

änderung für die beste<sup>a)</sup>). Es kann für sämtliche Arten der potentiometrischen Meßanalyse verwendet werden, auch für die Methode der Verwendung der Umschlags-elektrode und des gegengeschalteten Umschlags-potentials.

Den aufgeklappten Kasten, in dem die Apparatur untergebracht ist, zeigt Abb. 10, die Schaltungsskizze Abb. 11. In einem Stromkreis I wird durch zwei Akkumulatoren E (oder durch eine Taschenlampenbatterie) durch Regulierung der Widerstände  $R_1$  und  $R_2$ , eine auf dem Amperemeter A markierte Stromstärke eingestellt (Groß- und Feinstellung durch die Schraubenknöpfe s). Dann besteht zwischen a und b eine Spannungsdifferenz von 1,2 Volt. Davon kann mit Hilfe zweier auf den Widerständen  $w_1$  und  $w_2$ , schleifender Kontakte zz ein erwünschter Teilbetrag nach dem Stromkreis II abgezweigt werden, in dem die zu messende E. K. vermittels der Klemmen ii eingeschaltet wird und in dem sich das Galvanometer G als Nullinstrument befindet. Dieses kann mit Hilfe eines der beiden Druckknöpfe kk auf unempfindlich oder empfindlich momentan oder dauernd eingeschaltet werden.

Die Abzweigschleifer werden durch die Schraubenknöpfe zz betätigt, und zwar grob durch z<sub>1</sub>, fein durch z<sub>2</sub>. Mit diesen Schraubenknöpfen sind weiße Scheiben fest

<sup>a)</sup> Zu beziehen von der Siemens & Halske A.-G., Wernerwerk, Berlin-Siemensstadt.

verbunden, an deren Peripherie die Volt angegeben sind. An der Tangierung der Scheiben addiert man deren Angaben.

Will man das Galvanometer allein benutzen, z. B. für die Methode der Verwendung einer Umschlags-elektrode, so braucht man nur die Drähte, welche es mit dem Stromkreis II verbinden, zu lösen.

Eine andere und in der Apparatur einfachere und daher wohlfeilere Methode besteht darin, daß man nicht die E. K., sondern die Klemmenspannung zwischen Indikator- und Normal- oder Hilfselektrode mißt, indem man beide einfach durch einen Stromanzeiger verbindet. Solange die Widerstandsänderung der Untersuchungslösung während der Titration im Vergleich zum Gesamt-widerstand des dabei gebildeten Stromkreises zu vernachlässigen ist, sind ja dessen Ausschläge der E. K. proportional. Damit aber die bei der hier stattfindenden Stromlieferung notwendig auftretenden Zersetzung- und Polarisationserscheinungen nicht störend wirken, ist es notwendig, den Widerstand des Gesamtstromkreises groß zu wählen, was zur Erreichung genügender Ausschläge ein empfindliches Instrument erfordert. Das Mißliche ist aber hierbei, daß sich besonders bei kleiner Kapazität der Elektroden schwer konstante Ausschläge der Nadel einstellen. Nach meinen Erfahrungen arbeitet man, zumal im Besitze eines Potentiometers, nach der Kompensationsmethode ebenso schnell — und genauer.

(Fortsetzung folgt.) [A. 133.]

## Methodisches zur Auswertung von Analysen II.

Von Prof. Dr. OTTO LIESCHE, Seelze bei Hannover.

(Auszugswise mitgeteilt in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der Hauptversammlung zu Dresden.)

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

### Die „indirekte“ Analyse.

Man versteht unter „indirekter“ Analyse die Berechnung zweier mehr oder weniger schwierig analytisch zu trennender Stoffe (z. B. Na, K oder Cl, Br) nebeneinander aus zwei Bestimmungsformen unter Umgehung der analytischen Trennung. Die „indirekte“ Analyse wird, soweit angängig, gern vermieden, weil sie als verhältnismäßig ungenau gilt, und man weiß, daß kleine experimentelle Bestimmungsfehler oft einen außerordentlich viel größeren Fehler des errechneten Resultates zur Folge haben.

Die Berechnung wird meistens als recht umständlich angesehen. Soweit ein Rechenweg in der Literatur bei den betreffenden Vorschriften selbst angegeben ist, herrscht darin wenig Einheitlichkeit, und oft hat der Autor selbst nicht den kürzesten und rationellsten Weg gefunden. Deshalb ist es zu begrüßen, daß I. Koppel im Chemiker-Kalender<sup>1)</sup> den sachgemäßen Weg der algebraischen Entwicklung klar dargelegt und die zahlenmäßige Auswertung einzelner Fälle durch eine Hilfstabelle bequemgemacht hat.

Der Verfasser hat für verschiedene im Laboratorium vorkommende Fälle schon früher den gleichen Weg gewählt, ist aber dabei noch einen Schritt weiter gegangen in der Bereitstellung der Gleichungen für den unmittelbaren praktischen Gebrauch. Wie das geschehen ist, zeigt ein Blick auf die nachfolgenden Tabellen. Jeder gesuchte Einzelwert besteht aus der Differenz zweier Termen, die ihrerseits das Produkt einer der beiden experimentellen Bestimmungsgrößen mit einem konstanten Faktor darstellen. Gleichzeitig ist die Möglichkeit gegeben, nicht nur auf die wirklichen

Bestandteile des Ausgangsgemisches, sondern unmittelbar, ohne nachträgliche Umrechnung auf die Ionen oder Oxyde zu berechnen oder auf andere Kombinationen, die zu den ersten in einem bekannten stöchiometrischen Verhältnis stehen.

Für bestimmte vorliegende Arten der „indirekten“ Analyse ist damit der kürzeste Rechenweg gezeigt. In vielen Fällen ergeben sich sogar noch weitere Vereinfachungen durch eigentümliche Gesetzmäßigkeiten zwischen den Zahlenfaktoren, deren Sinn man beim Gebrauch der Gleichungen bald einsehen wird. Mit der Maschine geschieht die Berechnung eines gesuchten Bestandteiles in allen Fällen durch eine einzige fortlaufende Operation innerhalb einer Minute.

Die Bestimmungsformen A und B sowie die zu erreichenden Größen bedeuten entweder die Anzahl der gleichen absoluten Gewichtseinheiten oder die Gewichtsprozente der analysierten Ausgangssubstanz. Die erste Bestimmungsform A kann dann, aber muß nicht 100% betragen, sondern kann auch mit einem niedrigeren Prozentsatz, etwa durch Trocknen der Ausgangssubstanz oder aus einer komplizierteren Analyse (etwa NaCl, KCl bei Feldspat), herauskommen.

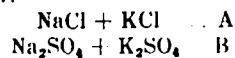
Wenn die zweite Bestimmung auf eine Titration begründet wird, sind die verbrauchten Kubikzentimeter mit b bezeichnet. b muß in diesem Fall auf die erste Bestimmungsform A bezogen werden oder auf die entsprechende Menge der ursprünglichen Ausgangssubstanz (100 g bei prozentualer Berechnung). Praktisch wird sehr oft für die Titration nur ein aliquoter Teil der bei der Analyse vorliegenden Gewichtsmenge in Betracht kommen, und dann sind die verbrauchten Kubikzentimeter vor dem Einsetzen in die Gleichung entsprechend umzuwerten.

<sup>1)</sup> Chemiker-Kalender 1928, Teil I, Seite 17.

Die Gleichungen geben aber nicht nur eine bequeme Berechnungsform der „indirekten“ Analyse. Vielmehr enthalten sie ohne weiteres das Kriterium dafür, einen wie großen Fehler des Resultates ein gewisser möglicher experimenteller Bestimmungsfehler nach sich zieht. Dies wird am besten an einem Beispiel verständlich: Aus dem ersten Beispiel der Tabelle 1

Tabelle 1. Natrium und Kalium.

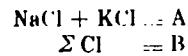
Bestimmungsform:



Berechnung:

Na	8,470 B	—	9,899 A
K	—	13,719 A	— 11,290 B
Na <sub>2</sub> O	— 11,417 B	—	13,342 A
K <sub>2</sub> O	— 16,526 A	—	13,600 B
NaCl	— 21,529 B	—	25,161 A
KCl	— 26,161 A	—	21,529 B

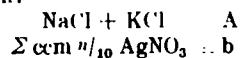
Bestimmungsform:



Berechnung:

Na	3,004 B	—	1,429 A
K	—	2,429 A	— 4,034 B
Na <sub>2</sub> O	— 4,049 B	—	1,925 A
K <sub>2</sub> O	— 2,925 A	—	4,823 B
NaCl	— 7,635 B	—	3,631 A
KCl	— 4,631 A	—	7,635 B

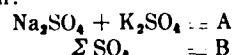
Bestimmungsform:



Berechnung:

Na	— 0,01065 b	—	1,429 A
K	—	2,429 A	— 0,01420 b
Na <sub>2</sub> O	— 0,01436 b	—	1,925 A
K <sub>2</sub> O	— 2,925 A	—	0,01710 b
NaCl	— 0,02707 b	—	3,631 A
KCl	—	4,631 A	— 0,02707 b

Bestimmungsform:



Berechnung:

Na	— 2,591 B	—	1,429 A
K	—	2,429 A	— 3,591 B
Na <sub>2</sub> O	— 3,493 B	—	1,925 A
K <sub>2</sub> O	— 2,925 A	—	4,326 B
NaCl	— 6,587 B	—	3,631 A
KCl	— 4,631 A	—	6,848 B
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 8,004 B	—	4,412 A
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 5,412 A	—	8,004 B

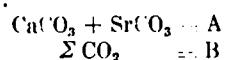
liest man sofort ab, daß die errechneten Werte für NaCl und KCl sich um 21,529 Einheiten verschieben, wenn B (die Summe der Sulfate) um eine Einheit falsch bestimmt wurde. (Die Einheiten sind wieder absolute Gewichte oder Prozente der Ausgangsstoffsubstanz.)

Eine Durchsicht des weiteren Inhalts der Tabellen zeigt nun, daß das vorgenannte Beispiel, welches als „Schulbeispiel“ der „indirekten“ Analyse zu gelten pflegt, das allerungünstigste ist, daß man z. B. eine viel bessere Annäherung zu erwarten hat, wenn man die Chloride nicht in die Sulfate überführt, sondern für die zweite Bestimmungsform eine gravimetrische oder titrimetrische Chlorbestimmung wählt. Die Tabellen erleichtern also die Auswahl unter verschiedenen experimentell möglichen Methoden.

Das Beispiel der Tabelle 6 betrifft den Goldschwefel als gleichzeitiges Zuschlags-, Färbe- und Vulkanisationsmittel für den Kautschuk. Man schreibt dem bei der Heißvulkanisation aus Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> austretenden Schwefel „in statu nascendi“ eine besondere Vulkanisationskraft zu

Tabelle 2. Calcium und Strontium.

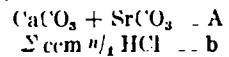
Bestimmungsform:



Berechnung:

Ca	2,828 B	—	0,843 A
Sr	—	1,843 A	— 4,192 B
CaO	— 3,957 B	—	1,180 A
SrO	— 2,180 A	—	4,957 B
CaCO <sub>3</sub>	— 7,063 B	—	2,105 A
SrCO <sub>3</sub>	— 3,105 A	—	7,063 B

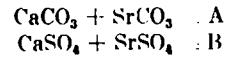
Bestimmungsform:



Berechnung:

Ca	0,06222 b	—	0,843 A
Sr	—	1,843 A	— 0,09222 b
CaO	— 0,08706 b	—	1,180 A
SrO	— 0,2180 A	—	0,10906 b
CaCO <sub>3</sub>	— 0,1554 b	—	2,105 A
SrCO <sub>3</sub>	— 0,3105 A	—	0,1554 b

Bestimmungsform:

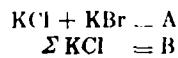


Berechnung:

Ca	3,450 B	—	4,293 A
Sr	—	6,956 A	— 5,113 B
CaO	— 4,827 B	—	6,007 A
SrO	— 8,227 A	—	6,047 B
CaCO <sub>3</sub>	— 8,615 B	—	10,721 A
SrCO <sub>3</sub>	— 11,721 A	—	8,615 B

Tabelle 3. Chlor und Brom.

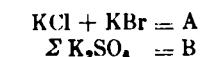
Bestimmungsform:



Berechnung:

Cl	— 1,273 B	—	0,798 A
Br	—	1,798 (A-B)	
KCl	— 2,677 B	—	1,677 A
KBr	—	2,677 (A-B)	

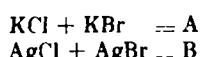
Bestimmungsform:



Berechnung:

Cl	— 1,089 B	—	0,798 A
Br	—	1,798 A	— 1,538 B
KCl	— 2,291 B	—	1,677 A
KBr	—	2,677 A	— 2,291 B

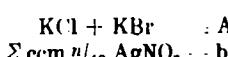
Bestimmungsform:



Berechnung:

Cl	— 1,380 B	—	2,178 A
Br	—	3,746 A	— 1,949 B
KCl	— 2,902 B	—	4,579 A
KBr	—	5,579 A	— 2,902 B

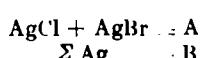
Bestimmungsform:



Berechnung:

Cl	— 0,00949 b	—	0,798 A
Br	—	1,798 A	— 0,01340 b
KCl	— 0,01996 b	—	1,677 A
KBr	—	2,677 A	— 0,01996 b

Bestimmungsform:



Berechnung:

Cl	— 1,388 B	—	0,798 A
Br	—	1,798 A	— 2,388 B
AgCl	— 5,612 B	—	3,224 A
AgBr	— 4,224 A	—	5,612 B

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{AgCl} + \text{AgBr} &= A \\ \Sigma \text{AgCl} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= 1,045 \text{ B} - 0,798 \text{ A} \\ \text{Br} &= 1,798 (\text{A}-\text{B}) \\ \text{AgCl} &= 4,224 \text{ B} - 3,224 \text{ A} \\ \text{AgBr} &= 4,224 (\text{A}-\text{B}) \end{aligned}$$

Tabelle 4. Chlor und Jod.

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KCl} + \text{KJ} &= A \\ \Sigma \text{KCl} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= 0,863 \text{ B} - 0,388 \text{ A} \\ \text{J} &= 1,388 (\text{A}-\text{B}) \\ \text{KCl} &= 1,815 \text{ B} - 0,815 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 1,815 (\text{A}-\text{B}) \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KCl} + \text{KJ} &= A \\ \Sigma \text{K}_2\text{SO}_4 &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= 0,739 \text{ B} - 0,388 \text{ A} \\ \text{J} &= 1,388 \text{ A} - 1,187 \text{ B} \\ \text{KCl} &= 1,553 \text{ B} - 0,815 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 1,815 \text{ A} - 1,553 \text{ B} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KCl} + \text{KJ} &= A \\ \text{AgCl} + \text{AgJ} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= 0,936 \text{ B} - 1,324 \text{ A} \\ \text{J} &= 2,892 \text{ A} - 1,504 \text{ B} \\ \text{KCl} &= 1,968 \text{ B} - 2,783 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 3,783 \text{ A} - 1,968 \text{ B} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KCl} + \text{KJ} &= A \\ \Sigma \text{ccm } n/10 \text{ AgNO}_3 &= b \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= 0,00644 \text{ b} - 0,388 \text{ A} \\ \text{J} &= 1,388 \text{ A} - 0,01035 \text{ b} \\ \text{KCl} &= 0,01353 \text{ b} - 0,815 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 1,815 \text{ A} - 0,01353 \text{ b} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{AgCl} + \text{AgJ} &= A \\ \Sigma \text{Ag} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= 0,844 \text{ B} - 0,388 \text{ A} \\ \text{J} &= 1,388 \text{ A} - 1,844 \text{ B} \\ \text{AgCl} &= 3,411 \text{ B} - 1,567 \text{ A} \\ \text{AgJ} &= 2,567 \text{ A} - 3,411 \text{ B} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{AgCl} + \text{AgJ} &= A \\ \Sigma \text{AgCl} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= 0,635 \text{ B} - 0,388 \text{ A} \\ \text{J} &= 1,388 (\text{A}-\text{B}) \\ \text{AgCl} &= 2,567 \text{ B} - 1,567 \text{ A} \\ \text{AgJ} &= 2,567 (\text{A}-\text{B}) \end{aligned}$$

Tabelle 5. Brom und Jod.

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KBr} + \text{KJ} &= A \\ \Sigma \text{KCl} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Br} &= 3,786 \text{ B} - 1,700 \text{ A} \\ \text{J} &= 2,700 \text{ A} - 4,311 \text{ B} \\ \text{KBr} &= 5,639 \text{ B} - 2,532 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 3,532 \text{ A} - 5,639 \text{ B} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KBr} + \text{KJ} &= A \\ \Sigma \text{K}_2\text{SO}_4 &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Br} &= 3,240 \text{ B} - 1,700 \text{ A} \\ \text{J} &= 2,700 \text{ A} - 3,689 \text{ B} \\ \text{KBr} &= 4,825 \text{ B} - 2,532 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 3,532 \text{ A} - 4,825 \text{ B} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KBr} + \text{KJ} &= A \\ \text{AgBr} + \text{AgJ} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Br} &= 4,104 \text{ B} - 5,805 \text{ A} \\ \text{J} &= 7,373 \text{ A} - 4,673 \text{ B} \\ \text{KBr} &= 6,113 \text{ B} - 8,645 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 9,645 \text{ A} - 6,113 \text{ B} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{KBr} + \text{KJ} &= A \\ \Sigma \text{ccm } n/10 \text{ AgNO}_3 &= b \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Br} &= 0,02823 \text{ b} - 1,700 \text{ A} \\ \text{J} &= 2,700 \text{ A} - 0,03214 \text{ b} \\ \text{KBr} &= 0,04204 \text{ b} - 2,532 \text{ A} \\ \text{KJ} &= 3,532 \text{ A} - 0,04204 \text{ b} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{AgBr} + \text{AgJ} &= A \\ \Sigma \text{Ag} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Br} &= 3,701 \text{ B} - 1,700 \text{ A} \\ \text{J} &= 2,700 \text{ A} - 4,701 \text{ B} \\ \text{AgBr} &= 8,697 \text{ B} - 3,996 \text{ A} \\ \text{AgJ} &= 4,996 \text{ A} - 8,697 \text{ B} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{AgBr} + \text{AgJ} &= A \\ \Sigma \text{AgCl} &= B \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Br} &= 2,785 \text{ B} - 1,700 \text{ A} \\ \text{J} &= 2,700 \text{ A} - 3,538 \text{ B} \\ \text{AgBr} &= 6,545 \text{ B} - 3,996 \text{ A} \\ \text{AgJ} &= 4,996 \text{ A} - 6,545 \text{ B} \end{aligned}$$

Tabelle 6. Goldschwefel.

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \Sigma \text{Sb} &= A^1) \\ \Sigma \text{S} &= B^2) \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Sb}_2\text{S}_3 &= 3,487 \text{ A} - 5,298 \text{ B} \\ \text{Sb}_2\text{S}_5 &= 6,298 \text{ B} - 2,487 \text{ A} \end{aligned}$$

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \Sigma \text{Sb}_2\text{S}_3 &= A^3) \\ \Sigma \text{S} &= B^3) \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Sb}_2\text{S}_3 &= 2,500 \text{ A} - 5,298 \text{ B} \\ \text{Sb}_2\text{S}_5 &= 6,298 \text{ B} - 1,783 \text{ A} \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Nur sulfidisches (nicht oxydisches, weinsäurelösliches) Antimon.  
<sup>2)</sup> Nur an Antimon gebundener Schwefel (freier Schwefel und Gips-Schwefel sind abzuziehen).

<sup>3)</sup> Aus dem gesamten, sulfidischen Antimon.

Tabelle 7. Schnellanalyse von Flußpat.

## Bestimmungsform:

$$\begin{aligned} \text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 + \text{R}^1) &= A^2) \\ \text{CaF}_2 + \text{R} &= B^2) \\ \text{CaSO}_4^3) + \text{R} &= C^2) \end{aligned}$$

## Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{CaF}_2 &= 1,3444 (\text{C}-\text{B}) \\ \text{SiO}_2 &= \text{A}-\text{B} \\ \text{R} &= 2,3444 \text{ B} - 1,3444 \text{ C} \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Gegen HF und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indifferentierter Rest.

<sup>2)</sup> Gewogen nach schwachem Glühen.

<sup>3)</sup> Nur durch Umwandlung entstandenes CaSO<sub>4</sub>, ursprüngliches CaSO<sub>4</sub> ist in R enthalten.

und verlangt deshalb oft einen möglichst hohen Gehalt an Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und einen möglichst niedrigen Gehalt an Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Die Auswertung ist hier nur durch eine „indirekte“ Analyse möglich.

Tabelle 7 betrifft die Schnellanalyse von SiO<sub>2</sub>-haltigem Flußpat. Die Wägeform A ist die (feinst gepulverte) Ausgangssubstanz nach vorsichtigem, schwachen, kurzfristigem Glühen. R bedeutet einen Rest, für den vorausgesetzt werden muß, daß er gegen HF und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indifferent ist, eine Annahme, die für natürliche Flußpatvorkommen meist zutrifft. B ist die Wägeform nach Abrauchen von A mit reiner Flußsäure. C ist die Wäge-

form nach Abrauchen von B mit Schwefelsäure. B und C sind vor der Wägung unter den gleichen Bedingungen zu glühen wie A.

Die Tabellen 1 bis 7 sind unter Zugrundelegung der Atomgewichtstabelle 1928 zweimal unabhängig voneinander mit einer größeren dazwischenliegenden Zeitdistanz maschinell berechnet worden. Darin dürfte eine Gewähr für ihre Richtigkeit und unmittelbare praktische Anwendbarkeit liegen. Bei einer Nachkontrolle findet man vielleicht geringe Abweichungen in der letzten Dezimalstelle. Die Ursache hierfür sind aber nicht Rechenfehler, sondern sie ist durch die große zahlenmäßige Empfindlichkeit der Rechnung bedingt, wenn man

einen etwas anderen Rechenweg einschlägt oder die Zwischenrechnungen bei einer anderen Dezimalstelle abbricht. Praktisch spielen diese Abweichungen keine Rolle und kennzeichnen nur den erreichbaren Genauigkeitsgrad. Alle Rechnungen sind mit einigen überschüssigen Dezimalstellen durchgeführt und erst bei der Übertragung in die Tabellen gekürzt worden. Eine Aufnahme von weiteren Dezimalstellen in die Tabellen würde eine praktisch nicht vorhandene Genauigkeit vortäuschen.

Die getroffene Auswahl schließt sich im allgemeinen der erwähnten Zusammenstellung von I. Koppelman. [A. 107.]

## Über die Oxydation der Cellulose unter Einwirkung des Lichtes. II.

Von Prof. Dr. W. SCHARWIN und Dipl.-Ing. A. PAKSCHWER.  
Laboratorium für Farbstoffe der Technischen Hochschule zu Moskau.  
(Eingeg. 28. Mai 1928.)

Aus unserer im vorigen Jahre<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchung über die Einwirkung des Lichtes auf Cellulose in einer Sauerstoffatmosphäre konnte man den Schluß ziehen, daß die Cellulose sich dabei unter Bildung von Oxycellulose und Abspaltung von gasförmigem Kohlendioxyd oxydiert. Wenn wir uns an die allgemein geltende Anschauung über die Oxycellulose als eines Produktes der Celluloseoxydation unter Sauerstoffanlagerung halten wollten, so müßten wir die Entstehung von Kohlendioxyd als durch Zerfall der zuerst entstandenen Oxycellulose verursacht, ansehen. Sollten wir jedoch eine freiere Stellung dieser Frage gegenüber einnehmen, so könnten wir denken, daß das Entstehen der Oxycellulose selbst unter Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich geht, und daß dieser Prozeß auch bei gewöhnlichen Reaktionen der Oxycellulosebildung im Dunkeln stattfindet, sich aber der Aufmerksamkeit des Beobachters infolge der Reaktionsbedingungen entzieht.

Unsere Arbeit hat die Aufmerksamkeit von Hugo Ditz<sup>2)</sup> erregt, welcher in einer interessanten Abhandlung an diese Fälle einer Celluloseoxydation im Dunkeln unter gleichzeitiger Oxycellulosebildung und Kohlendioxydabspaltung erinnert. So vollzog sich die Reaktion in den Untersuchungen von Ditz selbst über die Oxydation von Cellulose mit Ammoniumpersulfat<sup>3)</sup>; dieselben Reaktionsprodukte fanden später M. Cunningham und Ch. Dorée<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von Ozon auf Cellulose.

Nach der Veröffentlichung unserer Untersuchung erschien eine Abhandlung von G. Barr und I. H. Hadfields<sup>5)</sup> „Über die Einwirkung von Sonnenlicht auf Baumwolle“. Die Verfasser arbeiteten, ebenso wie wir, in zugeschmolzenen Glasröhren, in welchen Baumwollgewebe in einer Sauerstoffatmosphäre der Einwirkung von Sonnenlicht ausgesetzt wurde, und fanden dabei eine Verminderung der Reißfestigkeit der Proben, gleichzeitig mit einer Vergrößerung der Kupferzahl,

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 1008 [1927]. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] LIX, 459 [1927].

<sup>2)</sup> Hugo Ditz: „Die Bildung der ‚Oxycellulose‘ neben Kohlensäure aus Cellulose“, Ztschr. angew. Chem. 40, 1478 [1927].

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 31, 833 [1907]. Journ. prakt. Chem., neue Folge, 78, 343 [1908].

<sup>4)</sup> Mary Cunningham u. Charles Dorée, Journ. chem. Soc. London 101, 497 [1912]; 103, 677, 1347 [1913].

<sup>5)</sup> „The Nature of the action of sunlight on Cotton.“ By Guy Barr and Isabel H. Hadfield, Journ. Textile Inst. 18, 490 [1927].

sowie eine Entwicklung von Kohlendioxyd. Somit werden durch diese Abhandlungen unsere eigenen Versuche vollständig bestätigt.

Nach unserer ersten Veröffentlichung haben wir eine große Anzahl neuer Versuche vorgenommen, um den von uns beobachteten Vorgang genauer festzustellen, und erhielten auf einige von uns aufgeworfene Fragen eine genügend deutliche Antwort. Vor allem interessierte uns das Verhältnis zwischen der Menge der auf dem Baumwollgewebe gebildeten Oxycellulose, oder genauer, ihrer Reduktionsfähigkeit, welche durch die Kupferzahl ausgedrückt wird, und der Menge des in derselben Zeit unter Lichteinwirkung in Sauerstoffatmosphäre gebildeten Kohlendioxyds. Um diese Frage zu lösen, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Eine abgewogene Menge des lufttrocknen Baumwollgewebes (gebleichtes Baumwollzeug, mit Äther extrahiert, sodann in kochendem destillierten Wasser

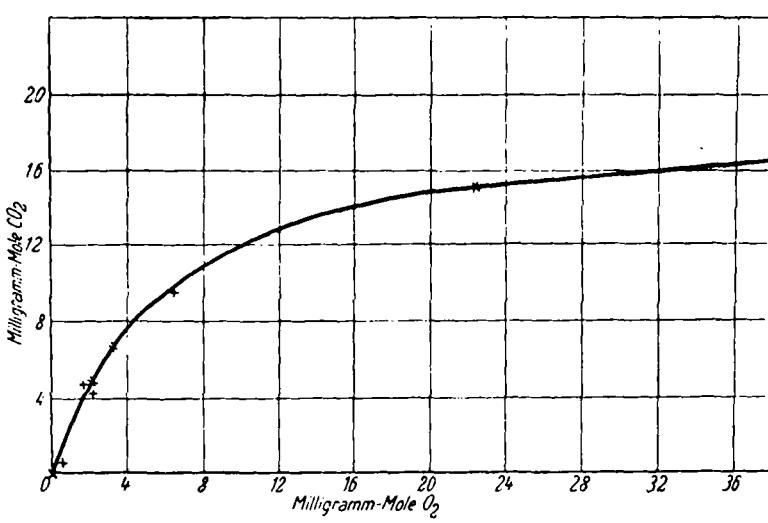


Abb. 1.

gewaschen und getrocknet), wurde in zugeschmolzenen Glasröhren in trockenem Sauerstoff während verschieden großer Zeitschnitte vom 1. April bis zum 1. Oktober 1927 der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Nach dem Öffnen der Röhren wurde das entstandene Kohlendioxyd durch Absorption im Kali- oder Barytapparat bestimmt, so wie es vorher beschrieben worden ist; die