

Somit wären die Einwände Buntrock's gegen die Beizfärberegel sämmtlich widerlegt. Ob es begründeter Einwände in der neuerdings sehr gehäuften Patentliteratur giebt, ist schwer zu übersehen, weil das Verhalten der Farbstoffe gegen oxydische Beizen durchaus nicht immer streng gesondert mitgetheilt wird. Von sehr zahlreichen Widersprüchen ist mir indessen nichts bekannt. Auch wo solche vorzuliegen scheinen, wird sich aber eine genauere Untersuchung des Falles empfehlen, da nicht für alle patentirten Farbstoffe die Constitution angegeben, und wenn angegeben, nicht auch immer durchaus sicher ist.

Die Beizfärberegel halte ich für etwas noch nicht definitiv Abgeschlossenes, aber für ein entwickelungsfähiges Stück Erkenntniss auf dem schwierigen Gebiet der Färberei. Gut untersuchte widersprechende Fälle können die Theorie klären und erweitern. Die blosse, auf nicht zureichende Kenntniss unserer Regel aufgebaute Behauptung, dass die Regel für das neuere Material nicht mehr zutreffend sei, genügt aber zu ihrer Beseitigung nicht.

### 238. Martin Rohmer: Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure und maassanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1901.)

Vor kurzer Zeit theilte ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> mit, dass Arsensäure durch schweflige Säure bei Gegenwart von Bromwasserstoffsaure schnell und vollständig reducirt wird. Dieses Verhalten gestattete es, die von Emil Fischer<sup>2)</sup> angegebene Methode zur Scheidung des Arsens so zu modifizieren, dass bei der Trennung des Arsens vom Antimon beide Elemente in der trivalenten Form erhalten werden und sich mittels Jodlösung volumetrisch bestimmen lassen. Die analysirten Lösungen enthielten das Antimon ursprünglich als Antimonsäure. Dass diese durch Schwefeldioxyd so leicht reducirt worden war, entsprach nicht den Angaben anderer Chemiker<sup>3)</sup>, nach denen nämlich Antimonsäure ebenso wie Arsensäure durch Erwärmung und Kochen mit schwefliger Säure zum grössten Theil nicht reducirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 33 1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 208, 182.

<sup>3)</sup> Z. f. angew. Chem. 1888, 155.

wird, und meine Versuche, eine durch Chlor oxydirte Antimonlösung im Strom von Schwefelioxyd und Chlorwasserstoff zu reduciren, führten auch zu einem mit den erwähnten Angaben im Einklang stehenden negativen Resultat. Die Anwesenheit von Bromwasserstoff musste also auch für die Reduction der Antimonsäure von wesentlicher Bedeutung sein. In der That ist die Reduction selbst grösserer Mengen Antimonsäure in kürzester Zeit beendigt, gleichgültig, ob die Lösung mit wässriger schwefliger Säure aufgekocht oder im Strom von Chlorwasserstoff und Schwefelioxyd erhitzt wird, wenn man nur anfangs etwas Bromwasserstoffsäure hinzugefügt hat.

Das Verfahren zur jodometrischen Bestimmung der Antimonsäure gestaltet sich also einfach folgendermaassen: Die in einem schief gestellten Rundkolben befindliche salzaure Lösung wird mit 1 g Kaliumbromid und wässriger schwefliger Säure versetzt und nach Zugabe von Siedesteinchen kurze Zeit bis zur Entfernung des Schwefelioxyds gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Weinsäure versetzt, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und dann mit Jodlösung titriert.

Der Antimongehalt der zu den folgenden Versuchen benutzten Brechweinsteinlösung war durch mehrere Gewichtsanalysen festgestellt worden. Nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Wegkochen des Chlors wurden die Proben in der beschriebenen Weise behandelt.

angew. Antimon:	gef. Antimon:	gesätt. schweflige Säure:
0.0042 g	0.0042 g	10 ccm
0.0083 »	0.0081 »	10 »
0.0418 »	0.0415 »	10 »
0.0825 »	0.0821 »	20 »
0.2888 »	0.2883 »	25 »

Mit Bezug auf die Oxydation des Antimontrioxyds zu Antimonsäure durch Jod nach Fr. Mohr findet sich in der Anleitung zur quantitativen, chemischen Analyse von Fresenius<sup>1)</sup> folgende Angabe:

»Giebt man Jodlösung bis zu derjenigen Blaufärbung hinzu, die nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wieder verschwindet, so erhält man zwar übereinstimmende, aber zu hohe Resultate. Lässt man das erste Eintreten der röthlichen Färbung, welche beim Umrühen eine kurze Zeit bleibt, als Endreaction gelten, so erhält man die niedrigeren, richtigen Zahlen«.

Diese Arbeitsweise setzt grosse Uebung und Einstellung der Jodlösung auf Brechweinstein voraus. Beide Uebelstände fallen fort, wenn man, wie folgt, verfährt.

<sup>1)</sup> II. Bd., Analytische Belege, 76.

Zu der mit Natriumbicarbonat neutralisierten Antimonlösung setzt man etwa 1 ccm der  $\frac{1}{20}$ -normalen Jodlösung im Ueberschuss hinzu; die gelbfarbte Flüssigkeit wird mit Stärkelösung versetzt. Nun lässt man eine der Jodlösung entsprechende Natriumthiosulfatlösung hinzufliessen, bis der leicht erkennbare Farbenumschlag von rosaviolet in farblos eintritt. Eine auf Kaliumjodat eingestellte Jodlösung zeigte so diejenige Menge Antimon an, welche nach mehreren gewichtsanalytischen Bestimmungen darin enthalten war.

Kocht man eine durch Chlor oxydirte salzaure Lösung von Zinn nach Zusatz von Kaliumbromid mit schwefliger Säure bis zur Entfernung der Letzteren, versetzt mit Weinsäure und einem Ueberschuss von Natriumbicarbonat, so färbt sich die völlig klare Lösung bei Gegenwart von Stärke durch einen Tropfen Jodlösung sofort blau. Behandelt man eine Zinn und Antimon enthaltende Lösung in der gleichen Weise, so wird viel weniger Jodlösung verbraucht als der Antimongehalt erwarten lässt, und zwar wird um so mehr Jodlösung beansprucht, je langsamer man sie hinzufliessen lässt. Schüttelt man die durch eine ungenügende Menge Jod stark gelb gefärbte Lösung lange genug, so wird sie zuweilen wieder völlig farblos. Die Oxydation des Antimontrioxyds zu Autimonsäure wird also durch Anwesenheit von Zinn verzögert.

Diese eigentümliche Wirkung wird aufgehoben, wenn die Lösung sehr grosse Mengen Weinsäure, 10—20 g, enthält, sodass die Bestimmung des Antimons neben Zinn scharf und sehr bequem auf folgende Weise geschehen kann.

Das im gewöhnlichen Gange der Analyse erhaltene Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon wird in einen schiefgestellten Rundkolben von 300—500 ccm Inhalt gebracht und in starker Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst. Nach dem Wegkochen des Chlors versetzt man mit 1 g Kaliumbromid und wässriger schwefliger Säure und kocht bis zur Entfernung der Letzteren. Nach dem Erkalten fügt man viel Weinsäure hinzu und titriert nach der oben angegebenen Vorschrift. Legierungen werden, sofern es, wie häufig, nur auf die Bestimmung des Antimons ankommt und die sonst anwesenden Metalle die spätere Titration nicht stören, direct in Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst. Handelt es sich um die Analyse einer Antimon-Zinn-Arsen-Legirung, so wird diese in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, nach dem Wegkochen des Chlors und Zugeabe von Kaliumbromid durch Destillation im Strom von Schwefel-dioxyd und Chlorwasserstoff von Arsen befreit, und im Rückstand nach Zusatz von viel Weinsäure und Neutralisation mit Natriumbicarbonat das Antimon titriert.

Antimon angew.	Antimon gef.	Zinn	Weinsäure
0.0412 g	0.0412 g	0.05 g	5 g
0.0412 »	0.0410 »	0.5 •	5 »
0.0825 »	0.0818 »	0.5 *	10 »
0.0825 »	0.0820 »	1.0 »	10 »
0.1238 »	0.1233 »	0.05 *	15 »
0.2475 »	0.2466 »	0.01 *	20 »
0.2475 »	0.2464 »	0.5 *	20 »

Da die quantitative Trennung von Zinn und Antimon höchst zeitraubend ist und vor allem grosse analytische Uebung voraussetzt, werde ich untersuchen, ob die Bestimmung dieser Metalle unter Anwendung der beschriebenen Methode in der Weise geschehen kann, dass ihre Gesamtmenge nach der Ausfällung durch Zink gewichts- oder maass-analytisch ermittelt wird.

### 239. H. Euler: Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 6. Mai 1901.)

Vor Kurzem hat Hr. E. O. von Lippmann<sup>1)</sup> sich gegen einige physikalisch-chemische Hypothesen gewandt, welche zur Beschreibung des Inversionsvorganges beitragen sollten.

Seine Einwände richten sich besonders:

1. Gegen die Hypothesen bezüglich des Einflusses von Temperatur und Druck, und damit gegen die Arrhenius'sche Annahme »aktiver Moleküle« des Rohrzuckers.

2. Gegen die Annahme von Ionen des Rohrzuckers im Sinne der Dissociationstheorie.

Was zunächst die einleitende Bemerkung dieser Kritik betrifft, dass die aufgestellten Hypothesen zu wenig präzisiert seien, so möchte ich nur daran erinnern, dass in meiner, obige Frage betreffenden, vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup> ein allgemeines Princip der Katalyse gegeben und die Zuckerinversion als Specialfall nur vorübergehend erwähnt wurde.

Gerade die fraglichen Punkte waren in einer dort citirten Arbeit<sup>3)</sup>, welche inzwischen auch an anderer Stelle<sup>4)</sup> erschienen ist, näher besprochen.

Ich gehe dann zu den speciellen Einwänden über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3560 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3302 [1900]

<sup>3)</sup> Ofversigt af Svenska Vet. Akad. Förh. 1899, 24.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie 36, 641.