jodid übergeführt, das nach kurzem Umrühren in Lösung geht. Das ausgeschiedene Jod wird je nach der Menge des vorhandenen Bleis mit $\frac{n}{10}$ - oder $\frac{n}{50}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in üblicher Weise mit Stärkelösung als Indikator bestimmt. 1 ccm $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0,01036 g, 1 ccm $\frac{n}{50}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,00207 g Blei. Czapski.

Ein Verfahren zur annähernden Bestimmung der Kohlensäure in Hypochloritlösungen auf gasvolumetrischem Wege gibt W. Mestrezat¹⁾ an. Die Kohlensäure wird durch Säurezusatz in Freiheit gesetzt und von dem mitgebildeten gasförmigen Chlor in der Weise gereinigt, dass man das letztere durch Terpentinöl absorbieren lässt. In das Reaktionsgefäß des zur Untersuchung von Chlorkalk gebräuchlichen Apparates gibt man 10—20 ccm der Hypochloritlösung, 1 ccm Terpentinöl und gleichzeitig in einem kleinen offenen Glasgefäß 7 ccm 2 n- H_2SO_4 , verbindet dasselbe durch ein gebogenes Glasrohr, das noch mit einem, mit Terpentinöl getränkten Pfropfen entschlichteter Baumwolle beschickt ist, mit der Gasmessröhre und schüttelt kräftig um. Nach einiger Zeit, sobald Temperatenausgleich eingetreten ist, liest man ab und zieht von der abgelesenen Anzahl ccm für 10 ccm angewandte Hypochloritlösung 0,3 ccm ab. Die Methode ergibt um etwa 4% zu niedrige Resultate. Czapski.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Natriumperoxyd hat mit der sich immer mehr steigenden Anwendung dieses Oxydationsmittels an Bedeutung gewonnen. Es haben sich daher auch schon verschiedene Forscher mit dieser Frage beschäftigt und Verfahren für den genannten Zweck angegeben. Eine Prüfung derselben hat Jaroslav Milbauer²⁾ unternommen und gleichzeitig auf Grund der hierbei erzielten Erfahrungen eine neue Methode ausgearbeitet. Die bisher üblichen Verfahren lassen sich in drei Gruppen teilen.

Die erste umfasst diejenigen, nach welchen aus dem Natriumperoxyd Wasserstoffperoxyd entwickelt und dieses durch Titration mit Permanganat gemessen wird. Die so erhaltenen Resultate fallen zu niedrig aus, doch kann dem Übelstand dadurch abgeholfen werden, dass man die mit Natriumchlorid gemischte Substanz in auf -5°C unterkühltes Wasser einträgt. Arbeitet man in der Weise, dass man das Natriumperoxyd zu einer angesäuerten Permanganatlösung gibt und den Überschuss der letzteren mit Ferrosulfatlösung bestimmt, so fallen die Resultate um ein bedeutendes zu niedrig aus.

Etwas bessere, aber immer noch zu geringe Werte erhält man auf jodometrischem Wege, indem das durch Zusatz von Kaliumjodid zu dem zu untersuchenden Natriumperoxyd freigemachte Jod, unter Zufügen von überschüssigem Kaliumkarbonat, mit arsenigsaurem Natron titriert wird.

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. 23, 45; durch Chem. Zentrbl. 89, II, 312 (1918)
— ²⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F. 98, 1 (1918).

Im Gegensatz zu den beiden genannten Bestimmungsarten liefert die volumetrische Methode, welche auf der Messung des aus dem Natriumperoxyd durch Wasser, unter Zusatz von Kobaltnitrat als Katalysator, entwickelten Sauerstoffs beruht, wesentlich zu hohe Zahlen.

Milbauer hat nun im Verein mit Jiří Dimmer zunächst die Bedingungen studiert, die eingehalten werden müssten, um das Permanganatverfahren zu einem brauchbaren zu gestalten, und versucht, das entstehende Wasserstoffsuperoxyd an andere Substanzen, wie Harnstoff oder Phosphate, zu binden. Diese Versuche führten aber nicht zum Ziel. Dagegen zeigte sich, dass das umständliche Unterkühlen auf -5° umgangen werden kann, wenn man zur Zersetzung statt reinen Wassers mit Schwefel- und Borsäure angesäuertes verwendet, und dass man auf diese Weise in dem Temperaturintervall von -5° bis $+50^{\circ}$ C übereinstimmende und gegenüber der unveränderten Permanganatmethode um $1,5\%$ höhere Werte erhält. Die Borsäure bildet nämlich mit dem Wasserstoffperoxyd in statu nascendi eine bis $+50^{\circ}$ C beständige Verbindung. Man verfährt dann folgendermaßen:

Von der zur Vermeidung von Sauerstoffverlusten in einem Wägeschälchen mit besonders gut eingeschliffenem Stopfen aufbewahrten Substanz gibt man etwa $0,5\text{ g}$ in 100 cm Wasser, zu denen man vorher 5 cm konz. Schwefelsäure und 5 g chemisch reine Borsäure zugefügt hat. Das Gemisch von Wasser und Säuren muss, das ist durch einen blinden Versuch festzustellen, durch einen Tropfen Permanganatlösung rosa gefärbt werden. Nachdem die Zersetzung beendet ist, titriert man in üblicher Weise mit Permanganat.

Um nach der von Rupp¹⁾ angegebenen jodometrischen Methode richtige Werte zu erhalten, muss man den Zusatz von Kaliumbikarbonat zu der angesäuerten Kaliumjodidlösung nach dem Eintragen des Natriumperoxyds unterlassen. Man kann das von Kingzett für die Wasserstoffperoxydbestimmung empfohlene Verfahren für diesen Zweck anwenden und arbeitet dann folgendermaßen. Das Natriumperoxyd wird in kleinen Portionen in eine Lösung von 2 g Kaliumjodid in 200 cm verd. H_2SO_4 (1:20) eingetragen und das freigemachte Jod durch Natriumthiosulfat gemessen. Die so erhaltenen Ergebnisse gleichen fast vollkommen denen des Permanganatverfahrens.

Der von Archbutt²⁾ empfohlenen gasvolumetrischen Methode haften verschiedene Fehlerquellen an. Da nämlich das Natriumperoxyd fast immer Natriumkarbonat und Spuren von Natrium enthält, sind dem entwickelten Sauerstoff den Verunreinigungen entsprechende Mengen Kohlendioxyd und Wasserstoff beigemengt. Dieselben betrugen bei den Versuchen der Verfasser $0,32\%$ CO_2 und $0,08\%$ H . Das Entstehen

1) Vergl. diese Ztschrft. 44, 418 (1905). — 2) Vergl. diese Ztschrft. 44 418 (1905).

von Kohlendioxyd kann man umgehen, wenn man im alkalischen Mittel arbeitet. Aus dem Umstand, dass bei Verwendung des von Archbutt empfohlenen Kobaltnitrats als Katalysator um etwa 0,6 % höhere Werte als die theoretisch berechneten resultierten, ziehen Milbauer und Dimmer den Schluss, dass bei der Darstellung von Natriumperoxyd ein noch höheres Oxyd gebildet wird, eine Tatsache, die Fischer und Plötze¹⁾ bei der Einwirkung von Sauerstoff unter hohem Drucke und bei hoher Temperatur auf Rubidium- und Cäsiumhydroxyd nachgewiesen haben.

Ein weiterer Nachteil der von Archbutt angegebenen Arbeitsweise ist der, dass es mehrere Stunden dauert, ehe aller Sauerstoff in Freiheit gesetzt ist. Verwendet man dagegen, wie die Verf. vorschlagen, statt Kobaltnitrat Kupfersulfat als Katalysator, so ist die Zersetzung im alkalischen Mittel in 1—2 Minuten beendet. Das Verfahren gestaltet sich dann wie folgt:

0,2—0,3 g der in einem Wägeröhrchen befindlichen Substanz gibt man in das Zersetzungsfläschchen des Nitrometers, in welches man vorher 10 *ccm* einer 0,05 % igen Kupfersulfatlösung getan hat. Nachdem der Apparat geschlossen ist, schüttelt man, um das Natriumperoxyd mit der Flüssigkeit in Berührung zu bringen, und liest, nachdem die Zersetzung vollendet und Konstanz des Volumens eingetreten ist, ab.

Milbauer und Dimmer haben nach den drei oben beschriebenen, von ihnen modifizierten Verfahren vergleichende Bestimmungen ausgeführt, die zeigten, dass dieselben an Genauigkeit einander gleichwertig sind. Sie geben aber der Permanganattitration vor den beiden anderen den Vorzug, weil sie am einfachsten auszuführen ist und die geringsten Kosten verursacht.

Durch besondere Versuche stellten sie noch fest, dass die Wertverminderung des Natriumperoxyds beim Aufbewahren auf dem Anziehen von Feuchtigkeit beruht. Äusserlich gibt sich die Veränderung dadurch zu erkennen, dass das betr. Präparat an der Oberfläche gelb wird und die Gelbfärbung mit der Zeit noch immer fortschreitet. Bei einer Untersuchung eines solchen, in Zersetzung befindlichen Natriumperoxyds ergab

die Oberflächenschicht (gelb) . . .	58,3 %	Na ₂ O ₂
die mittlere Schicht (gelblich) . . .	89,9 %	»
die untere Schicht (weiss) . . .	90,7 %	»

Mit der Prüfung der Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Natriumperoxyd hatte sich schon vor längerer Zeit W. Herbig²⁾ beschäftigt.

Bezüglich der gasvolumetrischen Methode gelangte auch er zu denselben Schlussfolgerungen wie Milbauer und Dimmer. Für die

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **75**, 30 (1912). — ²⁾ Färberztg. **23**, 193 (1912); durch Chem. Zentrbl. **83**, II, 636 (1912).

Permanganattitration und die jodometrische Bestimmung gibt er Abänderungen an, die bewirken sollen, dass die Zersetzung langsam vor sich geht und so Verluste vermieden werden. Dieselben sind aber durch die Untersuchungen der beiden eben genannten Forscher überholt.

Herbig erwähnt zum Schluss noch einen Fall, bei welchem er in einer Probe Natriumperoxyd grauschwarze Partikel fand, die er für eisensaures Natron hielt, und macht auf die Schädlichkeit solcher Beimengungen bei der Verwendung des Natriumperoxyds zum Bleichen aufmerksam.

Czapski.

Zur Bestimmung von Gummi in Tragant gibt Otto Frei¹⁾ ein Verfahren an. Man behandelt 0,3—0,4 g der Substanz in einem starkwandigen Reagierzylinder mit etwa 10 g Kupferoxydammoniak²⁾, mischt gut mit Hilfe eines Glasstabes und fügt dann noch von dem Reagens bis fast an den Rand zu. Nach etwa 6 Stunden, während denen man ab und zu umgerührt hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit durch ein gewogenes Zuckerrohr, das mit Glaswolle und Siebplatte versehen ist, und lässt auf den Rückstand noch zweimal je 2 Stdn. die Kupferlösung wirken. Darauf bringt man denselben, nachdem man mit Alkohol dekantiert hat, in das Röhrchen, wäscht mit Alkohol und Äther aus und trocknet zunächst bei 100° und dann bei 110—120° bis zu konstantem Gewicht. Da aller Tragant bei dieser Behandlung in Lösung gegangen ist, zeigt die Gewichtszunahme des Röhrchens die Menge des vorhandenen Gummis an.

Czapski.

Betreffs des Nachweises von Metazinnsäure in Schwerbeizen, Pinken und ausgebrauchten Pinkbädern macht H. Bayerlein³⁾ darauf aufmerksam, dass man nicht unbedingt auf die Gegenwart derselben schliessen kann, wenn ein nach Zusatz von Natronlauge entstandener Niederschlag auch nach Zusatz eines Überschusses des Fällungsmittels nicht in Lösung geht, da Kalzium- und Magnesiumstannat dasselbe Verhalten zeigen. Einwandsfrei ergibt sich die Anwesenheit von Metazinnsäure, wenn man auf die zu untersuchende Flüssigkeit einige ccm einer durch Erwärmen von 1 g As₂O₃ mit 200 ccm Wasser und 15 Tropfen HCl (D. 1,12) hergestellten Lösung schichtet und die sich berührenden Zonen durch schwache Bewegung etwas mischt. Dabei muss eine deutliche Trübung entstehen. Bleibt dieselbe aus, dann ist Metazinnsäure nicht vorhanden.

Czapski.

¹⁾ Pharm. Post 46, 812; durch Chem. Zentrbl. 84, II, 1521 (1913). —

²⁾ Dieselbe wird erhalten durch Sättigen von 23—25%igen NH₃ mit Kupferspänen oder -pulver. — ³⁾ Färberztg. 18, 241 (1907); durch Chem. Zentrbl. 78, II, 1660 (1907).