

werden sollte, sowie über die Wirkung, welche diese Erklärung in Beziehung auf das früher in diese Länder eingeführte Patent oder die betreffende Marke ausüben soll, auf verwaltungsrechtlichem Wege entschieden werden kann.

Schließlich kommen die ganz neuen Verträge, und zwar der Vertrag vom 11./8. 1910, betreffend literarisches und künstlerisches Eigentum, und der Vertrag vom 20./8. 1910, betreffend Erfindungspatente, technische Zeichnungen und Modelle.

Dieser panamerikanische, auf der 4. internationalen amerikanischen Konferenz aufgestellte Vertrag ist in vieler Hinsicht den europäischen Verhältnissen überlegen und kann auch in mehr als einer Richtung als weitergehend als die Pariser Abmachung bezeichnet werden. Er nimmt gewerbliche Modelle und Zeichnungen mit in den Rahmen des für die Erfindungspatente statuierten Schutzes auf, indem er jedem Angehörigen eines der vertragsschließenden Staaten alle Vorteile bietet, die durch Gesetze betreffend die Erfindungspatente, sowie gewerblichen Zeichnungen und Modelle gewährt werden. Die Prioritätsfrist beträgt nach Art. 3 für Patente zwölf Monate und für gewerbliche Zeichnungen und Modelle vier Monate. Das Vorbenutzungsrecht ist in diesem Vertrage mit wünschenswertester Deutlichkeit geregelt, Veröffentlichungen oder Ausübung der Erfindung oder Verkauf von Exemplaren der Zeichnungen oder Modelle machen die Gültigkeit eines Patentes in einem weiteren der Vertragsstaaten nicht unwirksam, wenn sie auch zwischen der ersten Anmeldung und der späteren Anmeldung im weiteren Staate erfolgt sind.

Der Vertrag spricht die Unabhängigkeit der einzelnen Patente aus. Die Frist der Priorität läuft vom Tage der Anmeldung. Der Vertrag gibt auch eine Aufstellung dessen, was unter Erfindungen zu verstehen ist, wobei allerdings die gesetzlichen Bestimmungen der einzelnen Länder vorbehalten bleiben.

Von großer Bedeutung ist der Art. 7, der die Gründe aufzählt, aus denen jeder einzelne Staat berechtigt sein soll, Patente zu versagen. Hier kommen in erster Linie in Betracht die vorherige Veröffentlichung. Ferner soll als Versagungsgrund gelten die vorherige Erteilung, Veröffentlichung oder Beschreibung vor dem Tage der Anmeldung in irgendeinem der Länder, ebenso die offenkundige Vorbenutzung oder der Handel mit dem Gegenstand der Erfindung und endlich die übliche Reservatio: die Fälle des Verstoßes gegen die Moral oder die Gesetze.

Der Vertrag von Buenos-Aires erhält den Marken ihren internationalen Charakter, insofern, als er im Art. 2 bestimmt, daß jede vorschriftsmäßig in einem der Vertragsstaaten hinterlegte Marke als gleichzeitig in sämtlichen anderen Unionstaaten hinterlegt gilt ohne Präjudiz der Rechte Dritter und innergesetzlicher Bestimmungen jedes Staates.

Hieraus ergibt sich, daß das Recht aus der Eintragung im Heimatlande entsteht, so daß die spätere Eintragung in weiteren Ländern nur den Zweck der Bestätigung dieses Rechtes hat.

Ganz klare Verhältnisse werden durch diese Bestimmung nicht geschaffen. Die ins Auge gefaßte Zentralbehörde soll feststellen und zu ermitteln suchen, ob und in welchen Ländern gegebenen-

falls Marken zugelassen bzw. abgelehnt sind, um hiervon den anderen Vertragsstaaten Mitteilung zu machen. Die Zurückweisungen der Marken werden nicht veröffentlicht, so daß natürlich die Feststellung, ob eine Zurückweisung stattgefunden hat, für die Zentralstelle fast unausführbar wird.

Außer diesem Vertrage kommt aber auch noch für uns, wenn auch in geringerem Umfange, derjenige vom 11./8. 1910 in Betracht, der sich mit der Regelung des literarischen und künstlerischen Rechtsschutzes befaßt. Dort ist nämlich im Art. 2 ausdrücklich auch von solchen Schöpfungen die Rede, die unter Umständen den gewerblichen Rechtsschutz mit betreffen. Es sind nämlich als literarische und künstlerische Werke u. a. auch aufgezählt Zeichnungen, Gravierungen, Pläne, Zeichnungen oder plastische Werke, welche sich auf Architektur oder überhaupt eine Wissenschaft beziehen, und endlich jedes Werk, das durch irgend ein Druck- oder Reproduktionsverfahren veröffentlicht werden kann.

Ferner bestimmt Art. 4, daß das Eigentumsrecht an einem solchen Werke für seinen Urheber oder dessen Nachfolger das ausschließliche Recht enthält, das Werk vollständig oder teilweise auf irgend eine Art zu reproduzieren.

Man sieht also, daß in sehr weitgehendem Maße hier ein weiterer Schritt auf dem Wege der Internationalisierung des gewerblichen Rechtsschutzes getan ist. Daß zurzeit die diplomatische Konferenz in Washington stattfindet, wo zweifellos die Vertreter der verschiedenen Länder, auch südamerikanischer Staaten, Gelegenheit haben werden, mit den Angehörigen der älteren Pariser Konvention in Gedankenaustausch zu treten, mag als eine Bürgschaft für den weiteren und einheitlichen Ausbau des internationalen Schutzes gelten.

[A. 129.]

Beitrag zur Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern mittels Permanganat.

Mitteilung aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg.

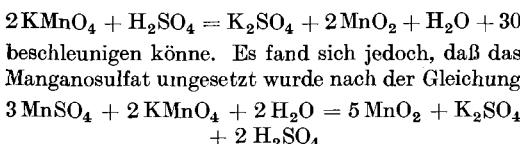
Direktor: Prof. Dr. Dunbar.
Abteilungsvorsteher: Prof. Dr. Kister.

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 3.5. 1911.)

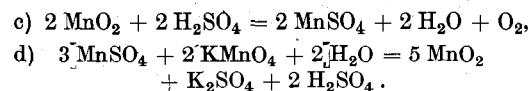
Die Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern geschieht gewöhnlich nach der von K u b e l angegebenen Methode in schwefelsaurer Lösung. Es werden auf diesem Wege allerdings keine absoluten Werte erhalten, da unter den vorgeschriebenen Bedingungen eine vollständige Oxydation nicht erzielt wird, und andererseits auch die organischen Substanzen infolge ihrer heterogenen Beschaffenheit der Oxydation mehr oder weniger zugänglich sind. Trotzdem können die erhaltenen Befunde als Vergleichswerte benutzt werden und über den Grad der Verunreinigung eines Wassers Aufklärung geben. Zeigt ein Wasser eine geringe Oxydierbarkeit, so kann ein solcher Befund immer als günstig für die Beschaffenheit des Wassers an-

gesehen werden. Fällt dagegen die Oxydierbarkeit hoch aus, so muß festgestellt werden, worauf diese zurückzuführen ist. So können z. B. Eisenoxydulverbindungen reichliche Mengen Permanganat verbrauchen und eine Korrektur der Befunde notwendig machen, oder ein hoher Chlorgehalt kann einen hohen Permanganatverbrauch bedingen, so daß in diesem Falle für die Bestimmung der organischen Substanzen andere Wege eingeschlagen werden müssen usw. Die Methode von K u b e l erfreut sich ihrer Einfachheit wegen einer allgemeinen Beliebtheit, wenn man sich auch darüber klar ist, daß derselben noch mancherlei Mängel anhaften. Über die bei derselben einsetzenden chemischen Vorgänge liegen eine Reihe von Veröffentlichungen vor, in denen die Ansichten der verschiedenen Forscher oft wesentlich voneinander abweichen. Kürzlich ist wieder eine Arbeit erschienen von A. C. S a r k a r und J. M. D u t t a ¹⁾. Vff. beobachteten bei Versuchen über die Oxydation von Benzol-azo-Phenol durch Kaliumpermanganat, daß das Reagens scheinbar in zwei Stufen wirkte. Erst wurde das Benzol-azo-Phenol in farblose lösliche Produkte überführt, sodann aber bewirkte ein weiterer Zusatz des Reagenzies eine Fällung von Mangandioxyd. Bei dieser Reaktion war die verbrauchte Permanganatmenge unbegrenzt. Die Meinung der Vff., daß diese Reaktion von der Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Oxalsäure ganz abwiche, bestätigte sich nicht, da bei einer Erhöhung der Temperatur auf 100° Mangandioxyd gefällt und eine unbegrenzte Menge Permanganat reduziert werden konnte. Während der Reduktion entwickelte sich Sauerstoff, in jedem Falle bei den letzteren Stufen. Infolge dieser Erscheinungen kamen Vff. zu dem Schluß, daß die Reduktion nicht auf eine entsprechende Oxydation organischer Stoffe zurückzuführen sei. Sie glaubten erst, die Erklärung der Erscheinung in einer Reaktion zwischen Permanganat und Manganosulfat zu suchen. Dies erwies sich aber als irrig, da sich keine Grenze für den Permanganatverbrauch für eine bestimmte Menge Manganosulfat ergab. Aus diesem Grunde wechselten sie ihre Ansicht und vermuteten, daß das Manganosulfat als Katalysator wirken und die sonst langsam verlaufende Reaktion:

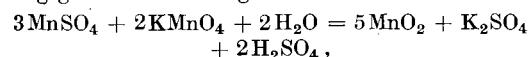


Fand also eine katalytische Einwirkung statt, so mußte diese von Mangandioxyd ausgehen. Sie erklärten sich den Vorgang in dem Sinne, daß Mangandioxyd zu Manganosulfat gelöst werde, und dieses sich mit dem vorhandenen Permanganat umsetze, ein Vorgang, der sich bis ins Unbegrenzte fortsetzen könne und begünstigt würde durch mehr Säure und höhere Temperatur. Nach den Vff. verlaufen die Gesamtreaktionen folgendermaßen:

- a) $3(5\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O})$,
b) $2(3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4)$,

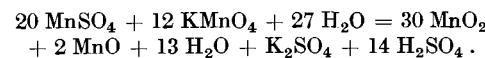


Vff. fanden, daß bei 60° der Vorgang a einsetzte. Wurde die Temperatur auf 81° erhöht, so verließ die Reaktion nach b. Beim Sieden war die Reaktion unbegrenzt, d. h. die Vorgänge b und c wechselten miteinander ab. Vff. sagen dann: „Aus diesen Beobachtungen ergibt sich klar, daß oxydierbare Substanzen nicht bestimmt werden können durch direkte Titration mit Permanganat in siedender Schwefelsäurelösung.“ Vff. nehmen nach ihren Versuchen an, daß die Umsetzung des Manganosulfats mit dem Permanganat nach der von Roscoe und Schorlemmer²⁾ angegebenen Gleichung verläuft:

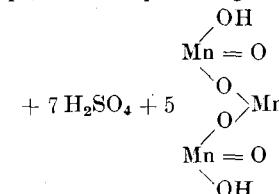


wohingegen Meinecke³), sowie Treadwell und Hall⁴) der Reaktion folgende Gleichungen zugrunde gelegt haben:

Meinecke;



Treadwell und Hall



Der experimentelle Teil der Abhandlung enthält eine Reihe von Versuchen, die die Ansichten der Vff. stützen sollen. Ich werde auf den einen oder anderen Versuch bei meinen späteren Ausführungen noch wieder zurückkommen.

Auf die von A. C. Sarkar und J. M. Dutta
gebrachte Veröffentlichung erschien bald ein Auf-
satz von Anton Skrabal⁵⁾, worin dieser,
gegenüber den Ergebnissen von Sarkar und
Dutta, Prioritätsrechte geltend macht. Er sagt,
die von Sarkar und Dutta beobachteten Re-
aktionen seien von D. Vorländer, G. Blau
und T. Wallis⁶⁾ und fast gleichzeitig sehr ein-
gehend von ihm und J. Preis⁷⁾ kinetisch unter-
sucht worden, und das von ihnen aufgestellte Re-
aktionsschema decke sich in vielen wesentlichen
Punkten mit der Auffassung von Sarkar und
Dutta über den Mechanismus dieser Reaktionen.
Skrabal führt nun aus, daß in einer selbst stark
schwefelsauren Lösung die unter Sauerstoffentwick-

2) Roscoe und Schorlemmer, Treatise on Chemistry 2, 920.

3) J. chem. soc. abs. 1885, 1225

4) Quantit. Analyse 2, 487.

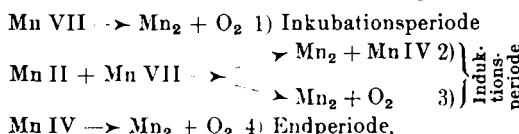
5) Z. anorg. Chem. 68, 48—51.

6) Liebigs Ann. 345, 251 (1906).
 7) Wiener Monatshefte 27, 503 (1906), besonders 535. Vgl. auch A. Skraba, Z. anorg. Chem. 42, 1 (1904).

¹⁾ Z. anorg. Chem. **67**, 225 (1910).

lung vor sich gehende Reaktion nur sehr langsam erfolge. Dieser Vorgang wurde als Keimungs- oder Inkubationsperiode bezeichnet. Er sagt dann weiter: „In dem Maße, als die Konzentration des Manganosalzes wächst, setzt alsbald eine lebhafte Reaktion ein, während welcher Mangansuperoxyd (IV) gebildet und Sauerstoff entwickelt wird. Bezuglich des Mechanismus dieser Reaktionsperiode ist folgendes zu sagen. Das während der Keimungsperiode gebildete Manganosalz reagiert mit dem Permanganat nach der sog. Guyard'schen Reaktion⁸⁾. Aus reaktionskinetischen Gründen gelangten wir zur Annahme, daß bei der Guyard'schen Reaktion trivalentes Mangan (Mn III) primär gebildet wird. Im Entstehungszustande ist letzteres äußerst instabil; es zerfällt sofort, und zwar zu einem Teil in Manganosalz und Mangansuperoxyd, zu einem anderen in Manganosalz und Sauerstoff. Ob der Zerfall mehr nach der einen oder mehr nach der anderen Gleichung erfolgt, ist eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit⁹⁾. Nach beiden Vorgängen entsteht Manganosalz, welches mit dem noch vorhandenen Permanganat nach dem gleichen Schema weiter reagiert, bis schließlich alles Permanganat verbraucht ist, und das Reaktionsgemisch neben geringen Mengen Manganosalzen nur mehr Mangansuperoxyd enthält. Wir nannten diesen Teil der Reaktion, dessen Bruttowirkung darin besteht, daß die Guyard'sche Reaktion die Reduktion des Permanganats unter Sauerstoffentbindung „induziert“¹⁰⁾, die Induktionsperiode. Die nach Ablauf dieser Periode resultierende, Mangansuperoxyd enthaltende Lösung reagiert nur äußerst langsam unter Bildung von Manganosalz und Entwicklung von Sauerstoff (Endperiode).

Das Reaktionsschema ist daher folgendes:



Das Produkt der Guyard'schen Reaktion sei neben der Acidität der Lösung, der Temperatur und der Anwendung eines Überschusses von Permanganat noch von einer Reihe von Umständen

100 ccm Wasser enthielten verdünnte H_2SO_4 : ccm
Permanganatverbrauch nach Zusatz v. Oxalsäure „
Permanganatverbrauch für die jeweil. Mischung „

Der Verbrauch an Permanganat in der ersten Mischung betrug also 0,6 ccm, es ist das ein Wert, der gewöhnlich für dest. Wasser gefunden wird. Da nun bis zum vierten Gemisch der Verbrauch an Permanganat ganz allmählich zunimmt, so kann man annehmen, daß, wenn wirklich bei der ersten Be-

⁸⁾ A. Guyard, Bll. Soc. chim. **6**, I, 89 (1864); Chem. News **8**, 292 (1863) und **9**, 13 (1863). Vgl. auch J. Volhard, Liebig's Ann. **198**, 337 (1879).

⁹⁾ A. Skrabal, Z. f. Elektrochem. **11**, 653 (1905) und **14**, 529 (1908); ferner Z. f. phys. Chem. **73**, 171 (1910).

¹⁰⁾ A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen; Stuttgart 1908; Z. anorg. Chem. **68**.

abhängig. Die von Sarkar und Dutta aufgeworfene und schon wiederholt erörterte Frage, ob bei der Guyard'schen Reaktion Mangansuperoxyd oder eine Verbindung des letzteren mit Manganoxydul entstehe, könne auf Grund der Versuche von Sarkar und Dutta nicht als entschieden angesehen werden.

Die Mitteilungen der oben genannten Forscher werden sicher bei manchem ein Mißtrauen gegen die Methode, die organischen Substanzen mittels Permanganat zu bestimmen, hervorgerufen haben. Ich hielt es daher für der Mühe wert, nochmals eingehende Untersuchungen darüber anzustellen, ob die Bestimmung der organischen Substanzen nach der Kubelschen Methode durch das Auslösen der von den oben genannten Autoren angenommenen Reaktionen zu ungenauen Ergebnissen führen könnte. Für die Nachprüfung der fraglichen Reaktionen schien es mir empfehlenswert, die Versuche möglichst so zu gestalten, daß ein quantitativer Verbleib des Mangans zutage treten müßte; denn auf diesem Wege müßte es meines Erachtens möglich sein, sich von den sich auslösenden Vorgängen ein richtiges Bild zu machen.

Experimenteller Teil.

Zunächst suchte ich mich über die direkte Einwirkung der Schwefelsäure auf Permanganat zu orientieren und die Löslichkeit des Mangandioxyds in verd. Schwefelsäure festzustellen. Von den genannten Autoren wird die Ansicht vertreten, daß beide Vorgänge nur träge verlaufen, ohne daß dies durch Versuche ziffernmäßig begründet wurde. Für den ersten Versuch verwandte ich eine verd. Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol. dest. Wasser) aus ganz reiner Schwefelsäure von M e r c k. Von dieser wurden Mischungen mit dest. Wasser hergestellt, die kleinere und größere Mengen Schwefelsäure enthielten. Diese wurden mit etwas Bimsstein versetzt, bis zum Sieden erhitzt und je 12 ccm $1/100$ -n. Permanganatlösung (Titer: 14,8 = 15,0 Oxalsäure) zugefügt. Nach 10 Minuten langem Kochen wurden 15 ccm $1/100$ -n. Oxalsäure zugesetzt und dann wieder Permanganatlösung bis zur schwachen Rotfärbung. Der Verbrauch an Permanganat war folgendermaßen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
100 ccm Wasser enthielten verdünnte H_2SO_4 : ccm	5,0	10,0	15,0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
Permanganatverbrauch nach Zusatz v. Oxalsäure „	3,4	3,6	3,7	3,8	4,6	6,3	9,0	12,9
Permanganatverbrauch für die jeweil. Mischung „	0,6	0,8	0,9	1,0	1,8	3,5	6,2	10,1

stimmung, bei der der Schwefelsäuregehalt so hoch liegt, wie bei der Kubelschen Methode, durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Permanganat ein Verlust an Sauerstoff entstanden wäre, dieses nur außerordentlich klein sein könnte und praktisch nicht in Betracht kommen dürfte. Die Befunde zeigen aber auch, daß bei größeren Mengen Schwefelsäure erhebliche Verluste an Sauerstoff entstehen können. Eine Ausscheidung von Mangandioxyd war bei diesen Versuchen nicht zu beobachten.

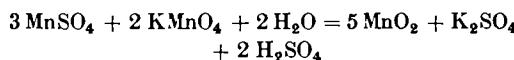
Zwecks Feststellung der Löslichkeit des Mangandioxyds in verd. Schwefelsäure wurden von einer $1/100$ -n. Permanganatlösung vier Portionen von je 40 ccm mit konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die Rückstände wurden

mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure schwach angesäuert, essigsaurer Natron hinzugesetzt und mit Brom das Mangan als Mangandioxyd ausgeschieden. In Probe I betrug der Mangangehalt, der nach der von mir in dieser Z. 20, 490, 1907 veröffentlichten Methode bestimmt wurde, 4,38 mg Mn. Die Proben II, III und IV wurden mit dem Filter mit verd. Schwefelsäure (1 + 3) in Mengen von 5, 10 und 20 ccm : 100 ccm dest. Wasser übergossen und zwecks Lösens des Mangandioxyds einige Stunden auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Probe IV war dann ganz klar geworden. Probe II enthielt 1,15 mg und Probe III 0,49 mg ungelöstes Mn. In

Verdünnte H_2SO_4 + dest. Wasser . . . 1 : 100
In Lösung gegangenes Mangan, mg Mn.: 0,076

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Löslichkeit des Mangandioxyds in verd. Säure nur eine sehr geringe ist.

Nach diesen Bestimmungen wandte ich mich den Versuchen zu, die über die Umsetzung des Manganosulfats mit dem Permanganat Aufschluß geben sollten. Aus 40 ccm $1/100$ -n. Permanganat in oben beschriebener Weise hergestelltes Mangandioxyd entsprechend 4,4 mg Mn, wurde mit dem Filter in ein Gemisch aus 5 ccm verd. Schwefelsäure und 95 ccm dest. Wassers getan und auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Das Filter wurde dann durch Filtration entfernt. Nach der Gleichung von Roseoe und Schorlemmer:



mußte das in Lösung befindliche Manganosulfat $\frac{4,4 \cdot 0,667}{0,11} = 26,7 \text{ ccm } 1/100\text{-n. Permanganat umsetzen.}$

Es wurde dem Filtrat nun Permanganatlösung im Überschuß (40 ccm) zugesetzt und gekocht, wobei sich zeigte, daß sehr bald eine Reduktion eintrat. Das ausgeschiedene Mangandioxyd löste sich dann aber wieder, und die Flüssigkeit wurde ganz farblos. Es ließen sich dann in einer Stunde noch weitere Mengen Permanganatlösung, im ganzen 120 ccm, reduzieren, ohne daß der Vorgang als beendet angesehen werden konnte. Eine Wiederholung des Versuches, bei dem das Gemisch nicht gekocht, sondern auf ein siedendes Wasserbad gestellt wurde, ergab dieselben Resultate.

Nun wurden drei Lösungen von käuflichem Manganosulfat hergestellt, in denen je 2,176 mg Mn als Sulfat enthalten waren. Diese wurden mit 5, 10 und 20 ccm verd. Schwefelsäure versetzt und mit dest. Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Dann wurde bis zum Sieden erhitzt, je 20 ccm $1/100$ -n. Permanganat zugesetzt und eine Zeitlang gekocht. Es schieden sich reichliche Mengen Mangandioxyd aus, aber eine Entfärbung fand nicht statt. Auffallend war, daß dieser Versuch ganz anders verlief als der erste, bei dem das Manganosulfat durch Auflösen von Mangandioxyd erhalten wurde. Es lag also nahe, daß das Filter von Einfluß auf die Bestimmung gewesen war. Infolgedessen wurde ein quantitatives Filter von 10 cm Durchmesser mit einem Gemisch von 5 ccm verd. Schwefelsäure und 95 ccm dest. Wasser eine Zeitlang gekocht. Das hiervon erhaltenen Filtrat verhielt sich ebenso wie die erste,

Lösung gegangen waren also bei II 3,23 mg, bei III 3,89 mg und bei IV das gesamte Mangan. Der Einfachheit wegen werde ich für die Folge den Mangangehalt der in Frage kommenden Verbindungen möglichst als Mn angeben. Anschließend an diesen Versuch ließ ich noch eine Reihe schwächerer Lösungen von Schwefelsäure auf Mangandioxyd einwirken. Fünf Portionen a 2,2 mg Mn als Mangandioxyd wurden mit 1—5 ccm verd. Schwefelsäure (1 + 3): 100 ccm dest. Wasser übergossen. Nach 10 Minuten langem Kochen wurde das Mangan in den Filtraten bestimmt, wobei ich zu folgenden Resultaten gelangte:

Verdünnte H_2SO_4 + dest. Wasser . . . 1 : 100	2 : 100	3 : 100	4 : 100	5 : 100
In Lösung gegangenes Mangan, mg Mn.: 0,076	0,099	0,118	0,141	0,158

aus Mangandioxyd hergestellte Manganosulfatlösung. Beim Kochen wurden zunächst reichliche Mengen Permanganat völlig entfärbt, und dann konnten noch weitere Mengen reduziert werden. Es mußte also durch Kochen der Schwefelsäure mit dem Filter ein leicht oxydierbarer Körper entstanden sein. Ein Versuch, Oxalsäure nachzuweisen, fiel negativ aus, dagegen konnte von Dr. M u r d f i e l d, Assistenten in der Nahrungsmittelabteilung des hiesigen Institutes, den ich gebeten hatte, die Auskochung eines Filters, die auf ein geringes Volumen eingeengt war, auf Glykose zu untersuchen, festgestellt werden, daß in der Auskochung ein Körper vorhanden war, der bei der Polarisation eine sehr geringe Rechtsdrehung zeigte und auch F e h l i n g s che Lösung in geringem Maße zu reduzieren vermochte. Ich nehme gern Veranlassung, Herrn Dr. M u r d f i e l d für seine Bemühungen an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen. Wahrscheinlich ist Glykose aus geringen Stärkemengen im Filter gebildet worden, da die Filter mit Jodlösung eine geringe Blaufärbung annehmen. Eine Entstehung von Glykose aus der Cellulose erscheint mir kaum wahrscheinlich. Auf Grund dieser Resultate führte ich noch einen Versuch aus mit frisch gefälltem Mangandioxyd. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde vom Filter abgespült, 5 ccm verd. Schwefelsäure auf 100 ccm Flüssigkeit hinzugefügt, und das Gemisch mit 20 ccm $1/100$ -n. Permanganat auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach $7\frac{1}{2}$ Stunden war scheinbar eine völlige Reduktion eingetreten. Es wurden dann nochmals 20 ccm Permanganat hinzugefügt, die dann in weiteren $6\frac{1}{2}$ Stunden reduziert wurden. Sodann wurde der Mangangehalt des Niederschlags und das gelöste Mangan bestimmt. In der Annahme, daß der Niederschlag aus Mangandioxyd bestände, mußte 1 ccm $1/100$ -n. Thiosulfat 0,275 mg Mn entsprechen. Der Mangangehalt berechnete sich auf diese Weise auf 6,02 mg. Im Filtrate wurde die Säure zum Teil abgestumpft, essigsaurer Natron zugesetzt, das Mangan als Mangandioxyd durch Brom ausgeschieden und in der üblichen Weise bestimmt. Die Lösung enthielt 0,055 mg Mn. Der Gesamtbefund an Mangan betrug also $6,02 + 0,055 = 6,075$ Milligramm. Zur Anwendung kamen 40 ccm $1/100$ -n. Permanganat = 4,4 mg Mn, als Mangandioxyd waren hinzugefügt 1,705 mg Mn. Der berechnete Mangangehalt betrug also $4,4 + 1,705 = 6,105$ und deckte sich mit dem gefundenen. Dieser Versuch war ganz anders verlaufen, als der, bei dem geringe

Mengen Glykose (?) zugegen waren. Um mich davon zu überzeugen, ob geringe Mengen von dieser imstande wären, Mangandioxyd bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure verhältnismäßig schnell in Manganosulfat zu überführen, versetzte ich zwei Proben von je 2,2 mg Mn als Mangansperoxyd mit 100 ccm dest. Wassers und 5 ccm verd. Schwefelsäure. Dem einen Gemisch wurden 4 mg Traubenzucker zugesetzt. Dann wurden die Flüssigkeiten 20 Minuten gekocht. In der Probe, der Traubenzucker zugesetzt war, war das Mangandioxyd quantitativ in Lösung gegangen, bei der anderen konnten im Filtrat 0,165 mg nachgewiesen werden. Die Löslichkeit des Mangandioxyds war also wieder gering und entsprach den früheren Befunden, dagegen konnten bei Anwesenheit eines leicht oxydierbaren Körpers beträchtliche Mengen Mangandioxyd in Lösung gebracht werden.

Nach diesen Bestimmungen wurden die Versuche über die Umsetzung des Manganosulfats mit Permanganat fortgesetzt. In vier Erlenmeyerkolben wurden je 50 ccm Manganosulfatlösung gegeben. Der einen Probe wurde keine Schwefelsäure und den anderen wechselnde Mengen zugesetzt, und alle Gemische bis auf 100 ccm mit dest. Wasser aufgefüllt. Dann wurden jedem Kolben 20 ccm $1/100$ -n. Permanganat zugefügt, die Gemische eine halbe Stunde auf ein siedendes Wasserbad gestellt und nach dem Erkalten das ausgeschiedene und das in Lösung befindliche Mangan bestimmt. Die entstandenen Niederschläge wurden als MnO_2 angenommen. War dies richtig, dann mußte 1 ccm $1/100$ -n. Thiosulfat 0,275 mg Mn entsprechen, und die verbrauchten Kubikzentimeter mit diesem Faktor multipliziert zu richtigen Manganwerten führen. Lag aber kein Mangandioxyd vor, sondern Manganverbindungen mit niedrigerem Sauerstoffgehalt, so mußten die auf diese Weise gefundenen Manganwerte von den berechneten wesentlich abweichen. Die Befunde sind auf Tabelle I verzeichnet. Ich glaube, daß diese wohl zu der Annahme berechtigen, daß die Umsetzungen von Manganosulfat mit dem Permanganat nach der von R o s c o e und S c h o r l e m m e r angenommenen Gleichung verlaufen waren. Die gelöst gefundenen Manganmengen waren in der Regel

bei höherem Schwefelsäuregehalt etwas größer, dieses Plus dürfte aber zweifelsohne auf wieder in Lösung gegangenes Mangandioxyd zurückzuführen sein. Beim Ansetzen der obigen Gemische zeigte es sich, daß in dem ohne Schwefelsäure eine sofortige Umsetzung stattfand, während bei denen, die mit Schwefelsäure versetzt waren, die Einwirkung um so langsamer vorstehen ging, je mehr Schwefelsäure vorhanden war. Die durch Erwärmung sich zusammenballenden Niederschläge waren sehr dunkel, fast schwarz gefärbt, so daß ich anfänglich glaubte, daß das Mangan zum Teil nicht als Mangandioxyd vorhanden sei, da mit Brom ausgeschiedenes Mangandioxyd stets eine dunkelbraune Farbe zeigt. Die erhaltenen Befunde sprechen aber nicht dafür. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte eine allotropische Modifikation gegenüber dem mit Brom ausgeschiedenen Mangandioxyd vorliegen. Genau wie die eben beschriebenen Versuche wurde nun noch ein solcher ohne Zusatz von Schwefelsäure und ohne Anwendung von Wärme ausgeführt, und das ungelöste und gelöste Mangan nach 48 Stunden bestimmt. Es ergaben sich hierbei Werte, die sich vollkommen mit den übrigen deckten. Diesen etwas umständlichen Versuchen ließ ich nun noch eine Reihe einfacherer folgen, bei denen das in Lösung befindliche Manganosulfat nicht weiter berücksichtigt wurde. Ich ließ Permanganat und Manganosulfatlösungen in wechselnden Mengen und in verschiedener Stärke, mit und ohne Schwefelsäure und mit und ohne Anwendung von Wärme aufeinander einwirken. Es sollte festgestellt werden, ob nur eine Umsetzung des Manganosulfats mit dem Permanganat zu Mangandioxyd stattfände, oder ob auch noch andere Manganverbindungen dabei in Betracht kämen und auch, ob gleichzeitig mit diesen Umsetzungen sich eine Sauerstoffentwicklung vollzöge. Wurde nur Mangandioxyd gebildet, so mußte der Verbrauch an Thiosulfat sich mit der zugesetzten Menge an Permanganat decken, anderenfalls mußte weniger Thiosulfat verbraucht werden. Die zugesetzten Permanganatmengen waren so bemessen, daß bei dem einen Versuch annähernd die dem Manganosulfat äquivalente Menge und bei dem anderen ein großer Überschuß davon vorhanden war.

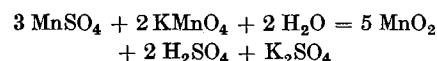
Tabelle I.
Einwirkung von Manganosulfat auf Permanganatlösungen.

Nr.	50 ccm Manganosulfatlösung = 5,44 mg Mn + 20 ccm $1/100$ -n. Permanganat = 2,2 mg Mn: 100 ccm dest. Wasser, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure	Berechneter Gesamt-mangangehalt	Berechneter MnO ₂ und KMnO ₄ gehalt aus $MnSO_4$ und $KMnO_4$	Ausgeschiedenes Mangan (MnO_2)	In Lösung gebliebenes $MnSO_4$	Gefundener Gesamt-mangan-gehalt	Verlorenes Mangan aus der Differenz berechnet			
								mg Mn.	mg Mn.	mg Mn.
1	Verd. H_2SO_4 : 0 (1 + 3)	7,64	5,5	2,14	I. 5,36 II. 5,58 III. 5,68	I. 2,04 II. 1,79 III. 1,92	I. 7,4 II. 7,37 III. 7,45	0,24	0,27	0,19
2	desgl. : 5 ccm	7,64	5,5	2,14	I. 5,22 II. 5,17 III. 5,53	I. 1,89 II. 2,09 III. 1,92	I. 7,11 II. 7,26 III. 7,45	0,53	0,38	0,19
3	desgl. : 10 „	7,64	5,5	2,14	I. 5,0 II. 5,11 III. 5,25	I. 2,28 II. 2,36 III. 2,28	I. 7,28 II. 7,47 III. 7,53	0,36	0,17	0,11
4	desgl. : 20 „	7,64	5,5	2,14	I. 4,82 II. 4,98 III. 5,2	I. 2,5 II. 2,47 III. 2,36	I. 7,32 II. 7,45 III. 7,56	0,32	0,19	0,08
5 ¹⁾	desgl. : 0	7,64	5,5	2,14	I. 5,44	I. 1,92	I. 7,36			0,28

¹⁾ Bei diesem Versuch wurde keine Wärme angewendet, sondern das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen und dann das ausgeschiedene und das in Lösung befindliche Mangan bestimmt.

Die Befunde, die auf Tabelle II zusammengestellt sind, zeigen, daß größere Verluste an Sauerstoff nur in der Wärme eingetreten waren, und zwar bei Zusatz und ohne Zusatz von Säure, aber nur dann, wenn Permanganat in großem Überschuß vorhanden war. Bei schwachen Lösungen war der Verlust an Sauerstoff ohne Säurezusatz größer als mit Säure, bei stärkeren Lösungen der Verlust ziemlich gleich, aber größer als bei den schwächeren Lösungen. Die sonstigen Unterschiede auf der Tabelle zwischen Permanganat und Thiosulfat sind sehr gering, aber sie markieren sich auch noch bei den Gemischen, die kalt standen und Permanganat im Überschuß enthielten, bei denen ohne Säurezusatz mehr als bei denen mit Säure. Durch Schwefelsäure wird die Ausscheidung des Mangandioxyds verlangsamt, und dadurch die Einwirkung dieses auf Permanganat geringer. Daß eine katalytische Eigenschaft beim Mangandioxyd vorliegt, darauf weisen die großen Verluste an Sauerstoff hin, die auf der Tabelle II, unter den Nummern 4, 8, 12 und 16 verzeichnet sind. Ich werde auf diese Frage noch einmal wieder zurückkommen. Die Zahlen, sowohl auf Tabelle II als auch auf Tabelle I, sprechen jedenfalls dafür, daß die Reaktion zwischen Manganosulfat und Permanganat nach der Gleichung von R o s c o e und S c h o r l e m m e r verläuft, und die Methode von A. G u y a r d¹¹⁾ zu richtigen Ergebnissen führen muß. Würden andere Manganverbindungen dabei in Frage kommen oder Sauerstoff entwichen sein, so hätte sich das an dem Verbrauch an Thiosulfat zeigen müssen. Ob intermediär Zwischenprodukte auftreten, wie von S k r a b a l angenommen wird, ist praktisch von keiner Be-

deutung. Meine Ergebnisse widersprechen den Ansichten S k r a b a l s, daß neben der Bildung von Mangandioxyd gleichzeitig Sauerstoff entwickelt werden soll, decken sich aber mit den Beobachtungen von S a r k a r und D u t t a, nach denen die Sauerstoffentwicklung erst einsetzt, nachdem sich Manganosulfat und Permanganat umgesetzt haben. S a r k a r und D u t t a beschreiben in ihrer Publikation unter Nr. 4 folgenden Versuch. Sie ließen auf eine Lösung von 1,234 g Manganosulfat 4 Hydrat in 250 ccm Wasser + 20 ccm Normalschwefelsäure 18,4 ccm n. Permanganat einwirken, genau wie nach der Gleichung:



erforderliche Menge, wobei sie keine Sauerstoffentwicklung bemerkten. Als sie dann weitere 8,6 ccm n. Permanganat hinzufügten, wurden in den nächsten 2 Stunden 37 ccm Sauerstoff entwickelt, dann ging die Entwicklung langsam weiter. Wenn man bei diesem Versuch eine Berechnung anstellt, so ergibt sich, daß 18,6 ccm n.-Permanganat 0,588 g KMnO_4 entsprechen. Wurde diese Permanganatmenge zu Mangandioxyd reduziert, so mußten 89 mg = 36,7 ccm Sauerstoff frei werden. Es war also bei dem angestellten Versuch der ganze Sauerstoff frei geworden. Wenn nachträglich die Sauerstoffentwicklung nach den Angaben S a r k a r s und D u t t a s langsam weiter ging, so kann diese nur durch Lösen des vorhandenen Mangandioxyds durch Schwefelsäure bedingt gewesen sein. Mangandioxyd konnte wegen des geringen Säuregehaltes nur sehr langsam in Lösung gehen und infolgedessen

Tabelle II.
Einwirkung von Manganosulfat auf Permanganatlösungen.

Nr.	Manganosulfat in 100 ccm destilliert. Wasser mg Mn.	Verdünnte H_2SO_4 (1 + 3) ccm	Permanganatlösung		Thiosulfatlösung		Temperatur: kalt: Zimmer-temperatur. Warm: siedendes Wasserbad	Ein-wirkungs-dauer Stunden	
			$\frac{1}{100}\text{-n.}$ ccm	$\frac{1}{10}\text{-n.}$ ccm	$\frac{1}{100}\text{-n.}$ ccm	$\frac{1}{10}\text{-n.}$ ccm			
1	5,44	0	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,7	II. 30,0	—	kalt 2
2	5,44	0	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 59,0	II. 59,4	—	„ 2
3	5,44	0	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,3	II. 29,7	—	warm 2
4	5,44	0	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 49,7	II. 50,2	—	„ 2
5	5,44	5,0	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,6	II. 30,0	—	kalt 2
6	5,44	5,0	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 59,5	II. 60,0	—	„ 2
7	5,44	5,0	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,0	II. 29,5	—	warm 2
8	5,44	5,0	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 54,4	II. 54,9	—	„ 2
9	54,4	0	—	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,7	II. 30,0	kalt 2 $1\frac{1}{2}$
10	54,4	0	—	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 59,0	II. 59,7	„ 2 $1\frac{1}{2}$
11	54,4	0	—	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,5	II. 30,0	warm 2 $1\frac{1}{3}$
12	54,4	0	—	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 44,5	II. 46,4	„ 2 $1\frac{1}{2}$
13	54,4	5,0	—	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,8	II. 30,0	kalt 2 $1\frac{1}{2}$
14	54,4	5,0	—	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 59,4	II. 59,7	„ 2 $1\frac{1}{2}$
15	54,4	5,0	—	I. 29,7	II. 30,0	—	I. 29,3	II. 29,8	warm 2 $1\frac{1}{2}$
16	54,4	5,0	—	I. 59,4	II. 60,0	—	I. 43,7	II. 46,0	„ 2 $1\frac{1}{2}$

¹¹⁾ Chem. News. 211, 292 (1863).

nur eine langsame Sauerstoffentwicklung stattfinden. Die großen Mengen, die vorher frei wurden, müssen daher auf den katalytischen Einfluß des Mangandioxyds zurückgeführt werden. Ein Versuch, der noch zur Aufklärung der katalytischen Eigenschaften des Mangandioxyds dienen sollte, wurde folgendermaßen ausgeführt. Die nachstehenden Gemische,

- I. $\text{MnO}_2 = 1,76 \text{ mg Mn}$
Destilliertes Wasser 100 ccm
 $1/100\text{-n. Permanganatlösung} = 20 \text{ ccm}$
- II. 100 ccm destilliertes Wasser
 $1/100\text{-n. Permanganatlösung} = 20 \text{ ccm}$.

wurden eine Zeitlang auf ein siedendes Wasserbad gestellt, bis eine teilweise Reduktion eingetreten, aber eine deutliche Rotfärbung noch zu erkennen war. Nach dem Erkalten wurden je 5 ccm verd. Schwefelsäure und einige Krystalle Jodkalium zugefügt und dann das ausgeschiedene Jod zwecks Feststellung der Umsetzung des Permanganats mit $1/100\text{-n. Thiosulfat}$ gemessen. Bei einer vollständigen Umsetzung von 20 ccm $1/100\text{-n. Permanganat}$ zu Mangandioxyd verringert sich der Verbrauch an $1/100\text{-n. Thiosulfat}$ von 20 ccm auf 8 ccm. Durch Multiplikation der jeweiligen Differenz mit $5/3$ läßt sich also der Verbrauch an Permanganatlösung feststellen. Der Verbrauch an Thiosulfatlösung betrug für Mischung I: 23,3 und für Mischung II: 17,8 ccm. Daraus berechnet sich:

$1/100\text{-n. Thiosulfat}$			
I. 1,89 mg Mn als MnO_2 . . .	= 6,9 ccm		
20 ccm $1/100\text{-n. Permanganat}$	= 20,0 ccm		
<u>Zusammen</u> = 26,9 ccm			
Verbrauch an Thiosulfat . . . = 23,3 ccm			
Differenz = 3,6 ccm			
also $3,6 \cdot 5/3 = 6,0 \text{ ccm Permanganat} = 30,0\%$ waren umgesetzt.			
$1/100\text{-n. Thiosulfat}$			
II. 20 ccm $1/100\text{-n. Permanganat}$ = 20,0 ccm			
Verbrauch an Thiosulfat = 17,8 ccm			
Differenz = 2,2 ccm			

also $2,2 \cdot 5/3 = 3,7 \text{ ccm Permanganat} = 18,5\%$ waren umgesetzt. Dest. Wasser waren für jeden Versuch im ganzen 280 ccm verbraucht worden. Da nun der Verbrauch an $1/100\text{-n. Permanganat}$ für 100 ccm dest. Wasser 0,6 ccm betrug, so muß man zu dem Schluß kommen, daß das Mangandioxyd in geringem Maße katalytisch gewirkt hatte. Sarakar und Duttta vertreten die Ansicht, daß die katalytische Eigenschaft des Mangandioxyds nur einsetzt, wenn Säure vorhanden ist, und eine Bildung von Manganosulfat stattfinden kann. Nach meinen Versuchen möchte ich annehmen, daß dem Mangandioxyd eine direkte katalytische Eigenschaft beizumessen ist. Für die Reduktion des Permanganats kommen organische Substanzen, Manganosulfat und der katalytische Einfluß des Mangandioxyds in Betracht. Letzterer wird erhöht durch Wärme, durch Konzentration der Lösungen, durch Überschuß an Permanganat und vielleicht auch noch durch irgendwelche andere Umstände.

Bei dem vorhin beschriebenen Versuche über den katalytischen Einfluß des Mangandioxyds auf

Permanganat hatte ich meine Berechnungen ohne weiteres unter der Voraussetzung angestellt, daß bei Abwesenheit von Säure durch organische Substanzen eine Reduktion des Permanganats zu Mangandioxyd stattfände. Um den Verlauf dieses Vorganges zu verfolgen, versetzte ich drei Gemische aus je 20 ccm $1/100\text{-n. Permanganat} + 80$ Kubikzentimeter dest. Wasser mit einigen Tropfen Alkohol und stellte sie eine Zeitlang auf ein siedendes Wasserbad. Zu weiteren drei Gemischen wurde an Stelle von Alkohol etwas Traubenzucker gesetzt und in derselben Weise verfahren. Nachdem sich die Reduktionen vollzogen hatten, wurden nach dem Abkühlen je 5 ccm verd. Schwefelsäure und einige Krystalle Jodkalium zugefügt und dann die ausgeschiedenen Jodmengen mit $1/100\text{-n. Thiosulfat}$ titriert. Die verbrauchten Mengen waren folgende:

1. mit Alkohol			
I.	II.	III.	Berechnet auf MnO_2
8,0	7,9	8,0	8,0 ccm
2. mit Traubenzucker			
I.	II.	III.	Berechnet auf Mn_2O_3
4,2	4,0	4,1	4,0 ccm.

Bei den ersten Gemischen war kein Niederschlag entstanden, sondern das Mangandioxyd befand sich in kolloidalem Zustande. Bei den zweiten Gemischen hatte eine Ausflockung stattgefunden, so daß der Niederschlag gut abfiltriert werden konnte. Der Versuch wurde dann nochmals wiederholt, und das Filtrat auf Mangan untersucht. Dieses erwies sich als vollkommen manganfrei. Aus diesen Befunden geht hervor, daß man nicht ohne weiteres annehmen kann, daß durch organische Substanzen bei Abwesenheit von Säure eine Reduktion des Permanganats nur bis zum Mangandioxyd erfolgt. Sind die organischen Substanzen stark reduzierender Art, so schreitet die Reduktion weiter fort. Ob diese sich nun bis zum Manganoxyd ausdehnt, konnte sich nicht bemerkbar machen, da, falls eine solche überhaupt stattfände, das Manganoxyd sich sofort wieder zu Mangandioxyd oxydieren würde.

Da bei meinen obigen Berechnungen, die den Nachweis über den katalytischen Einfluß des Mangandioxyds zeigen sollten, nur Mangandioxyd in Rechnung gezogen wurde, so möchte ich einem Einwande, der mir nach dieser Richtung hin gemacht werden könnte, gleich begegnen. Wenn stark reduzierende Substanzen Permanganat bis zum Manganoxyd zu reduzieren vermögen, so dürfte dieser Fall doch wohl nur dann eintreten, wenn eine vollständige Reduktion des Permanganats zu Mangandioxyd vorhergegangen ist. Zur Klärung dieser Frage stellte ich ein Gemisch von 25 mg Traubenzucker in 100 ccm dest. Wasser mit 40 ccm $1/100\text{-n. Permanganatlösung}$ eine Zeitlang auf ein siedendes Wasserbad. Es hatte dann eine teilweise Reduktion stattgefunden, aber ein Niederschlag war nicht zur Ausscheidung gekommen. Solche kolloidale Lösungen kann man leicht durch Zusatz eines Salzes zur Ausflockung bringen. Ich fügte eine Messerspitze voll Kochsalz hinzu, ließ das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen und filtrierte dann den entstandenen Niederschlag ab. Im Filtrat waren noch reichliche Mengen Permanganat vorhanden. Der Niederschlag mit dem Filter wurde

dann mit 100 ccm dest. Wasser übergossen und diesem Gemisch, sowie auch dem Filtrate, einige Krystalle Jodkalium, sowie 5 ccm verd. Schwefelsäure zugefügt, und das ausgeschiedene Jod mit $1/100$ -n. Thiosulfat bestimmt. Verbraucht wurden:

Für das Filtrat: 9,7 ccm,

Für den Niederschlag: 11,3 ccm.

Bei der Titration von Permanganatlösung entspricht 1 ccm $1/100$ -n. Thiosulfat 0,11 mg Mn, bei der Titration von Mangandioxyd 1 ccm 0,275 mg Mn. Das Filtrat enthielt also $9,7 \times 0,11 = 1,06$ mg Mn., der Niederschlag $11,3 \times 0,275 = 3,11$ mg Mn., also zusammen 4,17 mg Mn. Die zur Anwendung gekommenen 40 ccm $1/100$ -n. Permanganat entsprechen 4,4 mg Mn. Bei einer Reduktion des Permanganats zu Manganoxyd hätte ich für den Niederschlag statt 11,3 ccm nur die Hälfte an Thiosulfat verbrauchen müssen. Die Versuche zeigen also, wie vorauszusehen war, daß bei einem Überschuß an Permanganat durch stark reduzierende Substanzen eine Reduktion zu Mangandioxyd, dagegen bei einem Überschuß von dem Reduktionsmittel eine weitere Reduktion zu Manganoxyd stattfinden kann.

Nach Besprechung der für die Reduktion in Betracht kommenden Einflüsse lasse ich nun noch die Ergebnisse einiger Versuche folgen, die veranschaulichen sollen, ob die oben beschriebenen Umsetzungen des Permanganats bei der Bestimmung der organischen Substanzen nach K u b e l die erhaltenen Werte in dem Maße beeinflussen können, daß die Methode bezüglich ihrer Brauchbarkeit in Frage gestellt wird. Zu diesem Zwecke wurden eine Reihe Oxydierbarkeitsbestimmungen ausgeführt, bei denen nur dest. Wasser zur Verwendung kam, teils allein, teils mit einem Zusatz von Manganosulfat in wechselnden Mengen. Diese waren so gewählt, daß der Mangangehalt dem von 5 resp. 10 ccm $1/100$ -n. Permanganatlösung gleich kam. Außerdem

wurden die Säuremengen variiert. Die Befunde befinden sich auf Tabelle III. Diese zeigen eine ziemliche Übereinstimmung und entsprechen im allgemeinen den Permanganatmengen, die für 100 ccm dest. Wasser verbraucht werden. Nur die unter 9, 10 und 11 in Rubrik III eingeklammerten Werte sind wesentlich niedriger. Es gelangten für diese Bestimmungen bereits austitrierte Gemische zur Verwendung, denen von neuem Permanganatlösung zugesetzt wurde, und zwar nicht 15 sondern 25 ccm, damit nach Umsetzung des vorhandenen Manganosulfats mit Permanganat von diesem noch reichliche Mengen übrig blieben. War nun durch diese Umsetzung oder durch etwa in Lösung gegangenes Mangandioxyd ein Verlust an Sauerstoff eingetreten, dann mußte der Permanganatverbrauch höher ausfallen. Dies war aber nicht der Fall, sondern die Befunde fielen im Gegenteil niedriger aus, was seinen Grund darin hatte, daß bei diesen Bestimmungen die organischen Substanzen im Wasser bereits oxydiert waren. Hieraus ergibt sich, daß Manganosulfat in Mengen, wie sie in der Praxis vorkommen können, keinen merklichen Einfluß auf die Befunde ausübt.

Zum Schluß wurde dann eine Reihe von Oxydierbarkeitsbestimmungen ausgeführt, bei denen eine Tanninlösung zur Verwendung kam. Auch hier wurden die Schwefelsäuremengen variiert und einigen Bestimmungen Manganosulfat zugesetzt. Die Ergebnisse sind auf Tabelle IV zusammengestellt; diese repräsentieren auch brauchbare Werte. Die eingeklammerten niedrigen Werte in den Rubriken IV und VI erklären sich auch hier dadurch, daß bereits austitrierte Gemische benutzt wurden, denen von neuem Tannin- und Permanganatlösung zugesetzt wurde. Die Werte fielen, trotz der Anwesenheit reichlicher Mengen Manganosulfates nicht höher aus, sondern niedriger, das Fehlen der organischen Substanz in dem dest. Wasser war auch hier wieder in deutlicher Weise markiert worden. Auch die Bestimmungen, denen direkt Manganosulfat zugesetzt wurde, gaben normale Befunde. —

Bei diesen Oxydierbarkeitsbestimmungen wurden die Gemische nicht 10 Minuten gekocht, sondern eine halbe Stunde auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Dies Verfahren ist bekannt und auch in der

Tabelle III.
Oxydierbarkeitsbestimmungen von destilliertem
Wasser mit und ohne Zusatz von Manganosulfat.

Nr.	Manganosulfat in 100 ccm dest. Wasser	Zugesetzte Menge der verd. H_2SO_4 (1 + 3)			Verbrauchte Menge der $1/100$ -n. Perman- ganatlösung		
		mg Mn.	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
1	0,544		1,0	15,0	0,7	0,8	0,7
2	0,544		3,0	15,0	0,7	0,7	0,8
3	0,544		5,0	15,0	0,5	0,6	0,7
4	0,544		10,0	15,0	0,8	0,8	0,9
5	1,088		1,0	15,0	0,6	0,9	0,9
6	1,088		3,0	15,0	0,9	1,0	0,7
7	1,088		5,0	15,0	0,9	0,9	0,7
8	1,088		10,0	15,0	1,0	1,0	0,9
9	Dest. Wasser ohne Manganosulfat		1,0	15,0	0,9	0,8	(0,3)
10	desgl.		3,0	15,0	0,9	0,6	(0,2)
11	desgl.		5,0	15,0	0,9	0,8	(0,2)

Tabelle IV.
Oxydierbarkeitsbestimmungen von Tanninlösungen
mit und ohne Zusatz von Manganosulfat.

Nummer	10 ccm Tannin- lösung ca. 1:10000:100 ccm dest. Wasser + 15 ccm $1/100$ -n. Per- manganat + verd. H_2SO_4 (1 + 3)	Verbrauch an $1/100$ -n. Perman- ganatlösung in ccm							
		Verd. H_2SO_4 :	I	II	III	IV	V	VI	VII ¹
1	1 ccm	6,5	6,5	6,6	(6,1)	6,6	(6,2)	6,5	6,4
2	desgl. 3 ccm	7,1	6,5	6,6	(6,3)	6,7	(6,1)	6,6	6,6
3	desgl. 5 ccm	6,7	6,5	6,7	(6,1)	6,7	(6,1)	6,7	6,7
4	desgl. 10 ccm	6,7	6,8	6,7	(6,4)	6,8	(6,3)	6,7	6,7

¹) Zusatz von 0,544 mg Mn. als Sulfat.

²) „ „ 1,088 „ „ „ „

Literatur empfohlen worden.¹²⁾ Bei 10 Minuten langem Kochen war der Verbrauch an Permanganat für die von mir verwendete Tanninlösung annähernd derselbe; ich entschloß mich für das letztere Verfahren; da die Werte gleichmäßiger ausfallen, und um kleine Unterschiede, auf die es mir hier ankam, besser hervortreten zu lassen. —

Die Ergebnisse auf den Tabellen III und IV haben also gezeigt, daß die von Sarkar und Duttat, sowie von Skratal beschriebenen und auch von mir bestätigten Umsetzungen bei der Einwirkung von Permanganat auf organische Substanzen bei der Kubelischen Methode keinen störenden Einfluß ausüben. Die von Kubel vorgeschriebene Menge und Verdünnung der Permanganatlösung, sowie der verd. Schwefelsäure sind sehr günstig gewählt, die letztere ist ausreichend, um die Ausscheidung von Mangandioxyd zu verlangsamten und andererseits ist sie nicht stark genug, von dem schließlich ausgeschiedenen Mangandioxyd in kurzer Zeit nennenswerte Mengen in Lösung zu bringen. Durch die Umsetzung des sich zunächst bildenden Manganosulfats mit dem Permanganat können keine Verluste an Sauerstoff entstehen, da das sich bildende Mangandioxyd soviel Sauerstoff abgeben kann, wie der umgesetzten Permanganatmenge entspricht. Verluste an Sauerstoff würden nur dadurch entstehen können, daß das im Laufe des Kochens ausgeschiedene Mangandioxyd wieder in Lösung ginge oder das Mangandioxyd katalytisch aus dem Permanganat Sauerstoff frei mache. Diese beiden Fehlerquellen, mit denen bei Verwendung von konz. Lösungen und bei einem hohen Schwefelsäuregehalt sicher gerechnet werden muß, können aber bei der Kubelschen Bestimmung als unwesentlich ausgeschaltet werden.

Daß die Kubelsche Bestimmung noch Fehler in sich birgt, darauf habe ich eingangs meiner Ausführungen schon hingewiesen. Hat man z. B. Wässer mit hohem Kochsalzgehalt, so werden die Bestimmungen ganz fehlerhaft, so daß man nur auf Umwegen zu richtigen Ergebnissen kommen kann. E. Ruppins¹³⁾ empfiehlt für salzhaltige Wässer die Beutlung von Korrektionstabellen oder läßt die Bestimmung in alkalischer Lösung nach Schulze ausführen, wobei er die Methode dahin modifiziert hat, daß er den Oxydationskolben mit einem Aufsatz, in dem sich Jodkaliumlösung befindet, versieht, damit nach Zusatz der Schwefelsäure etwa gebildetes Chlor in diesem aufgefangen wird. Die Jodkaliumlösung wird nach Schluß in den Kolben zurückgegeben und die Titration mit Thiosulfatlösung vorgenommen.

Abgesehen von dem störenden Einfluß der Chloride können auch, beim Vorhandensein von reichlichen Mengen salpetriger Säure im Wasser, Fehler entstehen, wenn nicht in rationeller Weise verfahren wird. Beim Erhitzen eines Wassers mit verd. Schwefelsäure wird ein Teil der salpetrigen Säure ausgetrieben, der andere Teil, der übrig bleibt, wird dann durch Permanganat oxydiert. Würde man also auf salpetrige Säure korrigieren, so würde man zuviel Permanganat in Abzug brin-

gen, beim Weglassen der Korrektur würde dagegen der Fehler noch größer werden. Ich möchte diesen Fall an einem einfachen Versuch kennzeichnen. Einem Gemisch aus 100 ccm dest. Wasser und 5 ccm verd. Schwefelsäure wurden 2 mg N_2O_3 als Kaliumnitrit zugesetzt, dann wurde bis zum Sieden erhitzt, Permanganatlösung zugegeben, und die Oxydierbarkeitsbestimmung in der üblichen Weise ausgeführt. Der Verbrauch an $1/100\text{-n}$. Permanganat betrug 7,7 ccm, wohingegen $0,19^2 = 10,6$ ccm hätten verbraucht werden müssen. Wurde die Bestimmung aber so ausgeführt, daß das Gemisch von Wasser, Säure und N_2O_3 sofort mit Permanganatlösung versetzt und eine halbe Stunde auf ein siedendes Wasserbad gestellt wurde, so betrug der Permanganatverbrauch genau 10,6 ccm.

Auch eine Frage, die bei der Benutzung der Kubelschen Methode Erwähnung verdient und sowohl theoretisch als auch praktisch nicht ohne Bedeutung ist, möchte ich nicht unerwähnt lassen. Im allgemeinen dürfte bei der Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser die Absicht vorliegen, die Oxydation der Stoffe zu bestimmen, die wirklich im Wasser vorhanden sind. Beim Kochen mit Schwefelsäure können aber durch Hydrolyse oder auch durch Abbau vorhandener organischer Stoffe, Produkte entstehen, die eine weitaus höhere Oxydierbarkeit aufweisen, als die ursprünglich vorhandene. So ist z. B. die reduzierende Einwirkung von Stärke auf Permanganat verhältnismäßig nur gering, dagegen steigt dieselbe beim Zusatz von Säure durch Bildung von Glykose zu einer bedeutenden Höhe an. Es sind nach dieser Richtung hin bereits im hiesigen Institut vergleichende Versuche angestellt worden, auf die ich aber noch nicht näher eingehen möchte, da diese noch zu keinem befriedigenden Abschluß geführt haben. Vielleicht ist z. B. bei Abwässern aus Stärkefabriken usw. die Überführung der Stärke in Glykose und der dadurch auftretende hohe Befund der Oxydierbarkeit für die Bewertung von Oxydationskörpern ganz zweckmäßig, da durch den im Oxydationskörper eintretenden Abbau der Stoffe sich eine Verminderung der organischen Substanz in den Abflüssen bemerkbar machen müßte. Bei einem Verfahren ohne Säure könnten Fälle eintreten, bei denen die Oxydierbarkeit in den Abflüssen einen Anstieg erfährt, wodurch sich die Bewertung der Körper nach den Oxydierbarkeitsbefunden komplizierter gestalten würde. Es wäre erwünscht, wenn zu dieser jedenfalls nicht unwichtigen Frage von berufener Seite einmal Stellung genommen würde.

Schlußfolgerungen.

Aus meinen Versuchen geht hervor, daß bei der Bestimmung der organischen Substanzen mittels Permanganat in schwefelsaurer Lösung nach Kubel die direkte Einwirkung der Schwefelsäure auf Permanganat und auf gebildetes Mangandioxyd in Rücksicht auf einen Verlust an Sauerstoff ohne Bedeutung ist. Die Richtigkeit der Befunde wird vielmehr durch die Schwefelsäure begünstigt, indem diese die Umsetzung des sich bildenden Manganosulfats mit dem Permanganat zu Mangandioxyd verzögert.

¹²⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 41, 894 (1906).

¹³⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 3, 676 (1900); 8. 418 (1904).

Die Umsetzung von Manganosulfat mit Permanganat verläuft im Sinne der Guyard'schen Reaktion und nach der von Rose und Schorle in mehr angenommenen Gleichung.

Dem Mangandioxyd ist ein katalytischer Einfluß auf die Reduktion des Permanganats zu Mangandioxyd zuzuschreiben, der erhöht wird durch Wärme, durch Konzentration der Lösungen, durch einen Überschuß an Permanganat und vielleicht noch durch andere Einflüsse. Für die Kubel'sche Bestimmung ist unter den vorgeschriebenen Bedingungen der katalytische Einfluß ohne Bedeutung.

Die Reduktion des Permanganats durch organische Substanzen verläuft in saurer Lösung unter Bildung von Manganosulfat und ev. unter gleichzeitiger Ausscheidung von Mangandioxyd, in neutraler Lösung unter Bildung von Mangandioxyd, kann sich aber in diesem Falle bei einem Überschuß an organischen, namentlich stark reduzierenden Substanzen, bis zum Manganoxyd fortsetzen.

Bei den Oxydierbarkeitsbestimmungen muß Permanganat stets in reichlichem Überschuß vorhanden sein, da sich sonst ev. ausgeschiedenes Mangandioxyd an der Oxydation beteiligen könnte, dadurch aber die Oxydation verlangsamt, und die Befunde zu niedrig ausfallen würden. Der oft empfohlene Zusatz von Manganosulfat bei Wässern, die viel Chloride enthalten, ist daher auch aus diesem Grunde nicht empfehlenswert, da er eine Vermehrung des Mangandioxyds zur Folge hat; es empfiehlt sich vielmehr in solchen Fällen die Methode von Schulze zur Anwendung zu bringen.

Nach meinen Versuchen kann die Kubel'sche Methode, abgesehen von einigen Mängeln, die ihr sicher noch anhaften, für die Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser sehr gute Verwendung finden, und infolgedessen als ein brauchbarer Faktor für die Bewertung von Wässern mitbenutzt werden.

[A. 83.]

Über Rohölfeuerung in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Von K. PIETRUSKY.

(Eingeg. 10. 5. 1911.)

Wenn C. Haslinger in seinen in dieser Z. (S. 625, 687, 817) veröffentlichten Reiseindrücken von den Vereinigten Staaten bemerkt, daß „die Zeiten, da das erbohrte Rohöl („crude oil“) als Heizmaterial für Dampfkessel, für metallurgische und andere technische Zwecke ausgedehnte Verwendung fand, im allgemeinen vorüber sind,“ so soll sich dies, was allerdings aus dem zitierten Bericht nicht zu erkennen ist, offenbar nur auf die von ihm besuchten Oststaaten beziehen. Die dort und in den mittleren Staaten geförderten Leichtöle lassen sich natürlich weit besser in den Raffinerien verwerten. Anders steht es aber mit dem in den westlichen Staaten geförderten Schweröl, das in gewaltigen Mengen zur Rohölfeuerung verwendet wird.

Nach dem Bericht des Washingtoner geologi-

schen Vermessungsamtes über die Petroleumproduktion der Vereinigten Staaten i. J. 1909 sind von der gesamten Verbrauchsmenge von rund 195 950 000 Faß (von 159 l) 50 720 000 Faß für Heizzwecke verwendet worden, und zwar in Californien 37,7 Mill., Texas 5,7 Mill., Kansas und Oklahoma 4,7 Mill., Louisiana 2,5 Mill., Illinois 0,1 Mill. Faß. Dagegen wurden von der Ölförderung des „appalachischen“ Ölfeldes nur 2500 Faß und von derjenigen des „Lima“-Ölfeldes auch nur 4700 Faß für diesen Zweck verbraucht. Im Jahre 1908 hatte der Verbrauch von Heizöl im ganzen 40,4 Mill. Faß (bei einem Gesamtverbrauch von 193,5 Mill. Faß) und i. J. 1907 32,6 Mill. Faß (bei einem Gesamtverbrauch von 172 Mill. Faß) betragen. Die Rohölfeuerung hat also in den beiden letzten Berichtsjahren einen sehr bedeutenden Fortschritt gemacht.

Die größten Konsumenten von Heizöl sind die Eisenbahnen. Nach dem Washingtoner Bericht ist ihr Verbrauch von 15,6 Mill. Faß i. J. 1906 auf 18,9 Mill. Faß i. J. 1907 gestiegen, i. J. 1908 wieder auf 16,9 Mill. Faß gesunken, um i. J. 1909 aber auf 19,9 Mill. Faß hinaufzugehen. Die mit Ölfeuerung zurückgelegte Strecke betrug im letzten Jahre insgesamt 72,9 Mill. engl. Meilen gegenüber 64,3 Mill. und 74 Mill. Meilen in den beiden vorhergehenden Jahren. Der durchschnittliche Ölverbrauch für 1 zurückgelegte Bahnmeile stellt sich auf 3,93 Faß für 1907, 3,81 Faß für 1908 und 3,66 Faß für 1909, ein Beweis für die Einführung rationeller und sparsamerer Feuerungsmethoden. Zum größten Teil dient zur Heizung rohes Öl, wenngleich auch bedeutende Mengen von Raffinerierückständen dafür verwendet werden. Neben den vielen sonstigen Vorteilen, welche mit der Ölfeuerung verbunden sind, gestattet sie auch Lokomotiven von einer Größe zu bauen, die bei Verwendung von Kohlenfeuerung unmöglich sein würde. Die Southern Pacific Railroad Co. hat z. B. für den Frachtverkehr über die Sierras zwischen Sacramento und Reno im Staate Nevada eine Lokomotive mit Ölfeuerung herstellen lassen, die ein Gewicht von 300 t hat. Eine derartige Maschine mit Kohle heizen zu wollen, würde die Arbeitskräfte irgendeines Heizers übersteigen.

Ein großer Teil des Heizölverbrauches entfällt auf Dampfschiffe. Bereits i. J. 1904 war die Ölfeuerung so in Aufnahme gekommen, daß San Francisco den Heimatshafen von 137 Schiffen mit einem Tonnengehalt von zusammen 106 543 t bildete, die Öl als Heizmaterial benutzten. Schon damals gab es Lagervorrichtungen für Heizöl in Los Angeles, Port Hartford, San Francisco und Portland an der Küste des Stillen Ozeans, ferner an verschiedenen Punkten auf Hawaii, sowie in einigen asiatischen Hafenorten, von denen aus die Schiffe mit neuem Material versorgt werden konnten. Seitdem ist die Verwendung von Heizöl auf Schiffen der Handelsmarine bedeutend gestiegen. Auch die Bundesmarine hat sich dafür entschieden, nachdem die von dem „Bureau of Steam Engineering“ bereits i. J. 1902 begonnenen sehr umfangreichen praktischen Versuchsarbeiten äußerst günstige Resultate geliefert haben. Zunächst wurden die beiden Schlachtschiffe North Dakota und Delaware mit hilfsweisen Ölfeuerungsanlagen ausgerüstet, und da diese sich durchaus bewährt haben, so werden auch