

Ätzen, alle diese Operationen, von deren bequemer und sicherer Ausführung die Anwendungsfähigkeit der Farbstoffe in hohem Maße abzuhängen pflegt, gehören schon mehr in das Gebiet der Färberei- und Druckertechnik, und darauf näher einzugehen würde zu weit führen. Ähnliches gilt auch von einem anderen sehr wichtigen Gebiete, nämlich vom

#### Anilinschwarz,

dessen Erzeugung erst auf der Faser erfolgt und daher gleichfalls mehr in die Sphäre des Färbers und Druckers als in die des Farbenchemikers fällt. Doch sei hier kurz bemerkt, daß auch auf diesem Felde die Farbstofftechnik am weiteren Fortschritt mitgewirkt hat durch ihr Bestreben, die Echtheit der zu erzeugenden Schwarzfärbungen zu erhöhen, indem sie das Anilin durch die allerdings nicht unwesentlich teureren, aber angeblich auch dreifach farbstärkeren Derivate des Diphenylamins, vor allem durch das p-Amidodiphenylamin, die sog. Schwarzbase, ersetzte, das ohne die Faser zu schwächen ein unvergrünliches Schwarz zu liefern vermag. Die Erzeugung des Anilinschwarz auf Wolle, die aber aus den schon oben bei den Schwefelfarbstoffen genannten Gründen von erheblich geringerer Bedeutung ist als das Schwarz auf Baumwolle, hat man vor allem in der Weise zu verbessern sich bemüht, daß man, zunächst durch Vorbehandlung der Wolle mit Säuren (verd. Schwefelsäure) und alsdann durch nachfolgende Oxydation gleichzeitig mit der Schwarzbildung, die alkalischen und reduzierenden Eigenschaften der Wolle zu bekämpfen trachtete.

Dresden, Oktober 1904.

Labor. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik  
der Technischen Hochschule.

## Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat.

Mitteilung aus dem chemischen Institut von W. Staezel  
Technische Hochschule, Darmstadt.

A. KOLB und E. DAVIDSON.

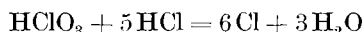
(Eingeg. 7./11. 1904.)

Chlorsäure und Chlorate werden bekanntlich durch Salzsäure in der Wärme unter Entwicklung von Chlor rasch zersetzt. Diese Reaktion wurde von Bunsen zur quantitativen Bestimmung der Chlorate benutzt, indem er das entwickelte Chlor auf Kaliumjodidlösung einwirken ließ und nun das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure bestimmte. Ein ähnliches Verfahren ist von

de Koninck und Nihoul<sup>1)</sup> angegeben worden.

Bei gewöhnlicher Temperatur und in verdünnten Lösungen dagegen geht die Entwicklung von Chlor wesentlich langsamer vor sich oder bleibt bei genügender Verdünnung ganz aus.

Wir suchten nun die Bedingungen festzustellen, die zur Erreichung eines Endzustandes für die Reaktion zwischen Chlorat und Salzsäure im Sinne der Gleichung:



bei gewöhnlicher Temperatur am günstigsten sind, so daß auf diesem Wege eine quantitative Bestimmung der Chlorate unter Umgehung der immerhin lästigen Destillation ermöglicht würde. Versuche in dieser Richtung sind von Ditz und Knöpfelmacher<sup>2)</sup> bereits angestellt worden und haben ergeben, daß die fragliche Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur zwar in Gegenwart eines sehr großen Überschusses von konz. Salzsäure ein Ende erreicht, aber bei schwankenden Resultaten ist die ausgeschiedene Menge von freiem Jod größer als dem angewendeten Chlorat entspricht. Die genannten Autoren lassen deshalb das Chlorat-Salzsäuregemisch zunächst auf Kaliumbromid einwirken und geben erst nach beendeter Reaktion Kaliumjodid zu, um dann mit Thiosulfat zu titrieren. Wir haben indessen einerseits die Reaktion zwischen Salzsäure und Kaliumchlorat in Gegenwart von Kaliumjodid und anderen Jodiden näher geprüft, sowie andererseits untersucht, ob gewisse Sauerstoffüberträger die Reaktion beeinflussen.

Zu diesen Versuchen diente eine  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumchloratlösung und eine Salzsäure vom spez. Gew. 1,12. Die Reaktion ging in einer Meßflasche von 500 ccm Inhalt vor sich, in der auch nach Verdünnung auf 300 ccm das freie Jod bestimmt wurde, indem die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat entfärbt und dann sofort mit  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung auf den Farbeintritt titriert worden ist.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Anwesenheit verschiedener Mengen Salzsäure die Titration des Jods mit Thiosulfat unter den angegebenen Bedingungen in keiner Weise beeinflußt, und daß weiterhin aus einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser durch 20 bzw. 50 ccm Salzsäure nach 10 Minuten zwar freies Jod abgeschieden wird, das aber bei den folgenden Versuchen, weil es nur 0,03 bzw. 0,04 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung entsprach, vernachlässigt werden konnte. In verdünnteren

<sup>1)</sup> D. Z. 1890, 477.

<sup>2)</sup> D. Z. 1899, 1195, 1217.

HCl	0,2 g KJ						0,5 g KJ						1,0 g KJ						2 g KJ		5 g KJ	10 g KJ
	5'	10'	20'	30'	60'	5'	10'	20'	30'	60'	5'	10'	20'	30'	60'	5'	5'	5'				
5 ccm	0,4	3,3	6,3	7,0	11,7	4,4	4,0	6,4	9,5	17,0	5,2	4,7	8,0	12,6	19,3	6,3	17,4	42,5				
10 "	1,46	—	—	—	—	23,8	—	—	—	—	24,3	—	—	—	—	43,6	61,0	93,7				
20 "	20,7	88,0	95,6	102,5	102,7	85,0	91,9	99,9	102,7	103,7	85,0	92,8	100,2	103,3	104,0	91,6	102,5	102,5				
30 "	79,1	—	—	—	—	100,6	—	—	—	—	102,8	—	—	—	—	103,5	103,9	—				
40 "	94,4	103,7	103,5	104,1	103,7	104,0	104,3	104,2	104,3	103,7	103,6	103,7	104,3	104,0	104,7	104,0	104,6	—				
50 "	103,9	103,7	104,0	103,8	104,2	104,0	103,6	103,8	104,3	103,9	103,9	104,4	104,9	105,0	104,9	103,9	104,6	105,7				
100 "	106,0	—	—	—	—	106,2	—	—	—	—	106,4	—	—	—	—	106,8	107,9	109,0				
Prozente freies Jod der theoretischen Menge.																			Zeit.			

Tabelle I.

Einwirkung von Kaliumchlorat, Salzsäure und Jodkalium.

Lösungen des Kaliumjodids bewirkte die Salzsäure indessen nur eine kaum meßbare Abscheidung von Jod.

Versuche mit  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{KJ}$ .

In eine trockene Meßflasche wurden 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumchloratlösung abgemessen, darin wechselnde Mengen von Kaliumjodid gelöst und dann mit wechselnden Mengen Salzsäure versetzt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde in dem Gemisch, welches während der Versuchsdauer unter Lichtabschluß blieb, das frei gewordene Jod titriert. Die erhaltenen Resultate sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt, und zwar zwecks bequemerer Übersicht nicht in Kubikzentimetern der verbrauchten Thiosulfatlösung, sondern in Prozenten der theoretischen Menge an freiem Jod ausgedrückt, indem wir 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung gleich 100% Jod setzten.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sowohl durch eine Vermehrung an Salzsäure wie auch an Kaliumjodid die Reaktion sehr beschleunigt und die Jodabscheidung sogar über die theoretische Menge erhöht wird. Weiterhin läßt sich daraus der Einfluß der Zeit auf den Reaktionsverlauf erkennen, insbesondere daß bei weniger Salzsäure aber längerer Reaktionsdauer ebenfalls zu viel Jod abgeschieden wird.

Eine der Salzsäure und dem Kaliumjodid entgegengesetzte Wirkung übt das Wasser aus, denn selbst ein Zusatz von 5 ccm Wasser drückt die Werte an freiem Jod schon wesentlich herab. Da sich nach diesen Resultaten in dem Reaktionsgemisch eine Nebenreaktion vermuten ließ, ersetzten wir die Salzsäure durch ein Eisessig-Salzsäuregemisch, womit wir zwar eine bedeutende Beschleunigung der Reaktion erreichten, aber die erwähnte Nebenreaktion machte sich noch weit mehr geltend, da bis zu 137,8% an freiem Jod festgestellt wurden.

Versuche mit  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{CdJ}_2$ .

Als wir das Kaliumjodid durch das schon im Wasser wenig dissoziierte Kadmiumjodid ersetzten, erfuhr zwar die Reaktion, wie Tabelle II zeigt, eine ziemliche Beschleunigung, aber die Nebenreaktion blieb nicht aus.

Bei Anwendung des Eisessig-Salzsäuregemisches traten ähnliche Erscheinungen auf, wie in Gegenwart von Kaliumjodid. Ein Zusatz von Wasser verzögerte auch bei diesen Versuchen den Verlauf der Reaktion, aber nicht in dem Maße wie bei Kaliumjodid.

Versuche mit  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{AlJ}_3$ .

Aluminiumjodid gab keine zuverlässigen Resultate, denn das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch, wodurch das Abwägen außer-

## Einwirkung von Kaliumchlorat, Salzsäure und Jodkadmium.

Tabelle II.

HCl	0,2 g CdJ <sub>2</sub>				0,5 g CdJ <sub>2</sub>				1,0 g CdJ <sub>2</sub>			
	5'	20'	30'	60'	5'	20'	30'	60'	5'	20'	30'	60'
10 ccm	—	48,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20 "	85,5	—	98,8	101,6	88,6	—	100,1	101,8	82,6	—	101,0	102,5
30 "	101,2	—	—	—	101,7	—	—	—	101,1	—	—	—
40 "	102,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50 "	103,1	—	—	—	103,9	—	—	—	—	—	—	104,0

ordentlich erschwert wird, außerdem erwärmt sich beim Auflösen des Jodids in der Chloratlösung die Flüssigkeit zu stark, wobei schon eine nicht weiter verfolgte Zersetzung eintritt, denn die Werte an freiem Jod waren nie der Theorie entsprechend und gingen sogar mit der Vermehrung des Jodids zurück. Als wir dann das Jodid erst in Salzsäure lösten, wurde zwar weit mehr als die verlangte Menge an freiem Jod abgeschieden, aber dasselbe war zum Teil auch auf eine Reaktion zwischen Salzsäure und dem Jodid zurückzuführen. Schließlich traten noch beim Titrieren Schwierigkeiten auf, so daß von weiteren Versuchen abgesehen wurde.

Versuche mit KClO<sub>3</sub>, HCl und HgJ<sub>2</sub>.

Quecksilberjodid, das als letztes Jodid geprüft wurde, gab stets zu wenig Jod, selbst in Gegenwart von 200 ccm HCl und 2 g HgJ<sub>2</sub> oder von 100 ccm Eisessig und 100 ccm HCl überstiegen die Werte an freiem Jod nie die Zahl 98,8. Abgesehen von diesen unbefriedigenden Resultaten, die wohl der Unlöslichkeit des Jodids zuzuschreiben sind, hält das ungelöste Jodid freies Jod sehr fest, wodurch die schnelle Titration sehr beeinträchtigt wird. In Berücksichtigung dieser Unsicherheit beim Titrieren, die noch durch die Schwierigkeit im Erkennen des Farben-

umschlages erhöht wird, kann das Quecksilberjodid für diese Reaktion nicht empfohlen werden.

Die Versuche mit sogenannten Sauerstoffüberträgern, wie Antimonchlorür und Cerosulfat, durch deren Gegenwart wir einen glatteren Verlauf der Reaktion erhofften, lieferten indessen Resultate, die sich wenig von den Ergebnissen der Versuche ohne diese Substanzen unterschieden, weshalb wir von der Wiedergabe unserer Versuche absehen.

Die vorausgehenden Beobachtungen deuten zweifellos auf eine Nebenreaktion zwischen HCl und KJ bzw. CdJ<sub>2</sub> hin, trotzdem unsere in dieser Richtung unternommenen Versuche einen Wert ergaben, der vernachlässigt werden konnte. Es muß deshalb die Gegenwart von freiem Jod diese Reaktion sehr beeinflussen, was durch die folgenden Versuche bestätigt wird. Nach 60 Minuten wird zur Entfärbung des Jods in dem Reaktionsgemisch:

0,2 KJ + 10 ccm H<sub>2</sub>O + 20 ccm HCl verbraucht 0,108  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0,5 — — — 0,078 " "

1,0 — — — 0,098 " "

1,0 KJ + 10 ccm H<sub>2</sub>O + 50 ccm HCl verbraucht 0,171  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Gegenwart von Jod werden dagegen in dem Reaktionsgemisch:

1 g KJ + 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod + 50 ccm HCl nach 30 Min. verbraucht 0,131  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

— — — — — 60 — 0,298 " "

— — — — — 120 — 0,483 " "

5 g — — — — — 60 — 0,453 " "

— — — — — 100 — 0,706 " "

Ein Zusatz von Wasser drängt diese Reaktion sehr zurück, denn

1 g KJ + 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod + 50 ccm HCl + 50 ccm H<sub>2</sub>O verbraucht nach 60 Minuten 0,102  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ganz ähnliche Erscheinungen treten bei Verwendung von Eisessig auf:

1 g KJ + 10 ccm H<sub>2</sub>O + 100 ccm Eisessig verbraucht nach 60 Min. 1,503  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

— — —  $\frac{1}{10}$ -n. Jod — — — 1,792 " "

— — — 50 ccm — — — 0,483 " "

Diese Abscheidung von Jod kann nur auf einer Oxydation des Jodwasserstoffs, der sich in der Flüssigkeit wegen der großen Menge Salzsäure in nicht dissoziiertem Zustande befindet, beruhen. Es ist naheliegend, diese Oxydationswirkung auf den atmosphärischen Sauerstoff zurückzuführen. In der Tat

ging die Abscheidung von Jod auch um etwa ein Drittel zurück, als wir die Versuche in einer Kohlensäureatmosphäre vor sich gehen ließen. Von weit größerer Bedeutung für diese Reaktion ist jedoch der in den verwendeten Flüssigkeiten gelöste Sauerstoff. Wie groß dessen Einfluß ist, läßt sich daran erkennen, daß alle folgenden Versuche keine meßbare Jodabscheidung mehr geben, wenn sie unter Ausschluß dieser Fehlerquelle angestellt wurden. Um dies zu erreichen, haben wir das verwendete Wasser längere Zeit gekocht und dann während des Erkaltes mit Kohlendioxyd gesättigt. Ferner wurde durch die Salzsäure einige Zeit Kohlendioxyd geleitet. Der Eisessig wurde am Kühler gekocht und dann im  $\text{CO}_2$ -Strome abgekühlt. Zur Vermeidung des Unigießens wurden die Flüssigkeiten nicht wie früher mit der Bürette, sondern mit einer Pipette abgemessen. Die Kaliumchloratlösung befand sich in einer vor Sauerstoffeintritt geschützten Ab- und Zulaufbürette, die Flaschen, in denen die Reaktion vor sich ging, wurden zuvor mit Kohlendioxyd gefüllt. Unter diesen Umständen hatte sich aus einem Gemisch von 1 g KJ, 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 50 ccm HCl nach 60 Minuten so wenig Jod ausgeschieden, daß mit Stärke-

lösung nur eine ganz schwache Blaufärbung eintrat. Bei Anwendung von Eisessig war die Oxydation etwas bedeutender, denn ein Gemisch von 1 g KJ, 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 Eisessig verbrauchten nach 60 Minuten 0,175  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zur Entfärbung des freien Jods. Unter den seitherigen Bedingungen verbrauchte das Gemisch indessen 1,503 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Zweifellos muß in dem Eisessig sehr viel Sauerstoff gelöst gewesen sein, wofür wenigstens die außergewöhnlich hohen Resultate bei den Versuchen mit Kaliumchlorat sprechen, und dessen Entfernung nur unvollständig gelang.

Die Resultate, die wir jetzt mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhielten, sind wesentlich andere und sehr befriedigend. Wir haben bei den folgenden Versuchen über die in einer Meßflasche abgemessene und einige Zeit im Wasserbad erwärmte Chloratlösung bis zum Erkalten Kohlendioxyd geleitet, hierauf zur Flüssigkeit festes Kaliumjodid gegeben und das Überleiten von Kohlendioxyd noch wenige Minuten fortgesetzt. Nach Zusatz der mit Kohlendioxyd behandelten Salzsäure blieb das Gemisch dann eine Stunde vor Licht geschützt stehen.

10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{KClO}_3$ + 1 g KJ + 50 ccm	HCl verbrauchten 10,03 $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
— — — — —	10,01 — — — — —

Diese Zahlen entsprechen zwar nach oben eingehaltener Darstellung 100,3 bzw. 100,1 % Jod, aber dieser Unterschied von 0,3 bzw. 0,1 % dürfte in die zulässige Fehlergrenze der Beobachtung fallen. Durch unsere Untersuchung sind nun die Bedingungen festgestellt, unter denen sich die quantitative Bestimmung des Chlorats sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur ausführen läßt. Um

1. 0,0812 $\text{KClO}_3$ + 2 g KJ + 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ + 50 ccm HCl verbr.	39,62 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2. 0,0813 — — — — —	39,78 — — — — —

Dieser Verbrauch entspricht 99,68 bzw. 99,96 %  $\text{KClO}_3$ . Bei späteren Versuchen haben wir zum Verdünnen an Stelle des  $\text{CO}_2$  haltigen Wassers ohne Beeinträchtigung des Endresultates das gewöhnliche destillierte Wasser verwendet. Ferner hat sich herausgestellt, daß die Reaktionsdauer unter den genannten Konzentrationsbedingungen auf fünf Minuten reduziert werden kann, aber immerhin wird es ratsam sein, die Reaktionsdauer nur auf 15 Minuten zu reduzieren.

Die mitgeteilte Untersuchung führt zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Bei der Einwirkung von HCl auf  $\text{KClO}_3$  in Gegenwart von KJ ist der atmosphärische Sauerstoff und insbesondere der in den verwendeten Flüssigkeiten gelöste Sauerstoff von

uns davon zu überzeugen, haben wir eine gewogene Menge  $\text{KClO}_3$  mit sauerstofffreiem Wasser in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Flasche gelöst, nach Zusatz von 2 g Kaliumjodid mit luftfreier Salzsäure versetzt und sodann in diesem unter Lichtabschluß gehaltenen Gemisch nach einer Stunde und nach Verdünnung mit ausgekochtem  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser auf 300 ccm das freie Jod titriert.

außerordentlicher Bedeutung, indem derselbe eine Oxydation des Jodwasserstoffs bewirkt, die durch freies Jod eine Beschleunigung erfährt und zu falschen Resultaten führt.

2. Diese Fehlerquelle wird vermieden, wenn die Einwirkung in einer sauerstofffreien Atmosphäre vor sich geht, und die verwendeten Flüssigkeiten sauerstofffrei sind.

3. Die Reaktion erreicht bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart eines ziemlich großen Überschusses an freier Salzsäure nach relativ kurzer Zeit ein Ende, so daß dieselbe zur quantitativen Bestimmung des Chlorats dienen kann.

4. Die Verwendung von Kadmiumjodid an Stelle von Kaliumjodid bietet keine besonderen Vorteile, Aluminiumjodid und Queck-

silberjodid können als Ersatz nicht in Frage kommen.

5. Eine Beschleunigung der Reaktion ist durch die Anwesenheit von Antimonchlorür oder Cerosulfat nicht konstatiert worden.

6. Eine Verzögerung erleidet die Reaktion durch Zusatz von Wasser.

7. Die erwähnte oxydierende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs scheint nur bei nicht dissoziiertem Jodwasserstoff zur Geltung zu kommen, da derselbe nach den Versuchsbedingungen sich jedenfalls in diesem Zustande im Reaktionsgemisch befindet. Sobald man durch Zusatz von Wasser die Dissoziation begünstigt, so geht diese Oxydation sehr zurück.

Unsere Ansicht über den inneren Verlauf der Reaktion halten wir vorläufig noch zurück, da die mitgeteilten Resultate uns veranlaßt haben, die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat noch näher zu verfolgen, und zwar insbesondere bei bestimmten Temperaturen, worüber in Kürze berichtet werden wird.

### Natriumperoxyd in der organischen Analyse.

(Aus dem Technolog. Laborat. der Chem. Zentr.-Versuchs-Stat. Budapest.)

Von FRITZ von KONEK und ARTHUR ZÖHLS.

(Eingeg. d. 14./II. 1904.)

Auf Seite 1454 — Heft 38, Jahrgang 1904 — dieser Zeitschrift erschien eine Notiz von H. Pringsheim, welche sich mit einer von uns früher<sup>1)</sup> veröffentlichten Arbeit beschäftigt und uns zu folgender Bemerkung veranlaßt. — Eine quantitative Oxydation des in Mehlen enthaltenen Stickstoffs zu Salpeter ist nur dann erreichbar, wenn auf 0,5 g Substanz 15–18 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  verwendet werden; unter solchen Umständen mit den nur lose bedeckten Stahliegeln von Pringsheim zu arbeiten, ist — wie aus der Fußnote<sup>2)</sup> des einen von uns deutlich hervorgeht — gefährlich; diese Bemerkung bezog sich ausschließlich nur auf diese Mengen Peroxyds, respektive auf dieses Mengenverhältnis von organischer Substanz und  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; Versuche, organische Stickstoffverbindungen mit nur 3–5 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in lose gedeckelten Tiegeln zu verbrennen, haben wir gar nicht angestellt, müssen uns also hierin jedweden Urteils enthalten.

Die „quantitative organische Phosphorbestimmung mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ “ hat der eine von uns vollkommen unabhängig ausgearbeitet und bereits in den ersten Februartagen l. J. der hiesigen Akademie der Wissenschaften vorgelegt und gleichzeitig bei der Redaktion dieser Zeitschrift eingesandt. — Schließlich noch einige Worte über noch nicht abgeschlossene Versuche, welche

zur Genüge beweisen, daß es durch Steigerung der  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Menge bis auf das 150fache des Gewichts der stickstoffhaltigen organischen Substanz gelingt, 80–90 % ihres Stickstoffgehalts zu Salpeter zu oxydieren und als solchen zu fixieren. Es wurden z. B. 0,1 g Cinchonin mit 15 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und etwas Weinsäure-Persulfat innig vermengt und verbrannt; als Salpeter wurden (nach der Dewardaschen Methode) 8,5 % Stickstoff wiedergefunden, während die theoretische Menge 9,52 % beträgt; die Menge des nichtoxydierten Stickstoffs erreicht also in diesem Falle 10,7 % des Gesamtstickstoffs, während bis 90 % desselben zu Salpeter verbrannten. — 0,1 g Styphninsäure, auf genau dieselbe Weise oxydiert, ergaben 14,14 % Nitrastickstoff, während die Theorie 17,14 % verlangt; 82,5 % des Gesamtstickstoffs sind daher zu Salpeter oxydiert worden, während 17,5 % bei der Reaktion verloren gingen. — Verbrennt man 0,3 g Pikrin-, bzw. Styphninsäure mit nur 10–12 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  — ohne Persulfatzusatz —, so werden 12,70, bzw. 12,41 % Stickstoff als Salpeter wiedergefunden, statt der theoretischen Mengen von 18,34, bzw. 17,14 %; bei so gewählten Mengenverhältnissen gehen also 30,7, bzw. 27,6 % des Gesamtstickstoffs verloren, und nur etwa 70 % werden zu Salpeter oxydiert.

Diese und ähnliche Versuche sprechen also dafür, daß es selbst bei schwerverbrennlichen und auch ziemlich stickstoffreichen organischen Verbindungen möglich ist, bis 90 % ihres Gesamtstickstoffgehalts mit Hilfe von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Salpeter zu verwandeln und als solchen zu fixieren; vielleicht gelingt es uns noch, auch diesen Fehlbetrag zu eliminieren.

### Der Kampf des deutschen Großkapitals gegen das Petroleum-Monopol der Standard Oil Company.

Von Dr. R. A. WISCHIN-Baku.

(Eingeg. d. 29./X. 1904.)

Seit etwa zehn Jahren hat in Deutschland das intensive Bestreben Wurzel gefaßt, sich von dem drückenden Monopol zu befreien, das die amerikanische Standard Oil Company im deutschen Petroleumhandel geschaffen hat, und das eine schwere Schädigung der deutschen Finanzen bedeutet. Es wurden über diesen Gegenstand zahlreiche, darunter sehr beachtenswerte Vorschläge gemacht, in welcher Weise es möglich wäre, das große Übel zu beseitigen, ohne daß die Regierung im Verlaufe dieser langen Spanne Zeit sich der Sache angenommen hätte.

So zog sich diese wichtige wirtschaftliche Frage länger als ein Jahrzehnt hin, ohne daß irgend welche Schritte zur Abhilfe des Übels unternommen worden wären, bis sie vor nicht allzu langer Zeit in ein neues, akutes Stadium trat. — Die bedeutendsten deutschen Großbanken mit der Deutschen Bank und der Diskontogesellschaft an der Spitze taten sich zusammen, um den schweren Kampf gegen die mächtige amerikanische Gesellschaft aufzunehmen. Bekanntlich besteht die Absicht, mit Hilfe der

<sup>1)</sup> Diese Z. 1904, 1094f.

<sup>2)</sup> Diese Z. 1904, 1094f.