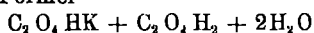


Danach ergeben sich für die abgewogenen Jodmengen die Resultate:

Bezeichn. der Analyse	Berechnet: Tetroxalat g	Gefunden: für den Titer 0,1708 g Tetroxalat = 42,80 ccm Mn O ₄ K g	Gefunden: für den Titer 0,1708 g Tetroxalat = 42,83 ccm Mn O ₄ K g	Differenz Proz.
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 umkrystallisiert 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 umkrystallisiert) erforderten 94,25 ccm Permanganatlösung.

Bestimmung von Kohlendioxyd neben Chlor, besonders in elektrolytischem Chlor.

Von C. Offerhaus.¹⁾

Elektrolytisches Chlor enthält bekanntlich stets Kohlendioxyd, zuweilen über 5 Proz., je nach der Arbeitsart. Hier ist die Bestimmung des Kohlendioxyds 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 Cl₂ und CO₂ 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 CO₂ wird dann durch Differenz gefunden. Diese Methode ist aber, wie wir sehen werden, nicht einwandfrei. Adolph (Ztschr. f. Elektrochemie

44, 1901) fängt ein bekanntes Gasvolum in Kalilauge von bekanntem Carbonatgehalt auf, zerstört das Hypochlorit durch Wasserstoffperoxyd und bestimmt nun die CO₂ durch Titration nach Cl. Winkler. Dieser selbst (Techn. Gasanalyse 3. Aufl. S. 93) verwendet zur Absorption des Chlors eine Lösung von Eisenchlorür, welche CO₂ 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 CO₂ 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 Gehaltinhalt genau ermittelt wurde) stets ganz gleiche Gase enthielten. Es zeigte sich bald, daß die von Treadwell angewendete Methode nicht statthaft ist, denn schon bei Absorption in ganz verdünnter (1/5 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 1/5 normaler Natronlauge, Zerstörung des Hypochlorits durch verdünntes neutrales (Mercksches) Wasserstoffsperoxyd und Zurücktitrieren mit 1/5 N.-Salzsäure und Methylorange. Hierbei gehen hintereinander folgende Reaktionen vor sich: Cl₂ + 2NaOH = NaOCl + NaCl + H₂O (wenn Chlorat entsteht, wird ganz dieselbe Menge NaOH verbraucht) und NaOCl + H₂O₂ = NaCl + H₂O + O₂. Das verbrauchte 1/5 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 1/10 N.-Arsenitlösung. Die Resultate dieser beiden Methoden stimmten

¹⁾ Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.

sehr gut überein und sie können beide als richtig angesehen werden. Es wurde auch noch eine vierte Methode untersucht, nämlich direkte Einführung von neutralem Wasserstoffsuperoxyd und Titrierung der nach der Reaktion: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{O}_2$ entstehenden Salzsäure. Die Reaktion ist jedoch bei neutralem Wasserstoffsuperoxyd sehr langsam; die Ergebnisse sind allerdings genügend genau, aber die Manipulation in der Bunte-Bürette ist ziemlich umständlich, weil ebensoviel Sauerstoff frei wird, als Chlor vorhanden war, also ein Nachsaugen des Reagens durch eine besondere Evakuierungsvorrichtung erzielt werden muß. Diese Methode ist daher nicht zu empfehlen.

Um nun CO_2 neben Cl_2 zu bestimmen, wurden Gemische beider Gase mit Luft hergestellt, in einem Glasgasometer über gesättigter Kochsalzlösung aufbewahrt, durch konzentrierte Schwefelsäure und dann wieder durch zwei hintereinander geschaltete, reine und trockne Bunte-Büretten von bekanntem Gesamtgehalt geleitet; ehe die Büretten abgeschlossen wurden, wurden Barometer und Thermometer abgelesen. Auf Vorschlag von Prof. Lunge arbeitete ich nun nach folgenden drei Methoden.

Methode I. In der ersten Bürette bestimmt man das Chlor durch Absorption in Jodkaliumlösung und Titrieren des Jods. Man rechnet das Chlor natürlich auf die beobachteten Zahlen von Temperatur und Druck um. In der zweiten Bürette absorbiert man CO_2 und Cl_2 gemeinschaftlich durch verdünnte ($\frac{1}{5}$ N.) Natronlauge (deren Wasserdampfspannung man ohne merklichen Fehler gleich dem des Wassers selbst annehmen darf, weshalb sie der konzentrierten Lauge vorzuziehen ist), bestimmt den nicht absorbierten Gasrest und rechnet das absorbierte Volumen $= \text{CO}_2 + \text{Cl}_2$, findet also CO_2 durch Differenz, da man ja das Cl_2 kennt. Natürlich muß man bei den Rechnungen berücksichtigen, daß das Gasgemisch vorher trocken war, der Gasrest aber nun feucht ist.

Methode II. Man absorbiert in der Bunte-Bürette das Cl_2 und CO_2 durch genau 45 ccm einer $\frac{1}{5}$ N.-Natronlauge, deren CO_2 -Gehalt man vorher, nach der Winklerschen Methode (Zusatz von Chlorbaryum und Titrieren mit Oxalsäure oder Salzsäure und Phenolphthalein) ermittelt hat. Die Natronlauge wird durch den Becher der Bürette zugegeben, durchgeschüttelt, mit 5–10 ccm reinem 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd nachgespült, wieder geschüttelt, die Bürette in einen 200ccm Meßkolben entleert, mit wenig kohlensäurefreiem Wasser nachgespült, zur Marke aufgefüllt und je 50ccm wie oben auf CO_2 titriert.

Methode III. Zur Kontrolle wurde wie bei II. verfahren, aber statt der Titrierung das CO_2 durch die gasvolumetrische Methode von Lunge und Marchlewski bestimmt.

Mittels dieser Methoden wurden in Gasgemischen von 50–70 Vol.-Proz. Chlor folgende Mengen von CO_2 gefunden:

	Methode I mg	Methode II mg	Methode III mg
1.	—	33,77	32,02
2.	—	34,50	33,05
3.	21,42	—	21,03
4.	24,03	—	23,70

Die Resultate stimmen für praktische Zwecke genügend überein. Wenn man den Apparat von Lunge und Marchlewski besitzt, so ist Methode III insofern die beste, als sie sicher die genaueste ist und am wenigsten dabei zu rechnen ist. Methode II ist eine direkte und auch sehr gut; sie braucht nur eine Bürette, geht schnell und leicht und es ist weniger zu rechnen, aber sie verlangt große Sorgfalt zur Abhaltung von Luft-Kohlensäure. Beim Fehlen eines Kohlensäureapparates nach L. und M. ist sie wohl am meisten zu empfehlen. Methode I ist zwar eine Differenzmethode, aber genügend genau und die einfachste von allen, obwohl man in zwei Büretten arbeiten muß, die man am besten von genau gleicher Größe nimmt, um die Rechnungen zu vereinfachen.

Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die Sulfosalze von Zinn, Antimon und Arsen.

Von A. Kolb.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut von W. Stadel, Techn. Hochschule Darmstadt.)

Das im vorletzten Heft dieser Zeitschrift S. 990 erschienene Referat über eine Arbeit von J. Walker, Journ. of the chem. Soc. 83, 184, veranlaßt mich, eine bereits begonnene, aber noch unvollendete Untersuchung kurz zu erwähnen. J. Walker nimmt nach diesem Referat eine quantitative Trennung von Zinn, Antimon und Arsen vor, indem er die Lösung der Natriumsalze der Arsen-, Antimon- und Zinnsulfosäuren zunächst mit Natriumsuperoxyd oxydiert, hierauf Stannihydroxyd durch Kochen mit Ammoniumchlorid abscheidet und dann das Antimon als Sulfid fällt, um schließlich Arsen allein noch in Lösung zu behalten.

Ich habe nun in gleicher Absicht vor längerer Zeit bereits versucht, die Oxydation der genannten Ammonium- sowie Natriumsulfosalze durch Wasserstoffperoxyd zu bewirken, und zwar mit gutem Erfolg. Fügt man zur erwärmten Lösung von Zinn-, Antimon- oder Arsensulfid in Schwefelammon oder