



In der Tat konnte beim Erhitzen jenes Bonner Petroleums mit Anilin, Anilinsulfat nachgewiesen werden, womit die Anwesenheit von Schwefelsäureestern in dem zuvor mit Wasser geschüttelten und dann durch ein trocknes Filter filtrierten Petroleum erwiesen ist.

Es war nun in erster Linie wünschenswert, zu wissen, ob diese neutralen Schwefelsäureester regelmäßig im Petroleum vorkommen, und wie groß die Menge derselben im Maximum ist. Wir haben daher gemeinsam die Untersuchung fortgesetzt, und die unter Leitung des einen von uns im Hamburger Staatslaboratorium im Jahre 1897 ausgeführten Versuche haben in allen untersuchten Proben, welche direkt aus den Tanks des Petroleumhafens entnommen waren, die Bildung von Anilinsulfat festgestellt. Die quantitative Bestimmung der in einem Liter Petroleum vorhandenen esterartig gebundenen Schwefelsäure läßt sich indes durch Erhitzen mit Anilin nicht exakt ausführen. Erhitzt man Petroleum mit Anilin im Paraffinbad, so tritt bei ca. 140° Trübung durch Ausscheidung von Anilinsulfat ein; die Zersetzung ist aber auch nach einigen Stunden noch nicht beendet. Erhitzt man höher, etwa auf 150—160°, so wie dies Heusler bei den oben zitierten Versuchen tat, so verharzt ein Teil des Anilinsulfats, welches bekanntlich bei höherer Temperatur in Sulfanilsäure umgewandelt wird. In Hamburg wurde beispielsweise aus einem Liter des gleichen Petroleums unter wechselnden Bedingungen 0,2182 g, bzw. 0,1337 g BaSO₄ erhalten. Es sollen deshalb gelegentlich weitere Bestimmungen, bei welchen anilinfreie Pyridinbasen als Reagens benutzt werden sollen, in Hamburg vorgenommen werden.

Schon jetzt läßt sich aber übersehen, daß nicht alle Petroleumsorten so viel Schwefelsäure enthalten, wie die erwähnte Probe. Der Vergleich einer schwefelsäurearmen besseren Petroleumsorte mit dem gewöhnlichen Petroleum hat den einen von uns (Heusler) zu der Ansicht geführt, daß die Schwefelsäureester ein schnelles Verkohlen des Dochts bedingen. Denn die genannte Petroleumsorte verkohlte den Docht sehr viel weniger als die gewöhnliche Handelsware. Die Erdölindustrie wird also den neutralen Schwefelsäureestern einige Aufmerksamkeit widmen dürfen, zumal ihre Entfernung leicht möglich ist für den Fall, daß ihre Bildung bei der Reinigung nicht von vornherein vermieden werden kann.

Dillenburg und Hamburg, im Januar 1904.

Beiträge zur chemisch-technischen Analyse.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 8./1. 1904.)

(Schluß.)

V. Ursubstanzen für Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung (Chamäleon).

A. Metallisches Eisen.

Metallisches Eisen wird ja noch heute sehr viel, namentlich in Form des aus dem reinsten Eisen des Handels hergestellten dünnsten Drahtes (Blumendraht) zur Titerstellung von Chamäleon verwendet, wobei man früher seinen Wirkungswert unbedenklich gleich dem von 99,6—99,8% wirklich reinem Eisen annehmen zu dürfen glaubte. Schon dies involviert eine bedenkliche, für genaue Analysen entschieden unzulässige Fehlergrenze (0,2%), aber die Fehler können leider noch viel größer werden. Treadwell hat nachgewiesen, daß manche Sorten von Draht einen Wirkungswert von über 100% Fe haben, was ich vollkommen bestätigen muß. Treadwell selbst (Quant. Anal. 2. Aufl. S. 68 ff.) geht deshalb von elektrolytisch gefälltem Eisen aus, das er bei Anwendung der von ihm vorgeschriebenen Maßregeln für chemisch reines Eisen ansehen zu können glaubt. Ganz sicher kann man über diesen Punkt von vornherein nicht sein; man kann wohl nach Treadwells Verfahren alle metallischen und die meisten anderen Verunreinigungen beseitigen, aber es ist doch nicht vollkommen sicher, ob ein solches Eisen ganz frei von okkludiertem Wasserstoff, von Kohlenstoff usw. ist, was ja von manchen bestritten wird. Jedenfalls ist diese Methode keineswegs allgemein brauchbar. Das reduzierte Eisen muß stets direkt an der Elektrode selbst haftend aufgelöst werden und kann unmöglich käuflich bezogen werden; man muß also die Reinigung der zu verwendenden Materialien selbst vornehmen, den Apparat mit seinen Platinelektroden anschaffen und die Elektrolyse selbst ausführen. Das wird aber vielen Technikern zu unständig, kostspielig und langwierig sein. Allerdings braucht man ja die Operation nicht häufig auszuführen; man braucht nur, wie es auch Treadwell empfiehlt, irgend eine Chamäleonlösung mit elektrolytischem Eisen genau einzustellen (wozu ich mindestens drei besser noch mehr Versuche für nötig halte), und kann dann beliebigen Blumendraht, von dem man einen größeren Vorrat besitzt, wieder der nun genau bekannten Chamäleonlösung untersuchen, wodurch man den Wirkungswert des Blumendrahtes, ausgedrückt als reines Fe, erfährt und nun neue Chamäleonlösungen

damit einstellen kann, solange der Vorrat reicht. Aber als Ausgangspunkt des Ganzen kann man doch eben die erstmalige Herstellung von elektrolytischem Eisen nicht entbehren, denn kein Analytiker darf doch etwa die von einem anderen vorgenommene Einstellung eines Blumendrahtes auf Treu und Glauben annehmen. Es ist aber zwecklos, diese Umständlichkeiten auf sich zu nehmen, da wir sehen werden, daß elektrolytisches Eisen eben nicht als identisch mit reinem Eisen genommen werden kann.

Um über diese Frage ins Klare zu kommen, verschaffte ich mir durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Professors Treadwell eine gewisse Menge von Blumendraht, den er selbst mit elektrolytischem Eisen verglichen, und dessen Wirkungswert gegenüber Chamäleonlösung er auf das letztere, als reines Eisen genommen, zurückgeführt hatte. Hierbei muß man aber gleich von vornherein unterscheiden, ob das letztere in mehr oder weniger verdünnter Lösung geschieht. Nach Angabe von Herrn Professor Treadwell ist nämlich der Wirkungswert seines Blumendrahtes, wenn man ihn in einem großen Ventilkolben durch eine Mischung von 500 ccm Wasser mit 50 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade zur Auflösung bringt, natürlich mit Anwendung aller Kautelen, wie sie in seinem Buche angeführt sind, = 100,5% reinem Eisen, dagegen nur = 100,2% reinem Eisen, wenn man die Lösung in einem kleineren Kolben in nur 50 ccm Wasser + 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt. Vermutlich bleiben im ersten Falle reduzierende Substanzen in der größeren Flüssigkeitsmenge gelöst, die im zweiten Falle nicht zur Wirkung kommen. Die allerwenigsten Chemiker haben gewiß bisher geglaubt, daß der Unterschied in der Verdünnung einen so gewaltigen Unterschied im Wirkungswerte verursachen könne; um so weniger, als bei jenen Zahlen schon die zur Färbung der Flüssigkeit verwendete Menge Chamäleon berücksichtigt und in Abzug gebracht ist; aber es ist wirklich so, wie wir weiter unten sehen werden.

Bei allen folgenden Versuchen wurden statt der Bunsenventile zum Verschuß der Kolben das von Contat (Chem.-Ztg. 1898, 298) angegebene, von Göckel (Diese Z. 1899, 620) etwas verbesserte Glasventil verwendet, das beim Nachlassen des Kochens etwas Natriumbicarbonatlösung in den Kolben eintreten läßt und dabei dessen Schütteln ebenso leicht wie beim Verschlusse mittels des Bunsen-Ventils gestattet, ohne daß Überdruck von außen entstehen kann. (Ich kann den Contat-Göckelschen Aufsatz nach

längerer Erfahrung allerbestens empfehlen.) Es ist kaum nötig zu sagen, daß mit genau kalibrierten Büretten usw. gearbeitet wurde; die Temperatur des Raumes schwankte nur zwischen 16 und 17°.

Zunächst wurde nun eine schon längere Zeit bereitete ca. $\frac{1}{10}$ n-Chamäleonlösung mit dem von Herrn Treadwell erhaltenen Eisendraht genau nach dessen Angaben untersucht, also in einem ca. 150 ccm fassenden, schräg gestellten Ventilkolben, beschickt mit 55 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10), in den erst nach Verdrängung aller Luft durch Kohlensäure der vorher gereinigte und gewogene Eisendraht eingegeben wurde. Die Titration wurde als beendet angesehen, sobald die erste Rosafärbung eine halbe Minute bestehen blieb. Zur Hervorbringung der Färbung war weniger als 0,01 ccm Chamäleon erforderlich, so daß dies nicht berücksichtigt zu werden brauchte. Je 0,1680 g von Treadwells Blumendraht (= 100,2% Fe, also = 0,1683 g Fe) brauchte in vier Versuchen: 29,90 — 29,86 — 29,90 — 29,89 ccm Chamäleon. Danach zeigt das letztere pro ccm 0,005632 g Elektrolyt-Fe an mit einer Fehlergrenze von etwas weniger als $\pm \frac{1}{1000}$.

Mit demselben Chamäleon wurde nun unser eigener Vorrat von Blumendraht untersucht, und zwar unter verschiedenen Bedingungen. Wir fanden es zunächst nicht nur bequemer, sondern auch bedeutend sicherer, statt der mit dem Kippschen Apparate eingeleiteten, leicht etwas lufthaltigen Kohlensäure vor Einbringung des Eisens etwas reines Natriumbicarbonat in den Kolben zu geben. Wir arbeiteten dann bei verschiedenen Bedingungen der Verdünnung und Erhitzung wie folgt. Die angewendete Menge Eisen betrug stets ca. 0,1600—0,1700 g, der Verbrauch an Chamäleon 28—31 ccm.

A. Im kleinen Kolben, auf dem Wasserbade, schief gestellt, mit 50 ccm Wasser + 5 Schwefelsäure. In fünf Versuchen zeigt sich der Wirkungswert des Drahtes = 100,66 — 100,83, im Mittel 100,75%.

B. Im großen Kolben, auf dem Wasserbade, schief gestellt, mit 500 ccm Wasser + 50 Schwefelsäure, Wirkungswert in vier Versuchen = 100,43 — 100,85, im Mittel 100,71%. Hier mußten jedesmal 0,02 ccm des Chamäleons als zur Färbung verbraucht abgezogen werden.

Im Gegensatz zu Treadwells Versuchen kam hier im kleinen und großen Kolben fast das gleiche Resultat heraus, aber mit ganz unzulässig großen Abweichungen der Einzelversuche vom Mittel.

C. Im kleinen Kolben, aufrecht gestellt, aber unter wirklichem Kochen auf dem Aluminiumblech. Vier Einzelversuche, Werte 100,27 — 100,30, Mittel 100,29 %.

D. Ebenso, nur Kolben schief gestellt, Wert = 100,28 %.

Hieraus geht hervor, daß es zur Erzielung konstanter Resultate unerlässlich ist, die Flüssigkeit während der Auflösung des Eisens zu kochen, wobei jedenfalls Kohlenwasserstoffe oder andere reduzierende Substanzen ausgetrieben oder zerstört werden. Ob dabei der Kolben aufrecht oder schief steht, bleibt sich gleich (wie auch andere Versuche zeigten); wenn etwas Flüssigkeit an den Kautschukpfropfen spritzte, so trat augenscheinlich doch keine Verunreinigung dadurch ein.

Die nach C und D, also mit kleineren Flüssigkeitsmengen, erhaltenen Werte sind unbedingt der Wahrheit viel näher, als die nach A und B, wo ganz unwahrscheinlich hohe und dabei sehr ungleiche Werte angezeigt wurden, mit Abweichungen von fast 0,5 % voneinander, während die Abweichungen bei C und D nicht über 0,03 % betragen. Auch ist es von vornherein sicher, daß die fremden reduzierenden Stoffe beim Kochen und in konzentrierter Lösung leichter als bei der anderen Arbeitsart zerstört werden. Wir müssen also den Wirkungswert unseres Blumendrahtes, zurückgeführt auf Treadwells elektrolytisches Eisen als Einheit = 100,29 %, annehmen.

Da inzwischen die vorhandene Chamäleonlösung größtenteils verbraucht worden war, wurde nun unser Blumendraht dazu benutzt, um eine (schon ca. 14 Tage vorher hergestellte) Chamäleonlösung einzustellen. Nach den oben angeführten Ergebnissen wurde hier gleich von vornherein in der Siedehitze gearbeitet, aber zur endgültigen Entscheidung über die zu wählende Verdünnung doch mit verschiedenen Flüssigkeitsmengen (immer für 0,16—0,17 g Eisen).

E. Im kleinen Kolben mit 50 ccm Wasser + 5 Schwefelsäure kam für 1 ccm des Chamäleons in drei Versuchen ein Wirkungswert von 0,005496—0,005490—0,005500 g Fe (bezogen auf Elektrolyteisen) heraus, im Mittel also 0,005495, mit einer Unsicherheit von $\pm \frac{1}{1000}$. Ein Abzug für die zur Färbung nötige Menge des Chamäleons fand hier nicht statt (siehe oben).

F. Im großen Kolben mit 500 ccm Wasser + 50 Schwefelsäure erhielt man die Werte 0,005474 — 0,005476 — 0,005470 — 0,005483, im Mittel also 0,005476 g Elektrolyteisen, mit einer Unsicherheit von etwas mehr als $\frac{1}{1000}$.

Die nach jedem der beiden Verfahren erhaltenen Werte stimmen untereinander bis auf einen für diese Klasse von Titrierungen genügenden Grad von Genauigkeit überein, aber die Werte nach E und F weichen doch um einen ganz unzulässigen Betrag voneinander ab, nämlich um 0,000019, d. h. beinahe 0,4 % des Wirkungswertes. Wir müssen uns demnach für eines von beiden Verfahren entscheiden und werden nicht anstehen, nach Maßgabe der früheren Erwägungen uns für das Verfahren E, also Kochen mit geringer Flüssigkeitsmenge, zu entscheiden, wonach die Chamäleonlösung pro Kubikzentimeter 0,005495 g Elektrolyteisen anzeigt.

Es läßt sich nicht leugnen, daß alles dies noch kein ganz zufriedenstellendes Bild ergibt, in erster Linie wegen des Zweifels, ob das Elektrolyteisen wirklich = 100,00 % Fe anzunehmen ist. Ich suchte daher der Sache noch auf anderem Wege beizukommen.

So weit meine Arbeiten bis dahin gediehen waren, mußte ich annehmen, daß weder eine möglichst gereinigte Oxalsäure, noch Kaliumtetroxalat als Substanzen von so vollkommen sicherer Zusammensetzung erhalten werden können, daß man sie einfach als „Ursubstanzen“ abwägen könnte. Das Sörensensche Natriumoxalat war damals noch nicht allgemeiner bekannt und verwendet; und ich hatte es überhaupt noch nicht in Händen gehabt, noch viel weniger damals schon untersucht, wie ich es oben unter III. C beschrieben habe. Nachdem ich dies getan und mich davon überzeugt hatte, daß diese Substanz wirklich von genügender Reinheit und Wasserfreiheit zu erlangen ist, habe ich es auch für die Einstellung von Chamäleon mit herangezogen, wie wir unten sehen werden. Vor dem Berliner Kongreß aber mußte ich einen anderen Weg einschlagen.

Für die absolute Reindarstellung des Kaliumtetroxalats war es nicht leicht, am allerwenigsten durch Gewichtsanalyse, zu einer wirklichen Sicherheit bis auf $\pm \frac{1}{1000}$ zu kommen. Wohl aber können wir dies bei Oxalsäure erreichen, wenn wir uns durch Verbrennung überzeugt haben, daß sie absolut aschenfrei ist (was man leicht, eventuell nach Cl. Winkler durch Umkristallisieren aus salzsaurer Lösung, erzielen kann), und wenn wir nun eine Lösung davon herstellen, deren Titer wir auf der einzigen durchaus sicheren Grundlage, die wir bei diesen Untersuchungen bisher gefunden haben, feststellen, nämlich auf der von reiner, bei ca. 300 ° getrockneter Soda. Mit Hilfe dieser können wir eine Salzsäure, mit dieser wieder eine Natronlauge einstellen, und mit der letzteren

endlich können wir den Titer unserer Oxalsäure einstellen. Bei peinlicher Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Kalibrierung, Abflußzeit, Temperaturen usw. und bei guter Übung wird der Titer der Oxalsäure auf $\pm 1/2000$ seines Wertes festgestellt werden können, aber auch wenn wir den doppelten Fehler, also $\pm 1/1000$, annehmen, so kommen wir schon ebenso weit als im besten Falle mit Eisen, und haben diesem gegenüber den unschätzbaren Vorteil, auf einer ganz sicheren Grundlage aufgebaut zu haben.

Zu den betreffenden Versuchen wurde dieselbe $1/5$ n-Salzsäure und $1/5$ n-Natronlauge wie bei den früher beschriebenen verwendet. Der größeren Sicherheit wegen wurde, da inzwischen einige Monate verstrichen waren, eine neue Einstellung, von der Soda ausgehend, vorgenommen, die zu Ergebnissen führte, welche mit den früheren praktisch identisch waren (Abweichungen unter $1/2000$). Der Koeffizient der $1/5$ n-Natronlauge war demnach = 1,0198.

Die Oxalsäurelösung wurde annähernd $1/5$ -normal aus Kahlbaumscher „chemisch reiner“ Oxalsäure gemacht, die sich als vollkommen aschenfrei erwies. Sie wurde mit Phenolphthalein und Natronlauge kochend titriert. Hierzu dienten Berliner Porzellanschalen, bedeckt mit großen, zentral durchbohrten Uhrgläsern. Die Abmessung der Oxalsäurelösung erfolgt für alle Versuche mittels einer bei 17° 49,98 ccm haltenden Pipette. Von der Natronlauge wurde annähernd die richtige Menge zugesetzt, etwa $3/4$ Stunden gekocht und vorsichtig etwas mehr Lauge zugesetzt, bis die Färbung im Kochen zehn Minuten stehen blieb; dann wurde mit wenigen Hundertstel ccm Salzsäure die Färbung wieder weggenommen. Auf diesem Wege konnten gut stimmende Zahlen erhalten werden, nämlich pro 49,98 ccm der Oxalsäurelösung ein Verbrauch von 47,35—47,37—47,35 ccm (nach Abzug der Salzsäure zum Entfärben), umgerechnet auf wirkliche $1/5$ n-NaOH, wovon jeder ccm = 0,012606 g krist. Oxalsäure sein muß, also im ganzen = 0,5969 g Oxalsäure, oder 0,011914 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ pro ccm der Oxalsäurelösung.

Von dieser Lösung wurden nun wieder einzelne Pipettenfüllungen zu 49,98 ccm = 0,5969 g Oxalsäure entnommen, mit je 20 ccm verdünnter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser von 70° versetzt und mit der oben erwähnten Chamäleonlösung auf schwach rosa titriert. Verbraucht wurden 96,29—96,34—96,36 ccm. Rechnen wir nun auf je 126,06 Oxalsäure 55,9 Eisen, so entspricht

jedes ccm des Chamäleons 0,0054826 g Fe, mit einem Fehler von $\pm 1/2000$.

Wir hatten nun früher gefunden, daß das Chamäleon bei Verfahren E (im kleinen Kolben) pro ccm 0,005495, bei Verfahren F (im großen Kolben) 0,005476 g Elektrolyteisen anzeigte. Der auf die Serie: Soda \rightarrow Salzsäure \rightarrow Natronlauge \rightarrow Oxalsäure gegründete Wert 0,005483 steht zwischen den Werten E und F, ist aber jedenfalls der zuverlässigste von allen. Rechnen wir nun den scheinbaren (also den eigentlichen Wirkungs-) Wert unseres Blumendrahtes aus, der gegenüber Elektrolyteisen = 100,29% gefunden worden war, so finden wir ihn, falls wir im großen Kolben arbeiten wollen

$$= \frac{5483 \times 100,29}{5476} = 100,44; \text{ falls wir (was}$$

vorzuziehen) im kleinen Kolben arbeiten

$$= \frac{5483 \times 100,29}{5495} = 100,06 \% \text{ von wirk-$$

lichem (nicht elektrolytischem) Eisen. Wir werden also in Zukunft, statt wieder die Serie von Soda ausgehend durchmachen zu müssen, das Chamäleon immer wieder auch mit unserem Blumendraht einstellen können, indem wir dessen Wirkungswert wie soeben ermittelt ansetzen. Dies wird, solange unser Vorrat an Draht reicht, der bequemste Weg zur Titerstellung sein.

Eine auf unanfechtbarer Grundlage beruhende Titerstellung des Chamäleons wird also nicht durch elektolytisches Eisen, wohl aber, und dazu in allgemein zugänglicher Weise, durch Ausgehen von Soda über Salzsäure, Natron (oder Baryt) und Oxalsäure erreicht.

B. Oxalsäure, Oxalate.

Es sollte nun noch weiter untersucht werden, wie sich verschiedene Methoden zur Titerstellung des Chamäleons zueinander verhielten. Es wurde also eine neue Chamäleonlösung am 6. Mai angestellt und nach zehn Tagen ihr Titer zum ersten Male bestimmt, weil nach Treadwell alsdann Beständigkeit desselben eingetreten sein soll. Unbedingt ist diese dann noch nicht, wie wir sehen werden.

a) Am 16. Mai wurde die Lösung mit demselben Blumendraht untersucht, der soeben erwähnt worden ist, und dessen Wirkungswert gegenüber Treadwellschem Elektrolyteisen = 100,22%, gegen Oxalsäure (ihrerseits auf Soda gestellt) aber nur 100,06% gefunden worden war, welch letzteren Wert wir für richtiger ansehen müssen. Die Auflösung geschah wieder in dem kleinen Kolben, wie oben, also für ca. 0,5 g Eisen mit

nur 55 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) unter Kochen über kleiner Flamme. Drei Versuche ergaben als Wirkungswert für 1 ccm des Chamäleons: 0,02799—0,02801—0,02800, also im Mittel genau = 0,02800 wirklichem Eisen. Bezogen auf das Atomgewicht des Eisens 55,88 ergibt dies einen Wirkungswert von 0,004008 Sauerstoff, unter Annahme des Blumendrahtes = 100,06 %.

b) Im Juli wurde die Titerstellung genau in derselben Weise wiederholt, sie ergab jetzt doch schon eine kleine, aber merkliche Verminderung des Wirkungswertes, nämlich 1 ccm Chamäleon in zwei absolut übereinstimmenden Versuchen einen Wert von 0,02795 g Eisen, für Blumendraht = 100,06 %. Nehmen wir für Blumendraht den Wert 100,29, wie er durch Beziehung auf Elektrolyteisen herauskommt, so ist 1 ccm Chamäleon = 0,004010 Sauerstoff.

c) Sofort darauf wurde das Chamäleon mit einer früher gegen Soda → Salzsäure → Baryt als 99,50 % haltende festgestellten „reinen“ Oxalsäure titriert. Die Versuche ergaben für 1 ccm 0,004000—0,004003—0,004000 g Sauerstoff, im Mittel also 0,004001 g Sauerstoff.

d) Versuche mit Kaliumtetroxalat. Wird nach Jul. Wagner hergestelltes Tetroxalat gemäß der Analyse Soda → Salzsäure → Baryt → Oxalat = 99,54 % angenommen, so zeigt 1 ccm Chamäleon damit: 0,003998—0,004000—0,004002, im Mittel 0,004000 g Sauerstoff. Hätten wir es dagegen = 100 % angenommen, so würden wir auf 0,004018 kommen, d. i. um 0,42 % zu viel, entsprechend überflüssigem Wasser im Tetroxalat.

e) Ebenso wenig genügt nach Kühling hergestelltes Tetroxalat, das 10 Tage zwischen Fließpapier gelegen hatte. Eine andere Chamäleonlösung, die mittels einer auf Soda — Salzsäure — Baryt gestellten Oxalsäure einen Wirkungswert von 0,0008122 g O pro ccm gezeigt hatte (mit einem Fehler von höchstens $\frac{1}{2000}$), zeigte mit Kühlingschem Tetroxalat: 0,0008149—0,0008159—0,0008156, im Mittel 0,0008155 g Wirkungswert, also um 0,40 % zu viel, was natürlich einem gleichen Wassergehalt des Oxalats entspricht.

f) Gute Resultate dagegen ergab das von Kahlbaum bezogene Natriumoxalat nach Sörensen. Dieselbe Chamäleonlösung wie in e) zeigte damit einen Wirkungswert von 0,00081253—0,00081253—0,0008254, im Mittel 0,00081253, oder nur um 0,04 % mehr als der wirkliche Wert von 0,0008122.

C. Wasserstoffsuperoxyd.

Eine längere Versuchsreihe wurde mittels der Wasserstoffsuperoxyd-Methode im Gas-

volumeter angestellt. Diese Versuche sollten gleichzeitig dazu dienen, den Einfluß der Dauer des Schüttelns und den eines Überschusses im Wasserstoffsuperoxyd zu ermitteln, da es sich beim Unterricht der Praktikanten gezeigt hatte, daß zur Erzielung durchaus einwandfreier Resultate in den Händen der weniger Geübten diese Bedingungen genau festgelegt werden müßten. Das dazu verwendete Gasvolumeter war von Dr. H. Göckel in Berlin bezogen und von diesem justiert worden; die Hähne waren mit der von diesem beschriebenen Quecksilberdichtung versehen, die sich als vollkommen zuverlässig erwies. Vor und nach dem Versuche wurde das Entwicklungsfläschchen des Nitrometers bis zum Stopfen in Wasser von Zimmertemperatur eingestellt, welches Verfahren ich schon früher für genauere Versuche empfohlen und immer angewendet habe.

Um den Einfluß eines Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd zunächst auszuschalten, wurde in den folgenden Versuchen auf je eine Pipettenfüllung von 19,99 ccm Chamäleon nur die eben genügende Menge, nämlich 7 ccm des Wasserstoffsuperoxyds, und dazu 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5 Wasser) angewendet. Es stellte sich nach Ausführung von ca. 60 Versuchen heraus, erstens, daß man das Schütteln drei Minuten lang fortsetzen muß, um die Reaktion zu beendigen und den mechanisch zurückgehaltenen Sauerstoff so gut wie vollständig auszutreiben; zweitens, daß beim ruhigen Stehenbleiben eine weitere Sauerstoffentwicklung nicht mehr merklich ist (wie auch begreiflich, da die Lösung klar und sauer ist), und daß man also nach dem Schütteln in Ruhe den Temperatenausgleich und die Einstellung behufs mechanischer Reduktion des Gasvolumens auf 0° und 760 mm vornehmen kann.

Durch eine Reihe von weiteren Versuchen wurde drittens festgestellt, daß auch bei Anwendung der doppelten Menge Wasserstoffsuperoxyd, nämlich 14 ccm, genau dieselben Zahlen herauskommen, daß also ein Überschub von Wasserstoffsuperoxyd ganz unschädlich ist.

Hiernach wurde nun verfahren, und zwar wurde für jeden Versuch eine Pipettenfüllung von 19,99 ccm Chamäleon verwendet. Da dessen Wirkungswert = 0,004000 g Sauerstoff pro ccm festgestellt worden war, so mußte, für ein Litergewicht des Sauerstoffs = 1,42900, jedes ccm Chamäleon mit Wasserstoffsuperoxyd

$$\text{in saurer Lösung } \frac{2 \times 0,004000}{0,001429} = 5,5984 \text{ ccm}$$

Sauerstoff entwickeln, also auf 19,99 ccm Chamäleon 111,91 ccm Sauerstoff frei werden.

In Wirklichkeit wurde gefunden: 111,80—111,80—111,80—111,85, Mittel 111,81; demnach 1 ccm Chamäleon = $\frac{111,81 \times 0,001429}{2 \times 19,99}$
= 0,0039964 g Sauerstoff.

D. Vergleichung.

Stellen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so weit sie mit derselben Chamäleonlösung um dieselbe Zeit (im Juli 1903) erhalten worden sind, und setzen wir gleichzeitig den nach der maßgebendsten Methode (unter c) erhaltenen Wirkungswert = 100, so erhalten wir die folgenden Zahlen:

b) Soda — Salzsäure — Baryt — Oxalsäure — Chamäleon—Eisen . .	0,0040005	99,99
c) Soda — Salzsäure — Baryt—Oxalsäure . .	0,004001	100,00
d) Natriumoxalat nach Sörensen	—	100,04
e) 1. Kaliumtetroxalat nach Analyse Soda —Salzsäure—Baryt	0,004000	99,98
2. do., lufttrocken, nach Wagner . .	0,004018	100,42
3. do., lufttrocken, nach Kühling . .	—	100,40
f) Wasserstoffsperoxyd	0,0039964	99,89

Hiernach zeigt sich so gut wie vollkommene Übereinstimmung, d. h. innerhalb der denkbaren Genauigkeit, zwischen den Methoden b (Basis Soda, über Oxalsäure und Blumendraht), c (Basis Soda, über Oxalsäure direkt), d (Natriumoxalat nach Sörensen) und e 1 (Basis Soda, über Tetroxalat). Genügende Übereinstimmung damit, nämlich auf 0,11%, zeigt auch das Wasserstoffsperoxyd, dagegen keineswegs das nach Wagner (e2) oder Kühling (e3) dargestellte Kaliumtetroxalat, wenn als rein ange-

nommen, nämlich um 0,40, und 0,42 zu hohe Resultate. Methode b ist insofern bequemer als c, als man den gut aufbewahrten Eisendraht für unveränderlich ansehen und nach gutem Abputzen vor der Analyse sofort anwenden kann, was bei der Oxalsäure doch nicht der Fall ist, die vielmehr nach einiger Zeit immer wieder auf der Basis von Soda → Salzsäure → Baryt untersucht werden muß.

Das Kaliumtetroxalat ist nur dann brauchbar, wenn man davon absieht, es von vornherein als nach der Formel zusammengesetzt anzusehen, wenn man vielmehr seinen Wirkungswert zuvor auf acidimetrischem Wege, also ausgehend von reiner Soda, bestimmt; es hat aber dann nicht den geringsten Vorzug vor der auf gleichem Wege zu untersuchenden Oxalsäure, und es liegt daher überhaupt gar kein Grund vor, sich seiner als Ursubstanz zu bedienen. Als solche kann man vielmehr nur empfehlen: 1) Oxalsäure, durch Soda → Salzsäure → Baryt auf ihren wirklichen Wert untersucht; 2) Blumendraht, gegen ebensolche Oxalsäure eingestellt; 3) Natriumoxalat nach Sörensen; 4) Wasserstoffsperoxyd nach der Nitrometermethode.

Zürich, Dezember 1903.

Nachtrag zu S. 202. (Nitrophenole als Indikatoren.) Der weitaus größte Teil des betreffenden Abschnittes war dem Internationalen Kongresse in Berlin schon Anfang Juni 1903 gedruckt vorgelegt worden, namentlich alles das Paranitrophenol Betreffende. Ganz unabhängig davon und ohne gegenseitige Kenntnis unserer Arbeiten haben A. Goldberg und K. Naumann über das Paranitrophenol als Indikator gearbeitet und darüber in dieser Zeitschrift, Nummer vom 7./7. 1903, S. 644 ff., berichtet. Es gereicht mir zum großen Vergnügen, daß ihre Arbeit durchweg dasselbe Resultat wie die meinige gehabt hat.

Sitzungsberichte.

Chemische Gesellschaft Rom.

✓ Sitzung, 27./12. 1903. Vorsitz Prof. Paternò. E. Spelta berichtet über die Wirkung des Sulfurylchlorids auf Metalloxyde. Bleidioxyd und gelbes Quecksilberoxyd reagieren in zugeschmolzenen Röhren unter Bildung der entsprechenden Sulfate und Chloride.

Quartaroli schlägt ein neues Verfahren zur Erkennung von natürlicher und künstlicher Butter vor, welches im wesentlichen in einer kryoskopischen Bestimmung besteht. 30g Butter werden in einer Porzellanschale geschmolzen und filtriert, 5—6 cm solcher Flüssigkeit werden mit ungefähr der zehnfachen Menge Essigsäure versetzt. Man verschließt luftdicht, läßt über Nacht stehen und filtriert. Der Schmelzpunkt der gesättigten Essigsäurelösung wird kryoskopisch bestimmt. Während natürliche Butter

eine Erniedrigung von 0,54—0,58° liefert, erniedrigt die Margarine den Schmelzpunkt nur um 0,10—0,20°.

N. Zarugi berichtet über eine neue Methode zur Kalibestimmung, welche gute Resultate auch bei Kunstdüngeranalysen liefern soll. Es ist bekannt, daß, wenn man auf Kaliumsulfatlösung eine konzentrierte Natriumpersulfatlösung wirken läßt, eine doppelte Umsetzung stattfindet unter quantitativer Bildung von krist. Kaliumpersulfat. Die Methode wird praktisch ausgeführt, indem man mit gesättigter Natriumpersulfatlösung fällt, dann, nachdem sich die krist. Kruste von Kaliumpersulfat gebildet hat, die überstehende Flüssigkeit dekantiert und die überschüssige Persulfatmenge zurücktitriert, was mit Phenolphthalein geschieht.

Bolis.