorliegenden Ferri-Ammoniumoxalat waren die Ergebnisse etwas günstiger.

97,70 Proc.
97,64 -

Wie sich jedoch bei einer Umkristallisation des Salzes zeigte, war das Handelspräparat durch nicht unerhebliche Mengen von Ferri-Natriumoxalat verunreinigt. Letztgenanntes Salz ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als das Ammoniumsalz und konnte hierdurch von letzterem getrennt werden. Wir fanden nach der Umkristallisation:

93,65 Proc.
93,73 -

Wie aus den Ausführungen und Belegzahlen hervorgeht, ist es schwer, ein wirklich „chemisch reines“ Oxalat herzustellen. Die Doppelsalze verwittern leicht und erleiden mehr oder minder tiefgreifende Zersetzung. Am besten von allen Oxalaten eignen sich noch als Titersubstanzen für Permanganatlösungen das von Sörensen zuerst vorgeschlagene Natriumoxalat und das Bleioxalat von Stolba, welche sich beide längere Zeit aufbewahren lassen, ohne sich zu verändern; sie sind jedoch beide schwer chemisch rein darzustellen. Die Angaben Sörensen's über die Brauchbarkeit des Natriumoxalates als Titersubstanz sind von Volhard bestätigt worden.

Chemisches Laboratorium des städtischen höheren technischen Instituts zu Cöthen.

Die Abhängigkeit der Patentertheilung vom Nachweis der praktischen Verwerthbarkeit und die Praxis des Patentamtes.

Von H. Schön, Ingenieur.

Unter dem Titel „Die gewerbliche Verwerthbarkeit von patentirten Erfindungen“ wurde in der Rundschau der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, No. 36, 6. 9. 1902, eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher auch die

Behauptung aufgestellt wurde, das Patentamt habe bisher niemals ein Patent auf Erfindungen aus dem Grunde versagt, weil der Anmelder die Zweifel, ob die von ihm angestrebte Wirkung erreicht werden kann, nicht zu widerlegen in der Lage war.

In dieser schroffen Form ist die aufgestellte Behauptung unrichtig.

Als nützliches Beispiel auf die z. Zt. beim Patentamt herrschende Ansicht über die Tragweite der ihm zugewiesenen Aufgabe wird die durch Entscheidung des Reichsgerichtes vom 28. December 1901 erfolgte Nichtigkeitsklärung des D.R.P. No. 82 785, Kl. 80, betreffend ein „Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sandstein“ herangezogen.

Es ist nun höchst interessant, dass eine andere derselben Patentklasse 80 angehörende Patentanmeldung von der Beschwerdeabtheilung des Kaiserlichen Patentamtes durch Entscheidung vom 17. Mai 1902 zurückgewiesen worden ist, weil der Nachweis nicht erbracht wurde, dass das angemeldete Verfahren in gewerblich nutzbar zu machender Weise durchführbar ist. Es liegt also hier der Fall vor, dass ein Patent wegen mangelnden Nachweises des angestrebten Effectes bez. der gewerblichen Verwerthbarkeit versagt worden ist.

In dem erwähnten Falle handelt es sich um die Patentanmeldung „E 6253, Kl. 80“ des Herrn Paul Ehmke in Neustettin vom 21. Januar 1899, betreffend „Verfahren zum Härteln von Kalksandsteinen (mittels Druckluft)“. Die Anmeldeabtheilung des Kaiserlichen Patentamtes hatte nach erfolgter schärferer Präzisirung des Patentanspruches ein Patent bereits ertheilt; gegen diesen Ertheilungsbeschluss wurde Beschwerde erhoben, worauf die vorher erwähnte auf Patentversagung erkennende Entscheidung der Beschwerdeabtheilung fiel.

Es ist hierbei interessant zu wissen, dass der Anmelder den Antrag gestellt hatte, man solle erst vor Beschlussfassung durch wissenschaftliche oder praktische Darstellungen die Durchführbarkeit der angemeldeten Erfindung nachweisen. Diesem Antrage konnte aber Seitens des Patentamtes nicht Folge gegeben werden, da es Sache des Anmelders ist, die Durchführbarkeit seines Verfahrens zu beweisen.

Alle diejenigen, welche an dieser Patentangelegenheit Interesse haben, seien auf den Artikel „Härteln von Kalksandsteinen“, welcher in No. 36 d. J. der Thonindustrie-Zeitung (Herausgeber: Chemisches Laboratorium für Thonindustrie Berlin N.W. 5) veröffentlicht worden ist und welcher den geschilderten Fall in ausführlicher Form behandelt, aufmerksam gemacht.

Durch vorstehende Darlegung ist jedenfalls die Behauptung widerlegt, dass das Patentamt bisher niemals ein Patent versagt habe, weil der praktische Nachweis der Durchführbarkeit und praktischen Verwerthbarkeit nicht erbracht sei. Hingegen führt eine genaue Betrachtung des ertheilten Patentes No. 82 785, Kl. 80 und der zurückgewiesenen Patentanmeldung E 6253, Kl. 80 zur Überzeugung, dass das Kaiserliche Patent-