

Sitzung des Vorstandsrates ebenfalls eine Änderung erfahren infolge der Mitteilung, die der Vorstand machen konnte, daß voraussichtlich die großherzoglich hessische Regierung dem Verein deutscher Chemiker das alte Liebiglaboratorium in Gießen zur Verfügung stellen werde, und daß der Verein deutscher Chemiker die Aufgabe übernehmen wird, das alte Liebiglaboratorium möglichst wieder so herzustellen, wie es zu Zeiten des unvergänglichen Forschers gewesen ist. Es liegt also in der Absicht Ihres Vorstandes, nicht nur das Liebiglaboratorium wieder herzustellen, sondern möglichst eine Erinnerungsstätte des Werdens und der Wissenschaft zu begründen, eine Sammlung von wissenschaftlichen Apparaten, wissenschaftlichen Manuskripten, Diplomen und dergl., welche mit der Geschichte der Chemie verbunden sind. Infolgedessen hat der Bezirksverein Berlin seinen Antrag, wie folgt, abgeändert:

„Der Hauptverein wolle eine historische Sammlung von chemischen Gerätschaften und verwandtem Zubehör, sowie von historisch wichtigen Manuskripten anlegen.“

Der Vorstandsrat hat einstimmig dieser Fassung zugestimmt, und ich bitte Sie im Namen des Vorstandsrates und des Vorstandes,

den abgeänderten Antrag einstimmig anzunehmen.

Vorsitzender: Da niemand zu diesem Antrage das Wort nimmt, konstatiere ich, daß derselbe in der vorgetragenen Form von Ihnen genehmigt wird.

Hiermit ist unsere Tagesordnung erledigt.

Ich darf wohl diejenigen Herren, die zur Beurkundung des Protokolles berufen sind, bitten, das Protokoll zu unterschreiben.

Ich frage an, ob noch sonst jemand eine Mitteilung zu machen hat.

Dr. E. Erdmann: Wir wollen nicht von hier scheiden, ehe wir der Pflicht genügt haben, dem Vorstände und Vorstandsrat zu danken für die viele Arbeit und Mühe, die er der Leitung der Geschäfte in dem abgelaufenen Vereinsjahre gewidmet hat. Ich bitte Sie also unserem Danke dadurch Ausdruck zu geben, daß Sie sich von Ihren Plätzen erheben. (Geschicht. Allseitiges lebhaftes Bravo.)

Vorsitzender: Ich danke Ihnen im Namen des Vorstandsrates und des Vorstandes. Ich schließe hiermit die heutige geschäftliche Sitzung und rufe Ihnen zu:

„Auf Wiedersehen in Mannheim“.

L.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure vermittlels Benzidin.

Von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh.

In meiner neulichen Mitteilung über obigen Gegenstand (diese Zeitschrift 1903, 617) habe ich mich, was die Art der Ausführung anlangt, absichtlich kurz gefaßt, in der Annahme, daß jeder einzelne nachprüfende Chemiker doch seine eigenen Arbeitsweisen anwenden, daß aber Niemand gegen den Sinn des Verfahrens verstoßen würde. Leider habe ich mich in letzterer Annahme getäuscht; gleich der erste, Herr Wolf Müller, der Urheber des Verfahrens selbst, hat, wie aus seiner Abhandlung (diese Zeitschrift 1903, 653) hervorgeht, dem klaren chemischen Sinn meiner Vorschriften Gewalt angetan. Denn anders kann ich es nicht nennen, wenn trotz meiner Warnung, den Niederschlag von Benzidinsulfat nicht mit allzuviel Wasser auszuwaschen, ein Kenner der Verhältnisse, der selber die Löslichkeit des Benzidinsulfats in kaltem Wasser zu 0,1—0,2 Proz. angibt — das heißt also zu 100—200 mg in 100 ccm Wasser —, einen Niederschlag, der nur 700 mg wiegt, mit 100, 200 und sogar 300 ccm Wasser behandelt. Wenn nun auch, wie weiter unten gezeigt werden soll, diese Lös-

lichkeitsangabe etwa um das Zwanzigfache zu hoch gegriffen ist und in Wahrheit 100 ccm Wasser nur etwa 8 mg Benzidinsulfat lösen unter den Umständen, die hier in Betracht kommen, so sind trotzdem schon 100 ccm Waschwasser, welche fast 1 Proz. Verlust bedeuten würden, viel zu viel. Ich habe selten mehr wie 10 ccm, nie über 20 ccm gebraucht und werde nachweisen, daß man schon mit 5 ccm auskommt.

Vorher jedoch möchte ich einen Druckfehler richtig stellen, der sich in meiner Vorschrift zur Herstellung der Benzidinlösung findet: Nicht in 200 ccm $\frac{1}{10}$, sondern in 200 ccm $\frac{1}{1}$; Normal-Salzsäure löse ich 18,5 g Benzidinbase auf, wie auch schon die Rechnung dartut. Inzwischen hat sich aber herausgestellt, daß eine nach dieser Vorschrift bereitete Lösung nicht dauernd haltbar ist; sie setzt nach einigen Wochen einen flockigen Niederschlag ab, wahrscheinlich ein basisches Salz, und ihr Vermögen, Schwefelsäure zu fällen, wird dadurch verringert. Ich verfare daher jetzt nach folgender Vorschrift, welche eine etwas stärker saure und damit haltbare Lösung ergibt und auch zugleich Rücksicht darauf nimmt, daß das käufliche Benzidin nicht immer 100-prozentig sein wird:

40 g Benzidin werden mit 40 ccm Wasser gut zusammengerieben; den Brei bringt man mit etwa $\frac{3}{4}$ l Wasser in einen Literkolben, fügt 50 ccm konzentrierte Salzsäure, sp. Gew. 1,19, hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. In kurzer Zeit löst sich alles zu einer braunen Flüssigkeit, die, wenn nötig, filtriert wird. Auf das Zwanzigfache verdünnt, ergibt sie wieder das Reagens, von dem man 150 ccm anwendet, um 0,1 g H_2SO_4 auszufällen.

Nun zur Ausführung des Verfahrens: Über die Fällung selbst ist wenig zu sagen; man mischt einfach die Lösungen des zu untersuchenden Sulfates und des Benzidins miteinander unter Umschwenken. Dabei läßt man zweckmäßig das Sulfat in das Benzidin fließen; verfährt man umgekehrt, so kommt es manchmal, namentlich bei Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren (Essigsäure, schweflige Säure), vor, daß freies Benzidin mit Benzidinsulfat zusammen ausfällt, was den Niederschlag schlecht filtrierbar macht.

Das Abfiltrieren des Niederschlages muß unter allen Umständen mittels eines Saugfilters geschehen, sonst bleibt zu viel Mutterlauge in ihm zurück. Anders als durch Nichtbefolgung dieser schon neulich von mir gegebenen Vorschrift kann ich mir die schlechten Resultate, welche Wolf Müller erhalten hat, nicht erklären. Ich lege zu diesem Behufe in einen Trichter von etwa 200 ccm Fassungsraum, welcher im Gummistopfen einer recht standfähigen Saugflasche sitzt, eine Porzellan-Filterplatte nach Witt mit oben 40 mm, unten 35 mm Durchmesser.

Auf diese Platte kommen zwei feuchte Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man das Papier unter Hilfe der Wasserstrahlpumpe sich glatt ansaugen läßt, drückt man ringsherum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mittels eines scharfkantigen Glasstabes zu einem Wulst zusammen. Ein derart vorbereitetes Filter hält auch den feinsten Niederschlägen gegenüber vollkommen dicht und kann für jede quantitative Analyse Anwendung finden. Es hat vor den üblichen konischen Filtern den großen Vorzug, daß sich bei ihm der Niederschlag in einer horizontalen Ebene ansammelt und daher mit der denkbar kleinsten Wassermenge auszuwaschen ist, und ferner, daß man den ganzen Trichter mit Flüssigkeit anfüllen kann, wodurch viel Zeit gespart wird.

Wenn man sich nun ein Bild verschaffen will, mit welchen Wassermengen wohl ein Niederschlag auf einem derartigen Filter vollkommen ausgewaschen werden kann, so muß

man zuerst wissen, welche Mengen von Mutterlauge in ihm stecken bleiben, wenn man überhaupt nicht auswäscht. Um darüber ein Urteil zu bekommen, wurden 10 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure auf 250 ccm verdünnt und durch Eintragen in 750 ccm Benzidinlösung gefällt. Der entstandene Niederschlag von Benzidinsulfat mußte trocken 1,41 g wiegen und bei der Titration 100 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge verbrauchen. Er wog feucht, abgesogen, aber nicht ausgewaschen 3,80 g und enthielt demnach 2,39 g Mutterlauge. Diese Mutterlauge selbst verbrauchte auf 100 ccm 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge; obige 2,39 ccm Mutterlauge entsprechen also 0,48 oder rund 0,5 ccm. Der ausgewaschene Niederschlag hätte also 100 ccm, der ungewaschene 100,5 ccm $\frac{1}{10}$ Natronlauge verbraucht; der Fehler wäre also nur $+\frac{1}{2}$ Proz.

In diesem Beispiel ist aber der besonders ungünstige Fall zu Grunde gelegt, daß freie Schwefelsäure bestimmt werden soll. Hätte man nicht 10 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure, sondern die entsprechende Menge Natriumsulfatlösung zur Fällung benutzt, so hätte der Liter Mutterlauge nicht mehr 200 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge, sondern nur 100 ccm entsprochen; die 2,39 ccm Mutterlauge im Niederschlag hätten nur 0,25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge gebraucht, und der ganze Fehler wäre nur noch $+\frac{1}{4}$ Proz. gewesen.

Man sieht also klar: Wenn man den Niederschlag richtig absaugt, kann man sich das ganze Auswaschen ersparen, ohne einen Fehler zu machen, der größer ist, als er den meisten analytischen Methoden ohnehin anhaftet. Wäscht man aus mit einer so geringen Wassermenge, daß nur 90 Proz. der Mutterlauge aus dem Niederschlag verdrängt werden und 10 Proz. darin bleiben, so fällt der Fehler auf $+\frac{1}{20}$ Proz. bez. $+\frac{1}{200}$ Proz. und die Methode wird so gut wie absolut genau. Hätte man aber mit 100 ccm ausgewaschen, so hätten sich von den 1410 mg Benzidinsulfat 8 mg gelöst, was schon einen Verlust von 0,6 Proz. bedeuten würde. Man kann also beinahe garnicht zu wenig auswaschen, wohl aber kann man mit Leichtigkeit des Guten zu viel tun.

Praktisch verfährt man so, daß man die Reste des Niederschlages, welche stets an der Wand des Fällungsgefäßes haften, nicht mit Wasser abspült, sondern mit einem Teil des klaren Filtrates. In dem Augenblick, wo dann der letzte Tropfen Mutterlauge unter dem Niederschlag im Saugfilter verschwindet, spült man die Trichterwandung mit 5–10 ccm Wasser nach, wiederholt dies noch einmal und läßt es damit gut sein. Man nimmt dann den Trichter aus der

Flasche, legt ein Uhrglas von 50—60 mm Durchmesser hinein, stülpt ihn um und stößt mit einem Glasstab durch das Trichterrohr auf die Porzellanplatte, bis sie mitsamt dem Filter auf das Uhrglas fällt. Nun nimmt man die Platte vorsichtig fort, ergreift mit zwei Fingern das Filter, an dessen Unterseite der Niederschlag klebt, und wirft es in einen Erlenmeyer-Kolben von 125 ccm Inhalt und 30 mm weiter Mündung. Was am Uhrglas und am Trichter vom Benzidinsulfat hängen geblieben ist, spült man mit Wasser nach, sorgt aber dafür, daß schließlich nicht mehr als 25 ccm Wasser im Kolben sind. Jetzt setzt man einen Gummistopfen auf und schüttelt mindestens eine halbe Minute kräftig durch, bis Papier und Niederschlag sich vollständig in ihre kleinsten Teilchen aufgelöst haben. Spart man hier an Zeit und läßt Brocken von zusammengeballtem Benzidinsulfat bestehen, so büßt man den Zeitgewinn später, beim Titrieren, zehnfach wieder ein.

Das Titrieren dieser mit Papierfasern und Benzidinsulfat erfüllten Flüssigkeit verläuft natürlich nicht ganz so schnell, wie bei den klaren Filtraten nach Wolf Müllers Verfahren, aber immerhin schnell genug, wenn man nur auf etwa 50° C. angewärmt hat. Auch die Endreaktion ist absolut scharf, und schließlich zum Kochen erhitzen muß man bei beiden Methoden, schon um den Einfluß zu vermeiden, den der Kohlensäuregehalt der angewandten Flüssigkeiten auf den Indikator, das Phenolphthalein, ausübt. Der dadurch verursachte Fehler ist, wie auch Lunge mit Recht immer und immer wieder betont, ganz gewaltig, und wenn man ihn nicht durch Erhitzen zum Sieden ausscheidet, muß man komplizierte Korrekturen anwenden, die man keinem technischen Chemiker zumuten kann. Einen Begriff von diesen Korrekturen empfängt der aufmerksame Leser beim Eingehen auf den Inhalt der Seite 654, Spalte 1 dieser Zeitschrift, wo der eine von Wolf Müllers Mitarbeitern stets 1 Proz. mehr findet, als der andere, weil er diese Korrektur nicht angebracht hat, und das trotz Anwendung einer mit kohlensäurefreiem Wasser hergestellten Natronlauge.

Feinheiten, wie das Ablesen von Hundertsteln oder gar Tausendsteln eines Kubikzentimeters (siehe Seite 653 letzte Zeile), kann man sich vollständig ersparen. Sie schaden sogar, indem sie den Blick ablenken von den viel größeren Fehlern, die schon durch das Abwiegen der Substanz oder durch das Nachlaufen der Flüssigkeit in der Bürette entstehen. Sie erschweren auch das Taxieren des Resultates durch Kopfrechnen, eine gar nicht zu unterschätzende Kontrolle der schrift-

lichen Ausrechnung. Man sehe zum Beispiel die Tabelle Imbert, Seite 654, erste Spalte an. Da ist aus den vier Titrationen 85,55, 85,55, 85,6 und 85,51 viermal das gleiche Resultat 0,3556 Na_2SO_4 errechnet worden. Hier muß natürlich ein Rechenfehler vorliegen. Aber wäre der nicht augenblicklich aufgefallen, wenn die Titrationen einfach 85,5 und 85,6 gelautet hätten?

Zur Nachprüfung von Wolf Müllers Resultaten wurde, wie von ihm auch geschehen, eine $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumsulfatlösung hergestellt, und je 40 ccm davon wurden 16 mal mit je 300 ccm Benzidinlösung gefällt. Die beiden ersten Fällungen wurden gar nicht ausgewaschen, die zwei folgenden je mit 5 ccm Wasser, zwei weitere mit 10 ccm und so fort bis auf 320 ccm Waschwasser steigend. Die Titration jeder Fällung sollte 40 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge ergeben.

Die gefundenen Werte finden sich in folgender Tabelle:

Wasch- wasser ccm	Versuch	$\frac{1}{10}$ N.- Natronlauge ccm	Versuch	$\frac{1}{10}$ N.- Natronlauge ccm
0	1	40,2	2	40,2
5	3	40	4	40,1
10	5	40	6	40
20	7	39,9	8	39,9
40	9	40	10	39,9
80	11	39,7	12	39,6
160	13	39,3	14	38,9
320	15	38,2	16	38,2

Aus der Zusammenstellung geht hervor:

1. Unterlassen des Auswaschens gibt statt 40 ccm 40,2 $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge, also um 0,5 Proz. zu hohe Resultate.

2. Auswaschen mit 5, 10, 20 und 40 ccm liefert praktisch gleiche, richtige Werte.

3. Auswaschen mit 80 H_2O bedingt einen Verlust von rund 0,8 Proz., mit 160 H_2O von rund 2 Proz. und mit 320 H_2O von rund 4,5 Proz.

4. Die in diesen Versuchen gefällte Menge Benzidinsulfat wiegt trocken 0,564 g. Da 4,5 Proz. davon, gleich 25,3 mg, beim Auswaschen mit 320 ccm Wasser in Lösung gingen, so haben 100 ccm Wasser 8 mg Benzidinsulfat gelöst. Selbstverständlich mag eine gesättigte Lösung in Wasser stärker sein; indes kommt es hier nur darauf an, zu wissen, wie viel Benzidinsulfat sich unter den geschilderten Umständen, wo das Waschwasser ziemlich schnell durch den Niederschlag hindurch gesogen wird, auflöst.

Es steht also fest, daß bei Niederschlagsmengen von 0,5—1 g, wie sie wohl die Regel bilden, ein sinngemäß vorgenommenes Auswaschen keinen merklichen Fehler bedingt. Aber Wolf Müller meint, daß der Fehler ganz besonders groß werde, wenn man kleine Mengen von Schwefelsäure zu bestimmen

habe, und führt als Beweis 4 Versuche von Imbert und Schwarz an, in denen nur 0,03554 g Na_2SO_4 , also 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normallösung, der zehnte Teil der in seiner ersten Versuchreihe angewandten Menge, mit Benzidin gefällt wurden. Hier wiegt der trockene Niederschlag nur 70 mg, und wenn man eine solche kleine Menge mit nicht weniger als 50, 100, 150 und sogar 200 ccm Wasser auswäscht, so kann man sich nicht wundern, daß die Verluste erheblich werden.

Wenn man aber so geringe Fällungen nach meiner Vorschrift abfiltriert, jedoch auf einem kleinen Filter von nur 20 mm Durchmesser, so kommt man auch mit geringeren Mengen Waschwasser aus, und die Ergebnisse fallen sogar noch genauer aus, als bei größeren Niederschlagsmengen, weil nämlich das Waschwasser auf dem Filter die Schicht von Benzidinsulfat schneller durchströmt und keine 8 mg auf 100 ccm mehr aufnimmt.

Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis von 5 Versuchen, bei welchen nur 4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumsulfatlösung, also ein Zehntel der früheren Menge, in Anwendung kam, noch 20 Proz. Substanz weniger als bei Wolf Müller, bei welchen aber ausgewaschen wurde mit nur dem zehnten Teil des früheren Maximums an Waschwasser, also mit 32 ccm und dann mit fallenden Mengen:

Waschwasser ccm	$\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge ccm
32	3,9
16	4,0
8	4,0
4	4,0
2	4,0

Hier ist also der Fehler bei 32 ccm Waschwasser nur 2,5 Proz.; früher war er bei 320 ccm 4,5 Proz. Hier geben 16 ccm Waschwasser verlustfreie Werte; früher bedingten 160 ccm noch einen Verlust von 2 Proz.

Man kann also den Fall drehen, wie man will; niemals bedingt ein sinngemäß vorgenommenes Auswaschen einen merklichen Fehler. Aber andere Fehlerquellen sind mir bei der ausgedehnten Anwendung der Methode aufgestoßen; und auf diese möchte ich noch hinweisen.

Die eine habe ich schon früher erwähnt; bei Anwesenheit von organischen Substanzen fällt oft nicht alle Schwefelsäure in den 5 Minuten, welche sonst zur vollständigen Abscheidung hinreichen, als Benzidinsulfat aus. Man tut dann gut, zur Fällung von 0,1 g erwarteter Schwefelsäure nicht 150 ccm, sondern 300 ccm Benzidinlösung anzuwenden und vor der Filtration einige Stunden stehen zu lassen.

Auf alle Fälle prüft man das Filtrat auf Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbaryum-

lösung; bei einer richtig verlaufenen Benzidinlösung bleibt es auf Zusatz von Chlorbaryum klar und zeigt höchstens nach einer Stunde eine ganz leichte Trübung.

Eine andere Fehlerquelle beruht darin, daß wesentliche Mengen von freier Säure, namentlich von Salzsäure, Benzidinsulfat lösen und damit seine Abscheidung teilweise oder ganz verhindern. Wilhelm Vaubel, welcher schon im Jahre 1896 den Gedanken faßte, mit Hilfe von Benzidin die Schwefelsäure titrimetrisch zu bestimmen (Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 35, 163), hat dies nachgewiesen und deshalb auf die Ausführung seiner Absicht verzichtet. Folgende Versuche, bei denen wieder 40 ccm der oben erwähnten Natriumsulfatlösung und 300 ccm Benzidinlösung in Anwendung kamen, zeigen den mit der Menge des Salzsäurezusatzes progressiv steigenden Fehler:

Versuch	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure ccm	Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge ccm
17	0	40
18	5	39,9
19	10	39,7
20	20	39,1
21	40	37,7
22	80	33,7

Die Verluste steigen also bis zu 15 Proz. an und das, trotzdem bei diesen Versuchen die Fällung vor der Filtration eine Nacht gestanden hat. Filtriert man schon nach den sonst ausreichenden 5 Minuten, so wird der Fehler noch größer und fällt auch bei Anwesenheit von nur 5 ccm $\frac{1}{2}$ HCl in das Gewicht; denn die Salzsäure wirkt, außer daß sie einen Teil des Niederschlages dauernd in Lösung hält, auch noch verzögernd auf die Abscheidung eines anderen Teils.

Der Einfluß der Salpetersäure ist geringer, aber immerhin noch deutlich:

Versuch	Zusatz von $\frac{1}{2}$ N.-Salpetersäure ccm	Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge ccm
23	5	40
24	10	39,8
25	20	39,7

Es ist also zu empfehlen, die zu prüfenden Lösungen vor der Fällung möglichst zu neutralisieren.

Aber der Hauptfehler der Methode, welcher einer allgemeinen Anwendung in der Mineralchemie und in der Technik entgegensteht, ist und bleibt, daß sie bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen viel zu niedrige Zahlen ergibt. Ich habe schon früher auf diesen Fehler hingewiesen und betont, daß die Auffindung eines passenden Reduktionsmittels für Eisen hier Hilfe schaffen könnte; denn Eisenoxydsalze haben diesen schädlichen Einfluß nicht; und ich bin Herrn Dr. Max

Schlötter in Bernburg a. d. Saale sehr zu Dank verpflichtet, daß er mich auf das Hydrazinsulfat hingewiesen hat, welches in der Tat Eisenoxysalze schnell und sicher beim Erwärmen in Oxydulverbindungen überführt. Natürlich war das schwefelsaure Salz für meine Zwecke nicht verwendbar; aber ich habe ausgedehnte Versuche mit dem Chlorhydrat des Hydrazins angestellt und gefunden, daß man unter gewissen Bedingungen mit seiner Hilfe scharfe Resultate erzielen kann.

Zu diesem Behufe wurde Eisenvitriol aus heißem Wasser unter starkem Umschwenken umkrystallisiert, sodaß er in kleinen Krystallkörnern ausfiel. Zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, war er ganz rein. 27,8 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden zum Liter gelöst unter Zusatz von 20 ccm $\frac{1}{1}$ Normal-Salzsäure, wodurch ein sonst bald eintretendes Trübwerden hintangehalten wird. 20 ccm dieser Lösung gebrauchten, mit 300 ccm Benzidin gefällt, in 4 Versuchen 40, 39,9, 40, 40 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge; berechnet sind 40.

Dagegen geben 20 ccm dieser Eisenlösung, mit je 5 ccm HNO_3 $\frac{1}{1}$ Normal gekocht und somit in Eisenoxysalz übergeführt, in 2 Versuchen nur 31,9 und 30,4 $\frac{1}{10}$ NaOH, also 20—25 Proz. zu wenig.

Die nun folgenden Versuche über die Reduktion durch Hydrazinhydrochlorid wurden stets wieder mit 20 ccm dieser Eisenvitriollösung angestellt, mußten also im Falle des Gelingens einen Verbrauch von 40 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge ergeben. Die Hydrazinlösung war $\frac{1}{10}$ Normal; sie war hergestellt durch Lösen von 10,5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Hydrazinchlorhydrat (von Kahlbaum bezogen, vollkommen frei von Schwefelsäure) zu 2 Litern.

Zunächst war festzustellen, ob die Hydrazinlösung nicht selbst die Fällung des Benzidinsulfats verhindert oder verzögert. Es wurden also 20 ccm Eisenlösung mit 25 ccm Hydrazinlösung versetzt und mit 300 ccm Benzidin gefällt; Resultat 39,9 $\frac{1}{10}$ NaOH; 20 ccm Eisenlösung mit 50 ccm Hydrazinlösung und 300 ccm Benzidin 39,7 und 39,7 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH. Ein schädlicher Einfluß der Hydrazinlösung ist also vorhanden; bei 25 ccm ist er kaum merklich, bei 50 ccm aber schon recht deutlich. Mit noch größeren Mengen Hydrazinlösung wird man also nicht arbeiten können.

Jetzt wurden dreimal je 20 ccm Eisenlösung mit je 1 ccm HNO_3 1,4 spez. Gew. aufgekocht und so oxydiert. Alsdann wurde No. 1 mit 50 ccm Hydrazinlösung aufgekocht und dann mit 300 ccm Benzidin gefällt;

Resultat 32,8 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH, also viel zu niedrig. No. 2 wurde mit 50 ccm Hydrazinlösung 1 Minute gekocht: 36,2 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH, Resultat also erheblich besser, wenn auch noch lange nicht zufriedenstellend. No. 3, mit 50 ccm Hydrazinlösung 10 Minuten gekocht, brauchte 36,8 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH; das Ergebnis ist also nicht viel besser, als bei No. 2.

Mit diesen Mengen Hydrazin ist also keine vollkommene Reduktion des Eisens zu erzielen; und größere kann man nicht anwenden, wie eben schon gezeigt. Um nun zu prüfen, ob die mangelhafte Reduktion nicht eine Folge des Umstandes ist, daß bei diesen Versuchen noch eine gewisse Menge von Salpetersäure vorhanden war, wurde eine neue Versuchsreihe angestellt, bei welcher die Eisenlösung nach der Oxydation im Wasserbad zur Trockne eingedampft war. Der Trockenrückstand wurde mit wechselnden Mengen Hydrazinlösung, bei den Versuchen 1—4 zur Erhöhung des Volumens unter Zusatz von ein wenig Wasser, aufgenommen, damit 5 Minuten gekocht und alsdann mit 300 ccm Benzidin gefällt.

Hydrazinlösung ccm	Versuch	Titration	Versuch	Titration
10 + 20 H_2O	1	39	2	38,9
20 + 10 H_2O	3	39,2	4	39,5
30	5	39,7	6	39,8
40	7	39,6	8	39,7
50	9	39,7	10	39,7
70	11	39,3	12	39,3
100	13	38,8	14	38,9
150	15	37,9	16	38,2

Mit 30—50 ccm Hydrazinlösung ist also unter diesen Verhältnissen, nach Vertreibung des Salpetersäureüberschusses, eine vollständige Reduktion des Eisens erreichbar. Weniger wie 30 ccm reduzierten nicht vollkommen, und bei mehr wie 50 ccm tritt die oben schon nachgewiesene Beeinträchtigung der Benzidinlösung durch Hydrazin störend in Erscheinung.

Um schließlich festzustellen, ob die Anwendung des Hydrazins etwa verzögernd auf die Abscheidung des Benzidinsulfats einwirke, wurden nochmals 4 Versuche angestellt, bei denen, wie oben, je 20 ccm Eisenlösung durch 1 ccm Salpetersäure 1,4 spez. Gew. oxydiert, zur Trockne eingedampft und sodann mit je 30 ccm Hydrazinlösung aufgenommen und 5 Minuten gekocht wurden. Die Fällungen mit je 300 ccm Benzidin blieben vor der Filtration 5, 10, 15 und 20 Minuten stehen; die Ergebnisse der Titration waren 39,7, 39,6, 39,7, 39,7. Es reichen also 5 Minuten vollkommen aus; das Hydrazin verzögert die Fällung des Benzidinsulfats nicht.

Die in Vorstehendem stets in Arbeit genommenen 20 ccm Eisenlösung enthielten

0,112 g Eisen im Oxydzustand. Die zur Reduktion derselben ausreichenden 30 ccm Hydrazinlösung enthielten 0,1575 g Hydrazinchlorhydrat. Faßt man unter Abrundung dieser Verhältniszahlen auf je 2 und 3 die Ergebnisse der Versuche mit Eisenlösung zusammen, so steht folgendes fest:

In Lösungen, welche Eisen in Oxydform enthalten, läßt sich Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin ohne wesentlichen Fehler (höchstens — 0,5 Proz.) bestimmen, wenn auf ein Atom Eisen nicht mehr wie ein Atom Schwefel — wie im Eisenvitriol — vorhanden ist. In diesem Fall muß durch Eindampfen zur Trockne aller etwa vorhandene Überschuß von Salpetersäure vertrieben werden, und das Eisenoxyd ist dann durch 5 Minuten langes Kochen mit einer Lösung, welche auf 2 Gewichtsteile vorhandenes Eisen nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gewichtsteile Hydrazinchlorhydrat enthält, zu reduzieren.

Ist das Atomverhältnis des Eisens zum Schwefel größer wie 1:1, so würde der Fehler der Benzidinmethode über — $\frac{1}{3}$ Proz. steigen, weil man zu viel Hydrazin zur Reduktion verwenden müßte. Saure Auszüge von Kiesabbränden und ähnliche Flüssigkeiten wird man daher mit einiger Genauigkeit auf diese Weise nicht untersuchen können.

Wird das Atomverhältnis Eisen zu Schwefel aber kleiner wie 1:1, so wird die Methode immer genauer, weil man mit weniger Hydrazin auskommt, und es läßt sich voraussagen, daß bei Schwefelkies, wo das Atomverhältnis nur noch 1:2 ist, der Fehler nicht größer als 0,25 Proz. sein wird. Ich möchte mir daher erlauben, in folgendem

eine einfache und schnell zum Ziele führende Methode zur Schwefelbestimmung in Kiesen vorzuschlagen:

0,8 g des feingepulverten Kiesel werden auf die übliche Weise in einem Erlenmeyerkolben in Salpetersalzsäure gelöst. Im selben Kolben dampft man auf einem Sandbade zur Trockne. Den Rückstand löst man unter 5 Minuten langem Kochen in 50 ccm einer 1-proz. Lösung von Hydrazinchlorhydrat auf.

Als dann verdünnt man, ohne erst von etwaigen Rückständen von Gangart, Kieselsäure, Baryumsulfat etc., die alle nicht stören, abzufiltrieren, auf genau 250 ccm und läßt 50 ccm davon in 400 ccm Benzidinlösung laufen. Nach 5 Minuten wird der Niederschlag abfiltriert, mit höchstens 20 ccm Wasser ausgewaschen und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm gibt direkt den Schwefelgehalt des Kiesel an.

Leider bin ich selbst nicht in der Lage, diese Vorschrift an den verschiedenen Kieselarten nachzuprüfen, und ich wende mich daher an die Herren Fachgenossen in der Schwefelsäureindustrie, denen das nötige Versuchsmaterial an Kies, der nach den bisherigen Methoden analysiert ist, zur Verfügung steht, mit der Bitte dies zu tun. Vielleicht werden sie sich eher zu solchen Versuchen entschließen, wenn ich zum Schluß als bezeichnend für die große Bequemlichkeit der Benzidinmethode anführe, daß ich sämtliche in dieser Abhandlung genannten Versuche in dem Zeitraum von 4 Tagen ausführen konnte, trotz vielfacher Störung durch Berufsgeschäfte.

Referate.

Physikalische Chemie.

R. Meyer und P. Jaeger. Zur Bestimmung des Molekulargewichts nach Landsberger. (Berichte 86, 1555.)

Die Landsbergersche Methode zur Molekulargewichtsbestimmung ist bisher fast ausschließlich zur Bestimmung solcher Substanzen benutzt worden, welche in niedrig siedenden Lösungsmitteln löslich sind. Eisessig, der bekanntlich ein vorzügliches Lösungsmittel für viele organische Körper darstellt und für physikalisch-chemische Bestimmungen besonders geeignet erscheint, weil Assoziationserscheinungen bei seiner Verwendung bisher nicht beobachtet sind, bietet bei der unveränderten Landsbergerschen Methode Schwierigkeiten, weil infolge seines hohen Siedepunktes im Siedegefaß eine zu große Flüssigkeitsmenge kondensiert wird, auch bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels Temperaturkonstanz nur schwer zu erreichen ist. Verf. vermeiden diese Schwierigkeiten,

indem sie den das Siedegefaß umgebenden Mantel von vornherein mit einer größeren Menge Eisessig beschicken und letzteren zum Sieden erhitzen, und dadurch, daß sie nicht den Siedepunkt des reinen Eisessigs bestimmen, sondern zwei Bestimmungen einer Eisessiglösung der zu untersuchenden Substanz (mit verschiedenen Mengen) ausführen. Das letztere Verfahren bietet den besonderen Vorteil, daß nach Erreichung des Temperaturmaximums das Thermometer infolge der durch weitere Kondensation von Essigsäuredämpfen veranlaßten Verdünnung wieder sinkt, was ein sehr genaues Ablesen gestattet. Bezüglich der Einzelheiten der Methode muß auf das Original verwiesen werden, es sei nur noch erwähnt, daß die ausgeführten Kontrollbestimmungen außergewöhnlich scharfe Resultate lieferten. Das Verfahren eignet sich auch bei Anwendung von Anilin als Lösungsmittel, die Resultate erreichen in diesem Fall zwar nicht ganz die beim Eisessig beobachtete Genauigkeit, sind aber immerhin noch als recht gute zu bezeichnen. Kf.