

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

Schwefelnatrium allmählich Wasserstoffperoxyd, so nimmt die Flüssigkeit zunächst eine tiefgelbe Färbung an, die aber alsbald wieder auf weiteren Zusatz von Peroxyd verschwindet. Die Oxydation ist beendet, wenn diese Gelbfärbung bei erneutem Zusatz von Peroxyd nicht mehr eintritt. Zuweilen beobachtet man auch das Auftreten eines gelblichen Niederschlags, besonders dann, wenn das Peroxyd sehr langsam oder in ungenügender Menge zugegeben wird. Der Niederschlag verschwindet aber sehr bald bei weiterem Erwärmen mit dem Oxydationsmittel. Behandelte man in dieser Weise das Ammonium- oder Natriumsulfoarsenit, so wurde stets eine klare, farblose Lösung erhalten, die das Arsen in Form von Pentoxyd enthielt. Die Lösung des Antimonsulfids in Ammon- oder Natriumsulfid gab indessen meist eine klare, farblose

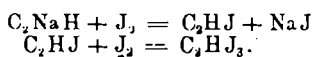
Flüssigkeit, vielfach aber auch eine weißlich getrübe Flüssigkeit, in der selbst bei längerem Kochen mit Ammonsalzen kein wesentlicher Niederschlag entstand. Die Lösung des Ammonium- bez. Natriumsulfoantonnates dagegen schied beim Kochen, insbesondere nach Zusatz von Ammonnitrat, sämtliches Zinn als Hydroxyd aus. Aus Mischungen von Zinn- und Antimonsalz fiel jedoch antimonhaltiges Zinnoxid aus. Andere Beobachtungen lassen weiterhin noch vermuten, daß bei diesen Oxydationen Zwischenprodukte auftreten, die indessen noch nicht isoliert worden sind.

Der nahe Zusammenhang der Arbeit J. Walkers mit meiner Untersuchung ist ersichtlich und läßt diese vorläufige Notiz gerechtfertigt erscheinen, um die Arbeit fortsetzen zu können.

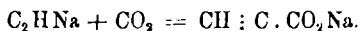
Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 11./24. September 1903.

A. Faworsky berichtet über die Formel der Natriumverbindung des Acetylen. Nachdem Berthelot, der diese Verbindung zuerst dargestellt hatte, ihr die Formel C_2HNa gegeben hatte, glaubte später Forcrand, daß derselben die Formel $C_2Na_2 \cdot C_2H_2$ zukomme, und diese Ansicht wird in der letzten Zeit auch von Moissan geteilt. Der Verf. studierte in Gemeinschaft mit M. Skossarewsky die Einwirkung von Jod auf Mononatriumacetylen; unter den Produkten der Reaktion wurden Natriumjodid und Trijodäthylen aufgefunden, wie es nach der Formel von Berthelot auch zu erwarten war:



Mit gasförmiger Kohlensäure reagiert das Mononatriumacetylen nicht, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen bis 180° ; wird es aber in zugeschmolzenen Röhren mit trockener flüssiger Kohlensäure längere Zeit stehen gelassen, so entsteht Acetylen-carbonsäure in Ausbeute von 75 Proz. Auch diese Reaktion beweist die Richtigkeit der Berthelotschen Formel:



Die Reaktion $2C_2HNa = C_2H_2 \cdot C_2Na_2$ erwies sich als reversibel, da beim Stehen von Natriumcarbid mit flüssigem Acetylen Bildung von Mononatriumacetylen konstatiert werden konnte.

S. Prschibyteck macht in seinem und J. Aparins Namen Mitteilung über die Säure aus Moosbeeren (*Oxycoccus palustris* L.). Scheele hielt die Säure für Citronensäure, Stolle glaubte, es wäre Glyoxylsäure. Verf. findet, daß Scheele Recht hatte und daß keine anderen Säuren in Moosbeeren vorhanden sind.

A. Lumeik berichtet über die Kondensation von Fettaldehyden mit Phenolen in

Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Aus Acetaldehyd und Phenol wurde Diphenyläthan (Schmp. $122,9^\circ$), völlig identisch mit dem Produkt von Fabinyi, dargestellt. Das Dibenzoylderivat schmilzt bei $150,4^\circ$, der Dimethyläther schmilzt bei $59,4^\circ$ und siedet bei $352^\circ - 354^\circ$. Bei der Oxydation des Dimethyläthers mit Chromsäure wurden der Dimethyläther des p-Dioxybenzophenons und Anissäure erhalten. Auch Oenanthaldehyd wurde mit Phenol kondensiert; es entsteht ein Produkt $C_7H_{14}(C_6H_4OH)_2$; Schmp. $101^\circ - 103^\circ$. — In M. Centnerschwers Namen wird über die kritische Temperatur der Lösungen berichtet. Es wurde der Einfluß von schwer flüchtigen Substanzen auf die kritische Temperatur des Lösungsmittels experimentell untersucht. Der Verf. findet, daß diese Körper stark, und zwar proportional der Konzentration, die kritische Temperatur erhöhen. Die Molekularerhöhung ist von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig und desto größer, je höher das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. Die kritische Temperatur ist desto niedriger, je mehr das Rohr gefüllt ist. Derselbe Forscher hat in Gemeinschaft mit Teletoff die Löslichkeit von Anthracen, Anthrachinon und Hydrochinon in Schwefeldioxyd bis zum kritischen Punkte des letzteren und noch weiter studiert. Die Löslichkeitskurve durchstreicht die kritische Kurve in diesen Fällen nicht. — In P. Suboffs Namen wird über die Verbrennungswärme einiger Alkohole der Fettreihe und eines Oxims berichtet. — N. Awerkieff fand, daß Gold sich in Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd, Trioxymethylen, Methyl-, Amyl- oder Äthylalkohol, sowie von Phenol, Chloroform und noch einigen organischen Substanzen auflösen kann. Die Untersuchung wird fortgesetzt. — Eine die Aminooxybuttersäure betreffende Mitteilung ist von P. Melikoff eingegangen.

N. Egoroff hat die Wirkung von N_2O_4 auf Allylessig-, Propylidenessig- und Öl-