

die Fälschungen von portugiesischem Rohwachs beinahe vollständig aufgehört. Wie schlimm es in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts in dieser Beziehung stand, zeigt die Mitteilung einiger Exporteure, daß es gerade wegen der Fälschungen bisweilen überhaupt schwierig war, Käufer für portugiesisches Wachs zu irgend welchem Preise zu erlangen. Glücklicherweise ist das Vertrauen jetzt vollständig wieder zurückgekehrt, und da der Markt trotz der anscheinend nicht sehr umfangreichen Verwendungen des Wachses noch hinlänglich aufnahmefähig ist, so wäre nur zu wünschen, daß die Produktion der Nachfrage Genüge tun könne.

Lissabon, Mai 1903.

### Über die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat.

Von Wolf Johannes Müller.

In Heft 26 dieser Zeitschrift hat Herr Dr. F. Raschig eine Abänderung der von mir a. a. O.<sup>1)</sup> angegebenen Titration der Schwefelsäure mittels Benzidinchlorhydrat vorgeschlagen. Herr Raschig war so freundlich gewesen, mir diese Abänderung schon vor seiner Publikation mitzuteilen, und ich hatte dadurch Gelegenheit, das von ihm vorgeschlagene Verfahren mit demjenigen, das ich in Gemeinschaft mit den Herren Karl Dürkes und Hobrecker für die verschiedensten Fälle ausgearbeitet hatte, zu vergleichen. Unsere diesbezüglichen Arbeiten sind schon beendet, eine erste größere Abhandlung über diesen Gegenstand befindet sich im Druck<sup>2)</sup>. Unser Verfahren war mit geringen Abänderungen das in meiner ersten Publikation angegebene; wo eine direkte Bestimmung der Schwefelsäure störender Stoffe halber nicht angängig war, benutzten wir bez. arbeiteten aus einfache Ausfällungsverfahren, so bei Anwesenheit von Zink, Aluminium, Eisen, Mangan, ferner von Phosphorsäure, Weinsäure u. a. In Bezug auf Einzelheiten des Verfahrens muß ich auf die Publikationen in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ verweisen, ich möchte nur mitteilen, daß es uns gelungen ist, durch Verwendung geeigneter (kleiner) Reaktionsvolumina noch 0,01 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf etwa 0,3 Proz., also auf 0,00003 g genau zu bestimmen. Wir haben dabei weiter die Erfahrung gemacht, daß bei einiger

Übung und Einteilung der Zeit das Ausfällen der störenden Stoffe, das Kochen und das Fällen in der Hitze keine lange Zeit in Anspruch nimmt, weil diese Operationen keine große Beaufsichtigung brauchen und weil vor allem jedes quantitative Auswaschen wegfällt, das ja bei allen Analysen den größten Teil der Zeit in Anspruch nimmt. Gerade das war es, was uns von einer Titration des Niederschlags, dessen Titrierbarkeit uns von Anfang an bekannt war, abhielt, ganz abgesehen davon, daß dieser manchmal (z. B. bei Weinanalysen) eine große Menge Farbstoff mit niederreißt. Außer dem Zeitverlust beim Auswaschen ist es aber die verhältnismäßig große Löslichkeit (0,1—0,2 Proz. nach ungefähren Bestimmungen bei 25°), die ein solches Verfahren bedenklich erscheinen läßt. Während bei der Fällung der immer vorhandene Überschuß von Benzidinsalz die Löslichkeit des Sulfats herabsetzt, kommt diese beim Auswaschen mit Wasser vollkommen zur Geltung. Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit den Herren G. Imbert und V. Schwartz im hiesigen Laboratorium einige vergleichende Versuche über den Einfluß der Quantität des Waschwassers auf das Resultat angestellt, ich will zunächst diese analytischen Daten geben und dann zur Diskussion der Resultate übergehen. Ich setze die Einzelheiten der Ausführung als bekannt voraus. Um vollständig vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir sowohl in der Hitze wie in der Kälte gefällt, in jedem Fall wurde die Flüssigkeit nach meinem Verfahren und der Niederschlag nach dem von Raschig angegebenen titriert. Jeder der beiden Herren stellte seine Versuchsreihe unabhängig an, die benutzte Natronlauge war verschieden, dagegen wurde dieselbe Benzidinlösung, sowie dieselbe Sulfatlösung benutzt. Diese letztere war eine genaue  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumsulfatlösung, hergestellt durch Auflösen der berechneten Menge entwässerten Glaubersalzes in einem bestimmten Volumen Wasser. 50 ccm entsprachen 0,3554 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Benzidinlösung war hergestellt durch Auflösen von 5 g Benzidinchlorhydrat zu 1 Liter Lösung, die Natronlauge (mit CO<sub>2</sub> freiem Wasser hergestellt) des Herrn Imbert (NaOH J) war 0,0585, die des Herrn Schwartz (NaOHS) 0,07356 n. 50 ccm Benzidinlösung waren = 37,4 ccm NaOH J = 30 ccm NaOHS. Zunächst wurde in der Hitze mit 150 ccm Benzidin im 250 ccm-Kolben gefällt, das Resultat war

J

Titer 150 ccm Benzidin 111,05

Versuchstiter . . . 26,675

88,375 = 0,3554 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> B. B. 35, S. 1587, referiert in dieser Zeitschrift 1902, S. 733.

<sup>2)</sup> Der Einlauf der Abhandlung am 20. III. 1903 ist im letzten Heft der Zeitschrift für analytische Chemie vermerkt.

		S
Titer 150 ccm Benzidin	90,00	
Versuchstiter . . .	22,03	
67,97 = 0,3554 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .		

Das Resultat stimmte genau mit der Theorie. Bei der Fällung in der Kälte erhielt Herr Imbert ebenfalls theoretisch stimmende Werte, bei Herrn Schwartz zeigte sich eine Diskrepanz von etwa 1 Proz., die aber dann auf Rechnung des etwas kohlensäurehaltigen destillierten Wassers kam. In den Versuchen des Herrn Imbert ist dieser Kohlensäuregehalt berücksichtigt. Die folgenden Tabellen, die die Versuche enthalten, haben 1. Kolumne ccm NaOH, gefunden nach Müller; 2. ccm Wasser, zum Auswaschen des Niederschlags verwendet; 3. Anzahl ccm, gefunden nach Raschig; 4. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, berechnet aus 1. (Müller); 5. Differenz von der Theorie in Prozent; 6. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, berechnet aus 3. (Raschig); 7. Differenz von der Theorie in Prozent.

Versuche von Imbert, angewandt 0,3554 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Reaktionsvolumen = 250 ccm.

ccm nach Müller	ccm Wasch- wasser	ccm NaOH nach Raschig	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ge- funden Müller	Diffe- renz Proz.	Gefund. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nach Raschig	Diffe- renz Proz.
85,55	100	86,8	0,3556	+ 0,06	0,3609	+ 1,6
85,55	150	86,2	0,3556	+ 0,06	0,3584	+ 0,85
85,6	200	85,4	0,3556	+ 0,06	0,3551	- 0,19
85,51	250	84,9	0,3556	+ 0,06	0,3531	- 0,65

Versuche von Schwartz, 0,3554 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angewandt.  
Reaktionsvolumen = 250 ccm.

ccm NaOH nach Müller	ccm Wasch- wasser	ccm NaOH nach Raschig	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> be- rechnet Müller	Diffe- renz Proz.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> be- rechnet Raschig	Diffe- renz Proz.
68,75	100	68,3	0,3594	+ 1,14	0,3571	+ 0,47
68,72	150	67,9	0,3593	+ 1,07	0,3549	- 0,14
68,7	200	67,65	0,3592	+ 1,04	0,3545	- 0,25
68,5	250	67,5	0,3581	+ 0,76	0,3529	- 0,7
68,34	300	66,8	0,3573	+ 0,54	0,3492	- 1,75

Aus den Tabellen gehen nun zwei Tatsachen hervor. Einmal fallen bei Verwendung verdünnter Benzidinlösung die Resultate bei Titration der Lösung gut aus, die Differenz von 1 Proz. bei Schwartz ist annähernd konstant und kommt höchstwahrscheinlich auf Rechnung des kohlensäurehaltigen Wassers, es scheint also nach diesen Versuchen das Mitreißen von Chlorhydrat in der Kälte bei Verwendung verdünnter Benzidinlösung nicht stattzufinden, sodaß man auch die kaltgefallte Flüssigkeit titrieren kann, ist das auch nicht so, so kann man in diesem Fall den Titer relativ stellen, wie das für heiße Lösungen in der zitierten, im Druck befindlichen Abhandlung genau beschrieben ist; ich möchte ausdrücklich bemerken, daß ich erst

durch die Arbeit des Herrn Raschig angeregt auf das Arbeiten in der Kälte zurückgekommen bin.

Was die Resultate bei Titration des Niederschlags anlangt, wurden meine Befürchtungen leider bestätigt. Es zeigt sich bei Betrachtung der Abweichungen ganz deutlich, daß die Löslichkeit des Benzidinsulfats eine Rolle spielt, sodaß es ganz dem Ermessen und Gefühl des einzelnen überlassen bleibt, wie lange er auswäscht. Für die verwendete Schwefelsäuremenge scheinen etwa 200 ccm Waschwasser zur Erzielung eines guten Resultates notwendig zu sein, damit ist aber der Niederschlag noch nicht quantitativ ausgewaschen, wie ein Versuch mit einer entsprechenden Menge Ferroammoniumsulfat leicht zeigte. Bei Verwendung geringerer Schwefelsäuremengen zeigen sich natürlich die Abweichungen noch größer, wie das bei den folgenden Tabellen, bei welchen 0,0355 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Verwendung kam, zum Ausdruck kommt.

Versuche von Imbert, 0,03554 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Reaktionsvolumen = 50 ccm.

ccm NaOH nach Müller	ccm Wasch- wasser	ccm NaOH gefunden Raschig	g ge- funden Müller	Diffe- renz Proz.	g ge- funden Raschig	Diffe- renz Proz.
8,71	100	8,9	0,0358	+ 0,85	0,0370	+ 4,2
8,24	200	7,1	0,0352	- 0,85	0,0300	- 1,5

Versuche von Schwartz, 0,0355 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Reaktionsvolumen = 50 ccm.

ccm NaOH nach Müller	ccm Wasch- wasser	ccm NaOH Raschig	g be- rechnet Müller	Diffe- renz Proz.	g be- rechnet Raschig	Diffe- renz Proz.
6,85	50	7,1	0,0358	+ 0,85	0,0371	+ 4,5
6,8	150	6,55	0,0355	± 0	0,0342	- 3,6

Hier stimmen die nach meinem Verfahren gewonnenen Zahlen noch sehr gut überein (die größte Abweichung ist 0,03 Milligramm), während die nach Raschig gewonnenen Zahlen Abweichungen von 1 mg ergeben, auch ist offenbar hier das günstigste Waschwasservolumen ein anderes, als in dem erst untersuchten Fall.

Was die Ausführung der Titration nach Raschig anlangt, so ist das Titrieren des Niederschlags viel unangenehmer und zeitraubender, als die Titration der klaren Flüssigkeit, auch schien uns der Endpunkt nicht mit derselben Schärfe feststellbar zu sein.

Dies schließt natürlich nicht aus, daß die Raschigsche Modifikation meiner Methode in Fällen, wo störende Stoffe überhaupt nicht zu entfernen sind, unter den nötigen Kautelen angewandt werden kann; ist aber die Entfernung störender Stoffe auf einfacherem Wege

angängig, so wird die ursprüngliche Form ihrer größeren Genauigkeit wegen den Vorzug verdienen.

Ich möchte nicht schließen, ohne den Herren Imbert und Schwartz für ihre eifrige und genaue Mitarbeit bestens zu danken.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

### Bericht der internationalen Analysen-Kommission für Düng- und Futtermittel.

In Anerkennung der Wichtigkeit des Gegenstandes und unter Berücksichtigung der gründlichen Vorbereitung, welche derselbe seit Einsetzung der Kommission auf dem Kongreß zu Wien 1898 durch ihren Präsidenten Dr. Ritter von Gruer-Malmö und in dem letzten Jahre durch die Mitwirkung des Sekretärs derselben Dr. Martin Ullmann-Hamburg erfahren hatte, war schon durch das Organisations-Komitee auf den 4. Juni Vormittags 9 Uhr eine gemeinsame Sitzung der beiden Sektionen I und VII des Internationalen Kongresses, deren Interessen sich auf diesem Gebiete begegnen, festgesetzt worden. Dieser Sitzung war am 2. Juni bereits eine Sitzung der Kommission vorausgegangen, in welcher durch eine nochmalige gründliche Durchberatung die bereits in Paris 1900 in erster Lesung vom Kongreß angenommenen Methoden mit einzelnen Verbesserungsvorschlägen sowie die von Dr. von Gruer entworfene Vorschrift für die Probenahme und Vorbereitung der Muster einstimmig accepetiert wurden. So konnte denn vom Präsidenten die obenerwähnte kombinierte Sitzung von Sektion I und VII, welche wohl die am stärksten besuchte Sektionssitzung des ganzen Kongresses war, berechtigter Weise bei der Begrüßung mit der ausgesprochenen Hoffnung eröffnet werden, daß Vorarbeiten und Interesse an der Sache einen erfolgreichen Verlauf und positive Resultate zu verheißen schienen. Es wurden zuerst die schon an anderer Stelle erwähnten Resolutionen von H. Fresenius-Wiesbaden betreffs der Salpeteranalyse, so dann die Kalibestimmung durch Überchlor-säure von Dr. Precht-Staßfurt, die auch von Dr. Sjolemma als vorzüglich bezeichnet wurde, accepetiert, sowie die Phosphorsäure-Molybdänmethode von Dr. Woy-Breslau und von Professor Klason-Stockholm die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mittels Jod nach Analogie der Arsenbestimmung ausführlich vorgetragen und unter lebhaftem Interesse diskutiert und als schätzbares Material zum Weiterausbau anerkannt. Hierauf folgte das Referat des Dr. v. Gruer

über die historische Entwicklung der vorliegenden künftig gelten sollenden internationalen Probenahme- und Untersuchungsmethoden für Kunstdünger und Futtermittel, deren Zusammenstellung unter Teilnahme der hervorragendsten Agrikulturchemiker, Handelslaboratorien und Fabrikanten entstanden sei. Die Namen an der Spalte der Broschüre seien eine Gewähr für die Gründlichkeit der Durcharbeitung und der Ersatz des durch den Tod viel zu früh abberufenen Ehrenpräsidenten Geheimrat Dr. Märker durch den in der technisch-analytischen Welt allgemein hochgeachteten Prof. Dr. Lunge-Zürich, so wie die Kooptation des Dr. Ullmann-Hamburg als Sekretär der Kommission hätten die Reife der Ausarbeitung der Vorlage außerordentlich begünstigt. Nachdem Dr. Ullmann noch über die letzte Entwicklungsphase der Kommissionsarbeiten berichtet und den Herren Mitarbeitern den Dank dafür votiert hatte, ergriff Geheimrat Dr. Emmerling das Wort und stellte den Antrag auf en bloc-Annahme, um hierdurch die Gründlichkeit der Arbeit anzuerkennen.

Dieser Antrag wurde einstimmig angenommen.

In der Schlußsitzung des Kongresses am 8. Juni konnte Dr. Ritter von Gruer-Malmö nun auf diese en bloc-Annahme den Antrag stellen namens der Sektionen I und VII, daß diese Vorschriften für die Probenahme, Vorbereitung der Muster und Analysenmethoden für Kunstdünger und Futtermittel, wie er solche dem Präsidenten Geheimrat Dr. Witt überreichte, vom Kongreß sanktioniert würden und das Fortbestehen der Kommission zur Entgegennahme von Verbesserungen bestimmt würde.

Die einstimmige Annahme erfolgte unter allseitigem Beifall und so ist ein Werk nach jahrelanger Arbeit in 3 Kongressen abgeschlossen, das der Wissenschaft und Praxis aller Länder in dieser Richtung einen festen Boden bietet, und es ist erfreulich, daß der Berliner Kongreß diesen Abschluß unter seinen Erfolgen aufzählen kann. Wir lassen die Vorschriften hier in ihrer endgültigen Fassung folgen:

#### *Internationale Probenahme-Vorschriften für Fabrikate und Rohmaterialien der Düngersfabrikation für den internationalen Großhandel.*

1. Unvorschriftsmäßige Proben sind seitens der Untersuchungsstationen zurückzuweisen, resp. ist dies auf den Untersuchungssattesten zu vermerken.

2. Vorschriftsmäßige Proben sind nur solche, welche auf der letzten Bahn- oder Schiffsstation bei der Entladung in Gegenwart von Zeugen beider Parteien oder durch einen vereideten Sach-