

anders eingeführt waren und sich bewährt hatten, um Belästigungen der Nachbarschaft zu vermeiden. Diese Statuten sind als Appendix C in dem Bericht der Lords von 1862, Seite 254, abgedruckt. Sie waren aber so scharf auf den persönlichen Vorteil der Vereinsmitglieder zugespielt und dabei so bindend, daß sie aus Mangel an Beteiligung nicht ins Leben traten und auch nicht für die Gesetzgebung zu verwerten waren.

Wichtiger war die kurze Denkschrift einiger der hervorragendsten Fabrikanten der chemischen Industrie, welche dem Ausschuß des Hauses der Lords 1862 eingereicht wurde<sup>3)</sup>. In dieser Denkschrift sagten die Fabrikanten ihre freudige Mitwirkung bei Einführung von Verbesserungen in der Kondensation schädlicher Gase zu.

Die spätere Gesetzgebung hat das zuletzt angeführte Gesetz über Kollektivhaftbarkeit von 1881 kaum mehr bereichert.

In dem Public Health (London) Act von 1891 (54. & 55. Vict. c. 76) lautet der Abschnitt 120:

„1. Wenn eine unter dieses Gesetz fallende Plage augenscheinlich ganz oder teilweise durch die Handlungen oder Unterlassungen von zwei oder mehr Personen verursacht wird, so darf die Gesundheitsbehörde oder ein anderer Beschwerdeführer gegen irgend eine solche Person gerichtlich klagen, oder darf alle oder irgend zwei oder mehr von ihnen in die Klage einschließen; —

und irgend eine oder mehrere solcher Personen können den Befehl erhalten, die Plage abzustellen, soweit, wie es dem Gerichtshofe, der sich mit der Klage befaßt, scheint, daß sie durch deren Handlungen oder Unterlassungen verursacht wird; und es kann ihnen verboten werden, solche Handlungen oder Unterlassungen fortzusetzen, welche nach Ansicht des Gerichtshofes zur Plage beitragen; — oder können mit Geldstrafe belegt oder auf andere Weise bestraft werden, ungeachtet der Möglichkeit, daß die Handlungen oder Unterlassungen irgend einer einzelnen jener Personen für sich allein noch keine Plage verursacht haben würden; —

und die Kosten mögen verteilt werden, wie der Gerichtshof es für recht und billig hält.

2. Ein Prozeß gegen mehrere Personen, die in eine Klage eingeschlossen sind, soll nicht wegen Ablebens einer der eingeschlossenen Personen abgebrochen werden, sondern soll so weitergeführt werden, als ob die verstorbene Person nicht in die ursprüngliche Klage eingeschlossen gewesen wäre.

3. Wenn nur gegen einige der Personen, durch deren Handlungen oder Unterlassungen eine Plage verursacht worden ist, unter diesem Gesetz geklagt wird, so sollen diese — ohne sonstigen Rechtsmitteln vorzugreifen — berechtigt sein, von

den übrigen Personen, die nicht in die Klage eingeschlossen waren, durch summarisches Verfahren einen proportionellen Teil der Kosten und Unkosten des Prozesses und der Plagebeseitigung, und etwaiger Geldstrafen und Kosten einzutreiben, deren Zahlung durch den Gerichtshof in diesem Prozeß befohlen wurde.“

In diesem Gesetz ist gegen früher Vorsorge getroffen worden, daß Alle, die an der Verursachung einer Plage mitgewirkt haben, auch zur Teilnahme am Schadenersatz herangezogen werden. Die Last, welche einmal getragen werden muß, drückt den Einzelnen nicht so sehr, wenn sie auf viele Schultern verteilt wird.

Wir sehen auch hier das erfolgreiche Streben einer ausgleichenden Gerechtigkeit, die verursachten Schäden zu ersetzen, ohne die einzelnen Fabrikanten gar zu schwer zu belasten.

Auch in diesem Gesetzgebungsgebiet haben die größeren Fabrikanten — ohne an Altruismus zu denken — ein praktisches Interesse daran, ihren schwächeren Konkurrenten behilflich zu sein, ihre Einrichtungen zur Verhütung der Rauchplage und zur Beseitigung belästigender Dämpfe zu verbessern.

Ohne Altruisten zu sein, werden die englischen Fabrikanten durch ihren eigenen Vorteil veranlaßt, altruistisch zu handeln.

Dies ist ein Kunststück und ein Erfolg, welchen die Gesetzgebung nur selten erreicht.

Alles in allem erweist sich die englische Kollektivhaftbarkeit als ein kräftiges Hilfsmittel zur Beförderung der Industrie.

Berlin, 14. September 1903.

## Das Kaliumtetroxalat als Titorsubstanz.

Von O. Kühling.

(Mitteilung aus dem Technologischen Institut  
der Universität Berlin.)

Das im Jahre 1856 von Kraut als Titorsubstanz empfohlene Kaliumtetroxalat hat von seiten der Analytiker sehr verschiedene Beurteilung erfahren. Es ist als leicht rein und gewichtskonstant zu erhaltende Substanz von Ulbricht und Meisel<sup>1)</sup>, Meinecke<sup>2)</sup> und Wagner<sup>3)</sup> empfohlen worden, dagegen haben Wells<sup>4)</sup>, Hinmann<sup>5)</sup>, Bornträger<sup>6)</sup> und Dupré jun. und A. von Kupffer<sup>7)</sup> angegeben, daß das Salz nicht von

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analytische Chemie 26, 350.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 1895, 6.

<sup>3)</sup> Ibidem 1901, 900.

<sup>4)</sup> Journ. of appl. and an. chem. 6, 191.

<sup>5)</sup> Ibidem 6, 435.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. analytische Chemie 31, 43.

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie 1902, 352.

<sup>3)</sup> Bericht der Lords von 1862, Seite X und 156; Aussage 1694.

konstanter Zusammensetzung hergestellt werden könnte, bez. zu leicht verwittere, um als Titersubstanz in Betracht zu kommen. Auch auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie, der im letzten Frühjahr in Berlin tagte, kam die Verschiedenheit in der Beurteilung des Salzes zum Ausdruck, indem G. Lunge das Tetroxalat als nicht geeignet zur Verwendung als Titersubstanz erklärte, während J. Wagner und der Verfasser dieser Zeilen angaben, mit dem Salz sehr gute Erfahrungen gemacht zu haben, und es als Titersubstanz warm empfohlen.

So starke Widersprüche in der Beurteilung einer Substanz können nicht durch die Annahme von Versuchsfehlern der betreffenden Experimentatoren erklärt werden. Es ist a priori wahrscheinlich, daß beide Parteien richtig beobachtet haben und die Widersprüche darauf beruhen, daß das Salz nicht unter gleichen Bedingungen verwendet wurde. Bei privaten Besprechungen auf dem internationalen Kongreß ergab sich denn auch bereits, daß die verschiedene Beurteilung, welche das Tetroxalat durch G. Lunge einerseits und J. Wagner und den Verfasser andererseits erfuhr, darauf zurückzuführen war, daß das von beiden Parteien in annähernd gleicher Weise hergestellte Produkt vor der definitiven Wägung verschieden behandelt worden war, indem G. Lunge sein Präparat nach den Vorschriften von Meinecke im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet hatte, während die letztgenannten das Salz lufttrocken verwendet hatten.

Die Angabe Meineckes, daß Kaliumtetroxalat „durch wochenlanges Trocknen im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure“ von der konstanten Zusammensetzung  $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$  erhalten werde, dürfte danach wohl, nachdem auch G. Lunge erklärt hat, auf diese Weise kein der Formel entsprechendes Material erhalten zu haben, definitiv als unrichtig erachtet werden, da gegen dürften die folgenden Angaben beweisen, daß man das Salz nach den unten angegebenen, den Meineckeschen sehr ähnlichen Vorschriften in reinem Zustand herstellen und dadurch von konstanter, der Formel entsprechender Zusammensetzung erhalten kann, daß man es durch Liegen über Filtrerpapier lufttrocken werden läßt.

Zur Darstellung des Salzes empfehle ich in folgender Weise zu verfahren: Käufliche Oxalsäure wird nach Cl. Winklers Vorschrift zweimal aus heißer Salzsäure von ca. 1,07 spez. Gew. und dann noch dreimal aus siedendem destilliertem Wasser umkristallisiert. Von dem erhaltenen Produkt, welches frei von Halogen sein muß und beim Glühen

einer größeren Menge keinen Rückstand hinterlassen darf, bereitet man eine kalt gesättigte Lösung, indem man es in einer braunen Flasche 24—48 Stunden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge destilliertem Wasser unter häufigem Umschütteln in Berührung läßt. Von der gesättigten Lösung mißt man dann nach Meineckes Vorschrift den vierten Teil ab, versetzt ihn mit einigen Tropfen Phenolphthalein und darauf unter Umrühren so lange mit einer frisch bereiteten konzentrierten Lösung von aus Alkohol krystallisiertem Kaliumhydroxyd, bis eben bleibende Rotfärbung eintritt<sup>8)</sup>. Hierauf gießt man den Rest der Oxalsäurelösung in den neutralisierten Anteil hinein. Die Mischung bleibt einige Augenblicke klar, scheidet aber dann auf kurzes Reiben der Gefäßwände einen fein krystallinischen Niederschlag von Kaliumtetroxalat ab. Zweckmäßig ist es, das Gemisch von Flüssigkeit und Krystallen noch einmal bis zur völligen Lösung zu erhitzten und die Lösung durch Einstellen in kaltes Wasser und beständiges Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation zu bringen. Das erhaltene Krystallmehl wird über einem gehärteten Filter scharf abgesaugt und noch 2—3 mal aus einer kleineren Menge siedendem destilliertem Wasser umkristallisiert, wobei man wieder durch rasches Abkühlen dafür zu sorgen hat, daß das Salz in Form eines feinen Krystallpulvers abgeschieden wird. Das stets über gehärteten Filtern abgesaugte Produkt bleibt schließlich vor Staub geschützt, so lange über einer mehrfachen Lage Filtrierpapier liegen, bis es lufttrocken geworden ist, d. h. bis eine Probe an den Wänden eines trockenen Glasgefäßes nicht mehr haftet, was meist nach etwa 2 Tagen der Fall ist, und wird in gut schließenden Flaschen aufbewahrt.

Ich habe geprüft, ob man nach dieser Vorschrift Präparate erhält, welche in ihrem Wirkungswert gegenüber Permanganat innerhalb der zulässigen Fehlern Grenzen übereinstimmen, und ob dieser Wirkungswert dem für die Formel  $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$  berechneten entspricht. Bezüglich der Haltbarkeit des Salzes liegt mir erst ein Versuch vor (16), ich beabsichtige aber die dargestellten Präparate in größeren Zwischenräumen einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

Der Vergleich des Wirkungswertes verschiedener Präparate wurde in der Weise ausgeführt, daß von einer größeren Menge mit Salzsäure etc. gereinigter Oxalsäure kalt

<sup>8)</sup> Der zunächst entstehende krystallinische Niederschlag löst sich beim weiteren Zusatz von Kalilauge wieder auf.

gesättigte Lösungen hergestellt, von diesen je 500 ccm abgemessen und, wie oben beschrieben, durch Neutralisieren von je 125 ccm etc. Kaliumtetroxalat hergestellt und an der Luft getrocknet wurde. Es wurden so sechs verschiedene Anteile (I—VI) erhalten. Analysiert wurden dieselben mit einer Permanganatlösung von annähernd  $\frac{1}{16}$ -normaler Konzentration, welche durch längeres Kochen und wiederholtes Filtrieren über Glaswolle von organischen Verunreinigungen befreit worden war. Die Konstanz dieser Lösung während der Dauer der Versuche wurde dadurch festgestellt, daß dieselbe bei Beginn und bei Beendigung der Analysen (welche innerhalb weniger Tage ausgeführt wurden) mit je einer Probe Kaliumtetroxalat gleicher Darstellung titriert wurde.

Um zu ermitteln, ob der Wirkungswert der Proben mit dem für die Formel



berechneten übereinstimmt, wurde die zu den Versuchen benutzte Permanganatlösung gegen eine Thiosulfatlösung (von ca.  $\frac{1}{10}$ -normaler Konzentration) eingestellt, deren Gehalt mit Hilfe von chemisch reinem Jod ermittelt wurde. Letzteres wurde nach Cl. Winklers Vorschrift aus (resublimiertem) Jod des Handels durch Sublimation über scharf getrocknetem Jodkalium und Ätzkalk gereinigt und seine Reinheit dadurch kontrolliert, daß der zu den ersten Versuchen nicht verbrauchte Rest von neuem über Jodkalium und Ätzkalk sublimiert und mit der gleichen Thiosulfatlösung verglichen wurde. Daß der Titer der Thiosulfatlösung während der Dauer der Versuche keine Veränderung erfahren hatte, wurde durch eine besondere Analyse (15) festgestellt.

Temperaturkorrekturen brauchten bei den Versuchen nicht angebracht zu werden, weil es bei der herrschenden gleichmäßigen Witterung gelang, die Temperatur der Lösung innerhalb eines Grades ( $18-19^\circ$ ) konstant zu erhalten. Der größeren Genauigkeit halber wurden die sämtlichen Analysen mit derselben Bürette ausgeführt.

a) Einstellung der Tetroxalatproben I—VI gegen ca.  $\frac{1}{16}$ -normale Permanganatlösung.

Abgewogene Menge Tetroxalat g		Verbrauchte Menge Permanganatlösung ccm
1. 0,1708	Präparat I	42,80
2. 0,1708	II	42,80
3. 0,1708	III	42,80
4. 0,1708	IV	42,85
. 0,1708	V	42,85
. 0,1708	VI	42,85

b) Einstellung der Permanganatlösung gegen Thiosulfatlösung (ca.  $\frac{1}{10}$ -normale Konzentration).

Permanganatlösung	Thiosulfat
7. 50 ccm entsprachen	31,4 ccm
8. 50 -	31,4 -
9. 50 -	31,4 -

(Versuch 9 wurde nach Beendigung der übrigen Analysen zur Kontrolle der Titerbeständigkeit der Thiosulfatlösung ausgeführt.)

c) Einstellung der Thiosulfatlösung gegen Jod.

a) Gegen 1 mal über Jodkalium und Ätzkalk sublimiertes Jod.

10. 0,4028 g Jod entsprachen	31,7 ccm Thiosulfat
11. 0,4018 g -	31,6 ccm -
12. 0,4014 g -	31,6 ccm -

b) Gegen 2 mal über Jodkalium und Ätzkalk sublimiertes Jod.

13. 0,4017 g Jod entsprachen	31,65 ccm Thiosulfat
14. 0,4008 g -	31,55 ccm -

d) Kontrolle der Titerbeständigkeit der Permanganatlösung beim Abschluß der Versuche.

15. 0,1708 g Tetroxalat (Produkt IV) erforderten	42,85 ccm Permanganatlösung.
--	------------------------------

e) Berechnung der Resultate.

Die zur Einstellung gegen die Thiosulfatlösung verwendeten 50 ccm Permanganatlösung entsprechen

$$\frac{0,1708 \cdot 50}{42,80} \text{ g bez. } \frac{0,1708 \cdot 50}{42,85} \text{ g Tetroxalat.}$$

Da diese 50 ccm Permanganat 31,4 ccm der Thiosulfatlösung äquivalent waren, von der wieder 31,7 ccm, bez. 31,6 ccm, bez. 31,65 ccm, bez. 31,55 ccm den abgewogenen Jodmengen entsprachen, so ergeben sich die den letzteren äquivalenten Tetroxalatmengen für

$$\text{Analyse 10 zu: } \frac{0,1708 \cdot 50 \cdot 31,7}{42,80 \cdot 31,4} = 0,20143 \text{ g,}$$

$$\text{bez. } \frac{0,1708 \cdot 50 \cdot 31,7}{42,85 \cdot 31,4} = 0,20121 \text{ g;}$$

für Analyse 11 und 12 zu:

$$\frac{0,1708 \cdot 50 \cdot 31,6}{42,80 \cdot 31,4} = 0,20081 \text{ g,}$$

$$\text{bez. } \frac{0,1708 \cdot 50 \cdot 31,6}{42,85 \cdot 31,4} = 0,20058 \text{ g.}$$

In gleicher Weise werden für Analyse 13 und 14 erhalten

$$\begin{aligned} 13. & 0,20112 \text{ g bez. } 0,20089 \text{ g Tetroxalat} \\ 14. & 0,20089 \text{ g - } 0,20025 \text{ g -} \end{aligned}$$

Die für die abgewogenen Jodmengen aus den Umsetzungsgleichungen berechneten Tetroxalatmengen ergeben sich aus folgenden Beziehungen:

$5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  entsprechen  $2\text{MnO}_4\text{K}$  entsprechend 10 J,  $2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  (= 1 Mol. Tetroxalat) entsprechen 4 J, also 254,21 Teile Tetroxalat entsprechen 4 . 126,85 Teilen Jod.

Danach ergeben sich für die abgewogenen Jodmengen die Resultate:

Bezeichn. der Analyse	Berechnet: Tetroxalat g	Gefunden: für den Titer 0,1708 g Tetroxalat = 42,80 ccm Mn O <sub>4</sub> K	Gefunden: für den Titer 0,1708 g Tetroxalat = 42,83 ccm Mn O <sub>4</sub> K	Differenz Proz.
		g	g	
10.	0,20181	0,20143	0,20121	- 0,18 bez. - 0,29
11.	0,20131	0,20081	0,20058	- 0,25 - - 0,35
12.	0,20111	0,20081	0,20058	- 0,19 - - 0,25
13.	0,20126	0,20112	0,20089	- 0,07 - - 0,18
14.	0,20081	0,20049	0,20025	- 0,15 - - 0,28.

Die gefundenen Zahlen zeigen genügende Übereinstimmung mit den berechneten. Als Resultat der Untersuchung ergibt sich sonach, daß nach der oben beschriebenen Methode ein Salz von konstanter Zusammensetzung erhalten werden kann und daß dasselbe bei der Titration Werte liefert, welche mit den für die Formel



berechneten übereinstimmen.

Bezüglich der Haltbarkeit des Salzes kann ich mitteilen, daß ich ein vor ca. 1½ Jahren dargestelltes Präparat zum Teil direkt, zum Teil, nachdem ich einen Anteil desselben frisch umkristallisiert hatte, mit derselben Permanganatlösung titriert habe; die Resultate zeigt Analyse

16. 0,1350 g Tetroxalat (alt) erforderten 94,25 ccm Permanganatlösung,  
0,1350 g Tetroxalat (frisch umkristallisiert) erforderten 94,25 ccm Permanganatlösung.

44, 1901) fängt ein bekanntes Gasvolum in Kalilauge von bekanntem Carbonatgehalt auf, zerstört das Hypochlorit durch Wasserstoffperoxyd und bestimmt nun die CO<sub>2</sub> durch Titration nach Cl. Winkler. Dieser selbst (Techn. Gasanalyse 3. Aufl. S. 93) verwendet zur Absorption des Chlors eine Lösung von Eisenchlorür, welche CO<sub>2</sub> und Luft zurückläßt.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Lunge, der mir auch noch andere Methoden dafür angab, habe ich zu ermitteln gesucht, welche aller dieser Methoden am besten für praktische Zwecke seien. Als unumgängliche Vorarbeit wurde dabei die Bestimmung des wirklichen Chlors in verdünntem Chlorgase ohne Beimischung von CO<sub>2</sub> studiert und zwar in der Weise, daß die trockenen Gase längere Zeit durch zwei hintereinandergeschaltete Bunte-Büretten geleitet werden, wobei sich bei mehreren Kontrollversuchen erwies, daß beide Büretten (deren Gesamtinhalt genau ermittelt wurde) stets ganz gleiche Gase enthielten. Es zeigte sich bald, daß die von Treadwell angewandte Methode nicht statthaft ist, denn schon bei Absorption in ganz verdünnter (½ normaler) Natronlauge entsteht neben dem Hypochlorit ziemlich viel Chlorat, und wenn man nach Treadwell 5-proz. Natronlauge anwendet, muß dies noch viel mehr der Fall sein. Besser gehen folgende mir von Prof. Lunge vorgeschlagene, auf bekannten Prinzipien beruhende zwei Methoden: 1. Absorption des Chlors durch eine gemessene Menge von ½ normaler Natronlauge, Zerstörung des Hypochlorits durch verdünntes neutrales (Mercksches) Wasserstoffperoxyd und Zurücktitrieren mit ½ N.-Salzsäure und Methylorange. Hierbei gehen hintereinander folgende Reaktionen vor sich: Cl<sub>2</sub> + 2 NaOH = NaOCl + NaCl + H<sub>2</sub>O (wenn Chlorat entsteht, wird ganz dieselbe Menge NaOH verbraucht) und NaOCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = NaCl + H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>. Das verbrauchte ½ N.-Natron ist also ein Maß für das Chlor. 2. Absorption durch Jodkaliumlösung und Titrieren des nach der Reaktion KJ + Cl = KCl + J frei werdenden Jods mit ½ N.-Arsenitlösung. Die Resultate dieser beiden Methoden stimmten

### Bestimmung von Kohlendioxyd neben Chlor, besonders in elektrolytischem Chlor.

Von C. Offerhaus.<sup>1)</sup>

Elektrolytisches Chlor enthält bekanntlich stets Kohlendioxyd, zuweilen über 5 Proz., je nach der Arbeitsart. Hier ist die Bestimmung des Kohlendioxys mindestens ebenso wichtig wie im Deacon-Gase, über dessen Analyse man Lunge, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden I, 436, vergleiche, der die früheren Methoden als nicht besonders gut kritisiert und selbst eine andere Methode vorschlägt. Treadwell (Kurzes Lehrb. d. anal. Ch. II, 514) gibt eine einfache Methode, nämlich Absorption von Cl<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, durch 5-proz. Natronlauge in einer Gasbürette, Bestimmung des nicht absorbierten Gasrestes und Titrierung des Hypochlorits in der Absorptionsflüssigkeit durch arsenige Säure und Jodlösung; das CO<sub>2</sub> wird dann durch Differenz gefunden. Diese Methode ist aber, wie wir sehen werden, nicht einwandfrei. Adolph (Ztschr. f. Elektrochemie

<sup>1)</sup> Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.