

oder Air contamination prevention Act oder kurz Air Act, vermieden und dafür lieber andere Bezeichnungen gewählt.

Außer den französischen Schriften von P. Fauchille über das Droit aérien in der Revue générale du droit international public VIII, S. 414—485, und in den Veröffentlichungen des Institut du Droit international — kann ich nur meine eigenen in deutscher Sprache erschienenen Arbeiten anführen:

„Über Deutsches Luftrecht“, Vortrag in der Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege zu Berlin, Hygienische Rundschau 1896, No. 18.

„Grundzüge des Luftrechts“, Berlin 1897, Carl Heymann.

„Leitsätze über Luftrecht“ in Dr. Heffters Revisions-Ingenieur und Gewerbeanwalt 1902, Heft 10 und in Dr. Heffters Chemiker- und Ingenieur-Korrespondenz 1902, Heft 9 u. 10.

„Über Luftrecht“ in der Berliner Tageszeitung „Der Tag“ v. 30. Juli 1902, No. 351 B.

„Luftrecht“ in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, Heft 36.

„Luftrechtliche Studie zu § 25 der Gewerbeordnung“ in der Chemischen Industrie 1903, No. 7, 8 u. 9.

„Über die Zweckmäßigkeit, das Luftrecht als besondere Disziplin zu pflegen“, Vortrag vor dem Chemiker- und Ingenieurverein zu Berlin am 19. Mai 1903, in Dr. Heffters Revisions-Ingenieur und Gewerbe-Anwalt 1903³⁾ und in Dr. Heffters Chemiker- und Ingenieur-Korrespondenz 1903, Heft 6,

In dem langen Zwischenraum 1897—1902 habe ich eine Monographie der englischen Luftgesetzgebung ausgearbeitet, welche der Veröffentlichung harret.

Paranitrophenol als Indikator.

I. Kohlensäureempfindlichkeit. II. Verhalten gegen schweflige Säure und Essigsäure. III. Ähnliches Verhalten der bei 226—228° C. schmelzenden Nitrosalicylsäure (COOH:OH:NO₂ = 1:2:5) (Paranitrophenolcarbonsäure).

Von A. Goldberg und K. Naumann.

I. L. Spiegel¹⁾ hat vor einiger Zeit mitgeteilt, daß Paranitrophenol durchweg als Ersatz des Methylorange dienen könne, und daß er nach seinen Erfahrungen der Behauptung widersprechen müsse, daß der genannte Indikator gegen Kohlensäure empfindlich sei. Er benutzte bei seinen Versuchen eine zwei-

bis fünfprozentige alkoholische Lösung von reinem, aus Wasser umkristallisierten Paranitrophenol, sagt aber nichts darüber, wieviel Indikatorlösung bei jeder Titration zur Verwendung gelangte.

Aus einer großen Anzahl von uns und auch von anderen Beobachtern durchgeführter Versuche, zu welchen zunächst gewisse von den obigen Angaben abweichende Beobachtungen Veranlassung gaben, geht in der Tat auch hervor, daß die direkte Titration von Natriumcarbonat bei Indikation mittels Paranitrophenol brauchbare Resultate zu liefern vermag, sobald nur — allerdings abweichend von der sonst üblichen Art des Arbeitens in der Alkalimetrie und Acidimetrie — verhältnismäßig viel Indikatorlösung zur Anwendung gelangt.

Die erhaltenen Resultate lehren aber zugleich unzweifelhaft, daß bei Anwendung von geringeren Mengen des Indikators, die aber zunächst genügen, um eine recht deutliche Gelbfärbung (— nicht etwa nur Mattgelbfärbung! —) hervorzurufen, der Verbrauch an Normalsäure stets geringer ist, als bei Indikation mit Methylorange.

Das Paranitrophenol ist demnach durchaus nicht eigentlich unempfindlich gegen Kohlensäure; doch kann die Kohlensäureempfindlichkeit desselben, wie dies unten noch spezieller erörtert werden soll, durch Anwendung von verhältnismäßig viel Indikatorlösung zum Ausgleich gebracht werden.

Wir verwendeten zu den Versuchen, von denen im folgenden einige ausführlich mitgeteilt werden mögen, sowohl die alkoholische Lösung von freiem Paranitrophenol als auch die wäßrige Lösung von Paranitrophenolnatrium, beide von der Konzentration 1:1000, und erhielten übrigens bei Vergleichsbestimmungen mit beiden Formen des Indikators durchweg gleiche Resultate.

A. Vergleichende Bestimmungen bei Anwendung von Methylorange und Paranitrophenolnatrium als Indikator.

1. Anwendung von 0,2 ccm Paranitrophenolnatrium 1:1000.

8,300 g reine und durch Erhitzen entwässerte Soda wurde pro Liter gelöst. 25 ccm dieser Lösung brauchten mit Methylorange als Indikator titriert je 7,80 ccm $\frac{5}{10}$ N.-Schwefelsäure ($\sim 0,2067$ g Na₂CO₃).

Bei Zugabe der obigen Menge Paranitrophenolnatrium zu je 25 ccm der Sodalösung verlief die Titration so, daß die intensiv gelbgefärbte Natriumcarbonatlösung nach Zufügen von 5,5 bis 6 ccm $\frac{5}{10}$ N.-Schwefelsäure mattgelb gefärbt wurde, und diese mattgelbe Farbe verblaßte nun allmählich. Bereits nach Zu-

³⁾ Sonderabdrücke stehen zur Verfügung.

¹⁾ Spiegel, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1900, 33. Jahrg., Bd. II, S. 2640.

gabe von 7,5 bis 7,6 ccm der Säure erschien die Lösung vollkommen farblos; der Übergang von hellgelb in farblos ist hierbei jedoch sehr unscharf (7,5 $\frac{5}{10}$ N.-Säure \approx 0,1988 g Na_2CO_3 Abweichung gegen Methylorange ca. 4 Proz. des Gesamtbetrages).

2. Anwendung von 1 bis 4 ccm der Paranitrophenolnatriumlösung 1:1000.

25 ccm einer anderen Sodalösung als für 1. brauchten mit Methylorange als Indikator 7,95 ccm $\frac{5}{10}$ N.-Schwefelsäure. Bei Zugabe der oben angegebenen Mengen des Paranitrophenolnatriums zu je 25 ccm der neuen Sodalösung erfolgte der Übergang der intensiv gelben Färbung in die hellgelbe nur allmählich, während der Umschlag von hellgelb in farblos in allen Fällen ziemlich gut bei 7,90 bis 7,95 ccm $\frac{5}{10}$ N.-Schwefelsäure beobachtet werden konnte. Am günstigsten für die Erkennung des Endpunktes schien uns ein Zusatz von 2—3 ccm der Indikatorlösung zu sein.

Durch einen besonderen Versuch wurde noch festgestellt, daß 2 ccm einer wäßrigen Paranitrophenolnatriumlösung bereits durch den ersten Tropfen einer $\frac{2}{10}$ N.-Schwefelsäure entfärbt werden.

Die Titrationen mit größeren Mengen Paranitrophenolnatrium als Indikator stimmen also ziemlich gut mit denen mit Methylorange zusammen.

B. Titerstellung von Schwefelsäure auf chemisch reine Soda (durch Ausfällung als Ba SO_4 zu 0,004 702 g H_2SO_4 gefunden).

Mit Methylorange als Indikator bei Verwendung von 0,1421 g, bez. 0,2089 g Na_2CO_3 .

Titer: 0,004708 g H_2SO_4
0,004705 - -

Mit ca. 2 ccm Paranitrophenolnatrium bei Anwendung von 0,0852, bez. 0,0917 und 0,1317 g Na_2CO_3 .

Titer: 0,004703 g H_2SO_4
0,004709 - -
0,004715 - -

Mit 2—3 Tropfen Paranitrophenolnatrium bei Anwendung von 0,2051; 0,1099; 0,1553; 0,1020 g Na_2CO_3 .

Titer: 0,00501 g H_2SO_4
0,00506 - -
0,00499 - -
0,00502 - -

Die Bestimmungen, bei denen größere Mengen Paranitrophenollösung angewendet wurden, stimmen also auch hier wieder ziemlich gut mit den mit Methylorange ausgeführten überein, während die unter Zugabe nur geringer Mengen Paranitrophenolnatrium erhaltenen Werte nicht unmerklich abweichen.

C. Versuche bei Anwendung von Natriumcarbonatlösungen verschiedener Konzentration unter Zusatz verschiedener Mengen des Indikators.

Es bedeute:

α = 25 ccm N.- Na_2CO_3 -Lösung
 β = 50 - $\frac{3}{10}$ - -
 γ = 125 - $\frac{2}{10}$ - -
 δ = 250 - $\frac{1}{10}$ - -

1. Bei folgendem Zusatz von Paranitrophenolnatriumlösung 1:1000	Verbrauch an ccm N.-Schwefelsäure bis auf farblos			
	α	β	γ	δ
0,1 ccm	24,3	23,3	20,0	19,7
0,5 -	24,7	24,6	24,0	23,8
1,0 -	24,8	24,8	24,8	23,9
2,5 -	24,9	24,9	24,8	24,6
5,0 -	25,0	24,95	24,95	24,8

2. Bei folgendem Zusatz von alkoholischer Lösung von freiem Paranitrophenol 1:1000	Verbrauch an ccm N.-Schwefelsäure bis auf farblos	
	α	γ
0,1 ccm	24,2	20,2
0,5 -	24,7	24,0
1,0 -	24,8	24,8
2,5 -	24,9	24,8
5,0 -	25,0	24,95

Behufs Erlangung richtiger oder annähernd richtiger Titrationswerte ist also auch hier wiederum verhältnismäßig viel Indikator zur Anwendung zu bringen. Es macht sich aber auch eine starke Beeinflussung der Wirksamkeit des Indikators durch die Konzentration der Natriumcarbonatlösung bemerkbar.

Die unter A. bis C. gemachten Beobachtungen dürften folgendermaßen zu erklären sein:

„Bei Anwendung von wenig Paranitrophenol (etwa 0,1 bis 0,5 ccm der Lösung 1:1000) ist der ionisierte Anteil desselben nur gering, so daß nach Zugabe von $\frac{2}{3}$ bis etwa $\frac{4}{5}$ der insgesamt nötigen Säuremenge zu der Natriumcarbonatlösung die Konzentration der freigemachten Kohlensäure bez. deren Wasserstoffionen hinreicht, um die Dissoziation des Paranitrophenols soweit zurückzudrängen, daß die Lösung dem Auge farblos erscheint, ehe die Neutralisation des Natriumcarbonats vollkommen beendet ist. Wendet man jedoch die zehn- oder mehrfache Menge Paranitrophenol an, so ist bei dem alsdann vorhandenen Gleichgewichte zwischen demselben und seinen Ionen die Menge der letzteren doch ausreichend, um unter den gegebenen Verhältnissen nicht vollständig durch die freigemachte Kohlensäure zurückgedrängt zu werden, so daß erst eine Spur überschüssiger Schwefelsäure nötig wird, ehe die Lösung farblos erscheint.“

Nachfolgende Zusammenstellung gestattet einen Vergleich des Paranitrophenolnatriums mit einigen anderen alkalimetrischen und acidimetrischen Indikatoren hinsichtlich der Kohlensäureempfindlichkeit. Die Lösungen derselben wurden in den von Glaser (Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, Wiesbaden 1901) angegebenen Konzentrationen hergestellt, und es wurde stets nur

tropfenweise so viel von denselben zugegeben, bis deutlich erkennbare Färbung eingetreten war. Die Titrationen wurden bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Farbumschlag durchgeführt.

Es erforderten 25 ccm N.-Natriumcarbonatlösung — vor dem Titrieren übrigens nicht weiter verdünnt — bei Indikation mit:

	N.-Schwefelsäure
Methylorange	25,0 ccm
Azolithmin	16,3 -
gewöhnliche Lackmuslösung	16,7 -
Curcumin	18,8 -
Rosolsäure	17,0 -
Gallein	16,7 -
Alizarin	16,0 -
Lacmoid purissimum des Handels	24,8 -
Haematoxylin	21,6 -
Cochenille	24,6 -
Kongorot	24,5 -
Übergang unscharf	
Phenolphthalein	12,55 -
Paranitrophenol cf. Werte unter C bei Konzentration n .	

II. Da wir in der Literatur keine bestimmteren Angaben über das Verhalten des Paranitrophenols beim Titrieren schwacher Säuren finden konnten, möge auch folgendes mitgeteilt werden.

Bei der Titration von schwefliger Säure mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Paranitrophenolnatrium als Indikator tritt Gelbfärbung ein, sobald die Bildung von NaHSO_3 erreicht ist; doch läßt der Übergang an Schärfe viel zu wünschen übrig. Es dürfte noch am günstigsten sein, nur einige Tropfen der Indikatorlösung zu nehmen und auf hellgelb zu titrieren.

Jodometrisch bestimmt	Mittels Paranitrophenol, Bildung von NaHSO_3 durch Eintritt der Gelbfärbung angezeigt:
	($2\text{SO}_2 \sim \text{SO}_3$)
A. 0,4198 g SO_2	A 0,4128 g SO_2
B. 0,03207 g SO_2	B { 0,0318 - 0,0323 -
C. 0,1419 g SO_2	C { 0,1502 - 0,1475 -

Läßt man zu einer mit Paranitrophenol versetzten Lösung von pyroschwefligsaurem Kalium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ $\frac{5}{10}$ N.-Natronlauge zufließen, so bewirken schon die ersten Tropfen derselben Gelbfärbung.

10 ccm einer verdünnten Essigsäure, welche bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator 17,9 ccm $\frac{5}{10}$ N.-Natronlauge erforderten ($\sim 0,537$ g CH_3COOH), zeigten bei Indikation mit wenigen Tropfen Paranitrophenol bei Zusatz von ca. 17,0 ccm $\frac{5}{10}$ N.-Natronlauge bereits Hellgelbfärbung, bei Zusatz von 17,5 bis 17,7 ccm $\frac{2}{10}$ N.-Natronlauge Intensivgelbfärbung.

Es wurde auch umgekehrt $\frac{5}{10}$ N.-Natronlauge mit derselben verdünnten Essigsäure

titriert. Bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator brauchten 20 ccm $\frac{5}{10}$ N.-Natronlauge 11,15 ccm der obigen verdünnten Essigsäure bis zur Entfärbung. Als 2 ccm Paranitrophenollösung (1 : 1000) zur Indikation benutzt wurden, ging die intensiv gelbe Farbe der Lösung allmählich in hellgelb über, und es wurde dieselbe nach und nach schwächer, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Selbst bei Zugabe von 30 ccm der verdünnten Essigsäure war die Lösung zwar nur noch ganz schwach, aber doch merkbar gelb gefärbt.

Bei Anwendung von nur einigen Tropfen der Paranitrophenollösung trat der Farbumschlag von intensivgelb in hellgelb nach Zugabe von 11,3 bis 11,5 ccm Essigsäure ein, die vollkommene Entfärbung fand aber nur ganz allmählich statt, sodaß eine Fixierung des Endpunktes kaum möglich war.

Die auf „hellgelb“ erhaltenen Resultate stimmen also mit den mittels Phenolphthalein erhaltenen auch nur annähernd überein, wie es auch der Fall war bei der Titration von Essigsäure mit Natronlauge.

Das Auftreten von hellgelb (beim Titrieren von Natronlauge mit Essigsäure) dürfte anzeigen, daß der Indikator aus dem ursprünglichen größtenteils dissoziierten Zustande in einen Gleichgewichtszustand übergeht, den er überhaupt in neutralen Lösungen annimmt, und bei dem der undissoziierte Anteil stark überwiegt, sodaß die Lösung hellgelb (oder mattgelb) erscheint. Um die Dissoziation ganz zurückzudrängen, d. h. um die Farbe vollkommen zum Verschwinden zu bringen, bedarf es noch eines beträchtlichen Überschusses von Essigsäure, bei Anwendung größerer Mengen Indikator sogar eines recht großen Überschusses derselben, was mit der ziemlich geringen Dissoziation der Essigsäure ja im Einklang steht.

Ameisensäure liefert übrigens mit Paranitrophenol als Indikator Zahlen, welche den bei Anwendung von Phenolphthalein, Rosolsäure, Lackmus und Lackmoid erhaltenen sehr nahe kommen.

III. Unter gewissen Verhältnissen läßt sich auch die bei 226—228° C. schmelzende Nitrosalicylsäure $\text{COOH} : \text{OH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 5$ (Paranitrophenolcarbonsäure²⁾ als Indikator verwenden. Ihre Natriumsalzlösung ist viel intensiver gefärbt als Paranitrophenolnatrium, es genügt darum auch eine bei weitem geringere Menge als von diesem, um z. B. in kohlensäurefreien Flüssigkeiten den Eintritt der alkalischen Reaktion scharf erkennen zu lassen. Die Farbe der verdünnten wäßrigen

²⁾ Beilstein, 3. Aufl., 2. Bd., S. 1508.

Lösung von freier Nitrosalicylsäure ist zwar selbst eine gelbe — und es wird erst bei reichlich überschüssiger Mineralsäure die Lösung farblos —, doch ist dies bei der Titration kohlenstofffreier alkalischer Flüssigkeiten auf Entfärbung um so weniger von Belang, als man auch in diesem Falle mit einer außerordentlich geringen Menge des Indikators (z. B. 0,05 ccm einer Lösung 1 : 1000 oder noch weniger) auskommen kann, oder auch bei kräftigerer Indikation auf ein gewisses Bläßgelb titrieren könnte.

Für die folgenden Versuche, die hinsichtlich der Theorie der Indikatoren ein gewisses Interesse beanspruchen dürften, wurde sowohl eine Lösung von freier Nitrosalicylsäure³⁾, in 90-proz. Alkohol 1 : 1000 schwach gelblich gefärbt, als Lösung a bezeichnet, sowie eine andere als Lösung b bezeichnet, benutzt, welche letztere so hergestellt worden war, daß 0,8926 g Nitrosalicylsäure in 48,8 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge — also in der zur Bildung des Monosalzes nötigen Menge — gelöst und die Lösung alsdann auf 1 Liter verdünnt wurde. Lösung b ist intensiv gelb gefärbt.

Bei Anwendung von 0,2 ccm Lösung a bis zum Eintritt der Gelbfärbung verbraucht:

Zu 10 ccm N.-Salzsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Zu 10 ccm N.-Schwefelsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Bei Anwendung von 0,2 ccm Lösung b bis zum Eintritt der Gelbfärbung verbraucht:

Zu 10,0 ccm N.-Salzsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Zu 10,0 ccm N.-Schwefelsäure: 10,0 ccm; 10,0 ccm N.-Natronlauge.

Bis zum völligen Farbloswerden verbraucht bei Anwendung:

von 0,5 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,3 ccm; 10,3 ccm N.-Salzsäure,

von 0,2 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,2 ccm; 10,15 ccm N.-Salzsäure,

von 0,1 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,1 ccm; 10,1 ccm N.-Salzsäure,

von 0,05 ccm Lösung a zu 10,0 ccm N.-Natronlauge: 10,1 ccm; 10,05 ccm N.-Salzsäure.

Der Mehrverbrauch an N.-Salzsäure bei den letzten Bestimmungen ist, wie schon oben angedeutet, auf die Gelbfärbung der Lösung der freien Nitrosalicylsäure u. s. w. zurückzuführen.

Bei Anwendung von Nitrosalicylsäure als Indikator für direkte Titration von Natrium-

carbonat wurden (wie oben unter C auf farblos titriert) verbraucht für 25,0 ccm N.-Natriumcarbonatlösung bei Zusatz:

von 0,1 ccm Lösung a 13,4 ccm N.-Salzsäure,

von 0,5 ccm Lösung a 24,75 ccm; 24,70 ccm

N.-Salzsäure,

von 1,0 ccm Lösung a 25,0 ccm; 25,0 ccm

N.-Salzsäure,

von 0,1 ccm Lösung b 13,8 ccm N.-Salzsäure,

von 0,5 ccm Lösung b 24,75 ccm; 24,75 ccm

N.-Salzsäure,

von 1,0 ccm Lösung b 25,0 ccm; 25,0 ccm

N.-Salzsäure.

Bei Anwendung größerer Mengen des Indikators als 1,0 ccm auf 25 ccm N.-Natriumcarbonatlösung blieb die Lösung nach Zugabe von 25 ccm Normalsäure noch merklich gelb, bei Anwendung von 2,5 ccm Indikatorlösung war die Gelbfärbung nach Zusatz von 27 ccm Normalsäure, bei Anwendung von 5,0 ccm der Indikatorlösung nach Zusatz von 28,5 ccm Normalsäure noch nicht völlig verschwunden.

Von einer eingehenderen Erklärung obiger Erscheinung möge zunächst abgesehen werden. Da aber, wie die letzten Beispiele lehren, bei Anwendung von wenig Indikatorlösung (0,1 ccm bis unter 0,5 ccm) der Normalsäureverbrauch wiederum wie beim Paranitrophenol unter 25 ccm bleibt, wird streng genommen, nicht einmal die Nitrosalicylsäure als absolut kohlenstoffunempfindlicher Indikator angesprochen werden können.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß für die direkte Titration von Natriumcarbonat das Methylorange schon deswegen den Vorzug vor dem Paranitrophenol verdienen dürfte, weil nach unserer Ansicht der Übergang von gelb in rosa bei weitem besser zu beobachten ist, als der von mattgelb in farblos.

Chemisches Laboratorium der Technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Über portugiesisches Bienenwachs.

Von Dr. H. Mastbaum-Lissabon.

Unter den Landeserzeugnissen Portugals, die zur Ausfuhr gelangen, spielt auch das Wachs eine Rolle. Allerdings fallen die Werte, die dabei in Betracht kommen, im Vergleich zu denen für Wein, Kork, Salz und Mineralien nicht stark ins Gewicht, sie sind aber immerhin nicht unbedeutend. Eine beträchtliche Menge Bienenwachs wird aus den portugiesischen Kolonien, fast ausschließlich aus Angola, auf portugiesischen Schiffen nach Lissabon gebracht und von hier wieder ausgeführt; dieses Produkt wird nach dem Hauptverschiffungsplatz an der Westküste Afrikas gewöhnlich als Benguella-

³⁾ Die nach Umkrystallisieren aus mit Salzsäure angesäuerter wäßriger Lösung erhaltene farblose Nitrosalicylsäure hatte den Schmelzpunkt 226° C., sie löste sich in absolutem Alkohol fast farblos, in 90-proz. Alkohol schwach gelb gefärbt, in Wasser mit gelber Farbe.