it.) und Anderen die meisten, wenn nicht alle diese Farbstoffe als Chinonabkömmlinge auffassen, und zwar so, dass die normalen Phenol- und Amio-Formen in desmotropem Bindungswechsel mit den Chinon-Formen stehen. Nehmen wir diese Structur als Postulat für einen echten, substantiven Seide- oder Woll-Farbstoff an, so ist begreiflich, dass bei Verschiebung der Amido- oder Hydroxyl-Gruppe in einem Farbstoffmolekül aus der Ortho- oder Para-Stellung in die Meta Stellung zum Chromophor der spezifische Farbstoffcharakter verloren gehen und eine Substanz entstehen muss, die nur noch ähnlich den Sulfo- und Carbon-Säuren der Chromogene durch Salzbildung auf die Faser zieht. Dagegen wird der durch die reactionsfähige, desmotrope Chinonform veranlasste Process der sogenannten echten Färbung vielleicht als eine Kerncondensation zwischen Faser und Farbstoff aufzufassen sein, wozu dann als additiver Factor noch Salzbildung treten kann. Wir werden versuchen, diese unsere Auffassung durch weitere Experimente zu stützen.

Im präparativen Theil dieser Arbeit sind wir von Hrn. Dr. Beschkes, sowie von den HHrn. cand. chem. Arbeit, Claus und Grewe unterstützt worden, wofür wir hier unseren Dank aussprechen.

192. J. Mai und M. Silberberg: Gasanalytische Bestimmungen mit dem V. Meyer'schen Dampfdichteapparat.¹⁾

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. November 1902.)

Die ausserordentlich einfache Handhabung des V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahrens zur Ermittlung der Dampfdichte eines Körpers liess es wünschenswerth erscheinen, dasselbe Princip in erweitertem Sinne in die Gasanalyse einzuführen. Im Grunde genommen ist diese Methode schon eine Gasanalyse, denn ob ein Gas durch Reagentien in Freiheit gesetzt wird, oder ob ein Körper durch Erhitzen gasförmige Gestalt annimmt, ist für die Messung eigentlich gleichgültig. Zudem wird ja schon der Gehalt an Krystallwasser auf diese Weise bestimmt. Die Verwendung des V. Meyer'schen Apparates bei gewöhnlicher Temperatur bot nur untergeordnetes Interesse, da hierfür schon technische Methoden genug existiren. Wir nennen nur das Scheibler-Finkener'sche Calcimeter und das Knoop'sche Azotometer. Das Princip ist hier das Verdrängungsverfahren, wenn auch die Anordnung der Apparate von der V. Meyer'schen abweicht

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Chemiker-Zeitung 1902, 26, Nr. 75.

Jedoch für höhere Temperaturen sind diese Apparate nicht passend construirt, und gerade für diesen Fall würde sich das obige Verfahren sehr gut eignen und eine grosse Perspective in Betreff seiner vielfältigen Anwendbarkeit eröffnen. Die ersten Versuche wurden noch in Heidelberg unter V. Meyer's Augen begonnen und in einem Vortrag in der dortigen chemischen Gesellschaft praktisch vorgeführt. V. Meyer selbst zweifelte anfangs an der Verwendbarkeit seines Apparates für analytische Zwecke, da ja bei der Dampfdichte zur Feststellung der Molekulargrösse wissenschaftlich genaue Werthe nicht erforderlich sind. Es sollten daher damals die ersten Versuche nur dazu dienen, die Thatsache festzustellen, wie weit sich die Resultate durch praktische Modification des Verfahrens dem theoretischen Werthe nähern lassen.

Wir begannen daher mit der Bestimmung der Kohlensäure im Kalkspathe. Der Apparat wurde kaum verändert; ca. 10 cm über der Birne wurde die Röhre abgesprengt, damit die Letztere sich besser reinigen und füllen lässt. Statt im Eudiometer wurde die Luft in eine Hempel'schen Bürette aufgefangen und gemessen. Man giebt 10 cm 20-procentiger Salzsäure in die Birne und stellt mittels Gummischlauches (Glas an Glas) die Verbindung mit der Fallröhre her. Die Substanz wird in kleine Hülsen, die aus reinem Filtrirpapier eigens angefertigt wurden, durch Differenz eingewogen und oben hineingegeben. Man liest den Stand der Sperrflüssigkeit in der Bürette bei gleichem Niveau ab und lässt die Substanz hinunterfallen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird wieder bei Niveaugleichheit abgelesen und so das Volumen der durch die Kohlensäure verdrängten Luft ermittelt. Während der Reaction wird die Birne durch Wasser gekühlt. Wie bei den bisher gebräuchlichen Methoden muss die durch die Salzsäure in Lösung gebaltene Kohlensäure in Rechnung gebracht werden. Wir bedienten uns zu diesem Zwecke der Tabelle von Dietrich¹⁾.

angew. Subst.	Gesamtvolumen der Kohlensäure	t°	ber.	V ₀ gef.	V ₀ ber.
0.1390 g	33.7 ccm	17°	750 mm	30.6 ccm	31 ccm
0.1061 "	25.9 "	17°	750 "	23.5 "	23.7 "
0.1643 "	40.1 "	16°	751 "	36.6 "	37.2 "
0.1313 "	31.3 "	16.5°	754 "	28.7 "	29.3 "
0.1567 "	38.4 "	19°	755 "	34.9 "	35 "
0.1547 "	35 "	18°	748 "	34.3 "	34.5 "
0.1049 "	30.7 "	18°	748 "	27.7 "	27.9 "
0.1520 "	36.6 "	15°	744 "	33.3 "	33.9 "

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 3, 165.

Die Resultate sind als recht befriedigend zu bezeichnen. Bei Entwicklung grösserer Mengen konnte jedoch bald eine Diffusion des Gases an dem Zurücksteigen des Wassers in der Bürette wahrgenommen werden. Die Versuche sollen daher mit einer Sperrflüssigkeit wiederholt werden, die geringeres Absorptionsvermögen für Kohlensäure besitzt.

Um zu wissenschaftlich unanfechtbaren Werthen zu gelangen, sollte die Fehlerquelle der in der Salzsäure zurückgehaltenen Kohlenstoffmenge beseitigt werden. Wir gedachten dies durch vorheriges Sättigen der Säure mit dem betreffenden Gase oder durch Auflösen von Salzen zu erreichen. Doch die Werthe fielen sämmtlich zu niedrig aus. So entschlossen wir uns denn, bei höheren Temperaturen zu experimentiren.

Da nach dem V. Meyer'schen Principe die Versuchstemperatur einen maassgebenden Einfluss auf das Endresultat haben konnte, bestand der praktischen Ausführung dieses Gedankens nichts im Wege. Die Anwendung der Salzsäure war natürlich ausgeschlossen. Wir ersetzten sie durch concentrirte Schwefelsäure, welche ihrerseits den Gebrauch der Papierhülsen unmöglich machte, da durch deren Verkohlung Schwefeldioxyd entwickelt werden konnte. Wir versuchten zuerst mit Gläschen, wie sie bei der Dampfdichtebestimmung üblich sind, zu arbeiten, jedoch mit schlechtem Erfolge, da das sich entwickelnde Gas die Schwefelsäure verdrängt und somit die Zersetzung unnötig in die Länge zieht. Ein geeigneter Ersatz war bald in Asbesthülsen¹⁾ gefunden. Da solche in der für uns brauchbaren Grösse noch nicht in den Handel kommen, haben wir uns auf folgende einfache Weise vor der Hand beholfen. Um einen Glasstab legt man zwei Windungen von Asbestpapier, steckt in das eine Ende ein kleines Stückchen desselben Glases und rollt dünnen Platindraht spiralförmig mehrmals herum. Der längere Stab wird herausgezogen und die Hülse ausgeglüht, um die organischen Theile zu verbrennen. Durch einen ähnlichen Versuch wird festgestellt, dass die Hülse mit concentrirter Schwefelsäure keine Gase entwickelt. Die Substanz wird in einem kleinen, vorne schwach verjüngten Gläschen abgewogen, in die Hülse eingefüllt und Ersteres zurückgewogen. Nach dem Herunterfallen der Säure vom Asbest aufgesaugt, die Hülse steigt in die Höhe, und unter mehrmaligem, gelindem Aufschäumen verläuft die Reaction. Nach Beendigung derselben sinkt die Hülse unter. Verluste durch Verspritzen von Substanz konnten nur dann wahrgenommen werden, wenn die Gasentwicklung allzu heftig war. Die Zersetzung soll in der Regel in 1–2 Minuten vollendet sein.

¹⁾ Wir beabsichtigen auch, Asbesthülsen zu Dampfdichtebestimmungen zu verwenden.

Die Zersetzungsflüssigkeit.

Bei der Wahl der Zersetzungsflüssigkeit mussten wir darauf bedacht sein, eine Säure zu verwenden, die bis 180° für sich allein keine Gase entwickelt, weil sonst kein constantes Niveau in der Messburette hätte erhalten werden können. Als geeignet erschien vor allem conc. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84), was auch blinde Versuche bestätigten. Diese bot noch den Vortheil, dass ein Gehalt an Feuchtigkeit oder Krystallwasser nicht störend wirken konnte. Zudem war das entwickelte Gas als trocken anzunehmen. Jedoch war die Befürchtung naheliegend, dass von dem Gase Schwefelsäuredämpf mitgerissen wurden. Diese mussten sich aber bei ruhigem Verlauf der Reaction an den kälteren Wandungen der Fallröhre wieder condensieren. Auf jeden Fall haben die vielen praktischen Versuche gezeigt, dass das Resultat von diesem Umstande nicht wesentlich beeinflusst wird. Da die Einwirkung der heissen Säure auf manche Substanzen, z. B. Carbonate, eine äusserst heftige, fast explosionsartig ist, so musste deren Wirkung durch Auflösen von wasserfreiem Natriumsulfat abgeschwächt werden. Je nach der Menge dieses Zusatzes konnten wir die Entwicklung beliebig verlangsamen. Wir benutzten Mischungen mit 5—15 pCt. Natriumsulfat, die warm durch einen langen Trichter in die Birne eingegossen werden. Man lässt gut abfließen und zieht dann den Trichter vorsichtig heraus, damit an den Wänden der langen Röhre nichts hängen bleibt. Zweckmässig wird unten die Trichterröhre durch Schmelzen so verengt, dass nur eine kleine Oeffnung bleibt. Die Menge der Flüssigkeit variierte zwischen 10—30 ccm. Zur vollkommenen Zersetzung ist es unbedingt erforderlich, dass das entstehende Sulfat in Lösung geht, da ein unlöslicher Körper noch unveränderte Substanz einhüllen könnte.

Die Erhitzung.

Das Ableitungsrohr wird mittels eines Gummischlauches mit einer Burette verbunden, in welcher sich die Sperrflüssigkeit durch Heben oder Senken eines cylindrischen Reservoirs auf Atmosphärendruck einstellen lässt. Zur Gewinnung sicherer Resultate war es nun unbedingt nothwendig, scharfe Ablesungen vor und nach der Entwicklung des Gases machen zu können. Während die Bestimmung der Dampfdichte fast momentan ausgeführt wird, musste in unserem Falle die Birne längere Zeit (ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) auf constanter Temperatur gehalten werden. Die Ueberwindung dieses Punktes machte uns die grössten Schwierigkeiten. Die Birne wurde zuerst nur so weit, als sie mit der Säure angefüllt war, in ein Oelbad gesteckt. Ein solches Arbeiten bot mehrere Vortheile. Kleine Temperaturschwankungen konnten keinen allzugrossen Einfluss auf das Resultat haben; man

im Stande, ein grösseres Gasvolumen zu entwickeln; die Diffusion bei der niederen Temperatur des übrigen Theiles der Birne eine geringere, und das Gas konnte sich schneller auf die Zimmertemperatur abkühlen. Leider ist jedoch eine exacte Ablesung hier nicht möglich, da der Meniscus fortwährende Schwankungen erleidet. In diesen Versuchen waren wir daher gezwungen, aus mehreren Beobachtungen die Mittellage festzustellen. Je weiter wir nun die Birne in das Oelbad eintauchten, um so mehr nahmen diese Schwankungen ab, und dieselben verschwanden ganz, als sie bis zur engen Röhre mit Oel bedeckt war. Bequemer noch gestaltete sich auch das Arbeiten mit einer Siedeflüssigkeit, als welche bislang Amylnat und Anilin in Anwendung kamen. Es muss nur darauf Bedacht genommen werden, dass sich die Birne vollständig im Dampfe befindet. Als Heizmantel dient ein weites, cylindrisches Glasgefäss von 30 cm Höhe, das oben mit einem zweifach durchbohrten Korkstopfen abgeschlossen wird. Durch die eine Bohrung wird die Birne eingeführt, dass deren enge Röhre ca. 5 cm herausragt. In die andere Bohrung wird ein Kühlrohr eingesetzt, das nur bis zur Mitte des Korkes reicht und ca. 10 cm darüber unter schieferm Winkel abgebogen wird. Ersteres bezweckt, die condensirten kälteren Tropfen nicht auf die Birne fallen, sondern an den Wandungen des Heizmantels abfließen zu lassen, um jede störende Abkühlung der Birne zu vermeiden. Durch deren Biegung soll einer Erwärmung der Fallröhre möglichst vorgebeugt werden. Bei gleichmässiger Flamme ist der Condensationspunkt an derselben Stelle des Kühlrohrs wahrzunehmen. Stärkeres oder schwächeres Sieden macht sich sowohl an der Verschiebung des Condensationspunktes als auch des Meniscus der Sperrflüssigkeit scharf bemerkbar. Man hat also darauf zu achten, dass sich bei den definitiven Ablesungen der Condensationspunkt der Siedeflüssigkeit an der gleichen Stelle befindet, die durch eine Marke fixirt werden kann. Sollte sich während der Versuchszeit die Flamme verändern, so muss der Gasstrom in obigem Sinne regulirt werden. Nach dieser Methode, die bei einiger Uebung überraschend gute Resultate liefert, haben wir fast alle hier mitgetheilten Analysen ausgeführt. Um nun den Factor grösserer oder geringerer manueller Geschicklichkeit des Experimentators zu eliminiren, bedienen wir uns schliesslich eines Kemp'schen Thermoregulators; die Erfahrungen mit demselben sollen in der nächsten Abhandlung mitgetheilt werden.

Das Auffangen des Gases.

Das entwickelte Gas verdrängt die Luft, diese passirt erst die Fallröhre, dann den Verbindungsschlauch und drückt schliesslich das Niveau der Sperrflüssigkeit um das entsprechende Volumen herab.

An Stelle des Schlauches liesse sich auch eine dünne Glasröhre anbringen. Um einen störenden Einfluss der Flamme und des Heizungsgefässes abzuschwächen, wird die Bürette ca. 1 m von der Flamme entfernt aufgestellt. Zur Herstellung gleicher Bedingungen muss das Gas in der Birne die höhere Temperatur annehmen und die verdrängte Luft sich auf die Zimmertemperatur abkühlen, bevor die Endablesung gemacht werden kann. Nach beendeter Reaction erreicht das Volumen ein Maximum, dann macht sich der Temperaturengleich durch das Steigen der Flüssigkeit bemerkbar, und nach ca. 10 Min. ist in der Regel die Constanz erreicht. Diese Zeitdauer ist von der Temperatur der Siedeflüssigkeit, von der entwickelten Gasmenge und der Reactionsgeschwindigkeit abhängig. Die definitive Schlussablesung kann eintreten, wenn der Meniscus mindestens 2 Min. unverändert bleibt. Folgender Fall möge ein Bild von dem Verlaufe einer exacten Bestimmung entrollen.

Angew. Subst.: 0.1558 g Na_2CO_3 , $b = 714$ mm, $t = 19.5^\circ$.

Dauer der Gasentwicklung: $1\frac{1}{2}$ Min.

Siedefl.: Amylacetat; Zersetzungsfl.: Schwefelsäure mit 15 pCt. Natriumsulfat

Ablesungen an der Bürette nach:

5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.
38.2 ccm	37.6 ccm	37.6 ccm	37.6 ccm.

Nach 10 Minuten war also das Niveau constant.

Gef. $V_0 = 32.96$ ccm. Ber. 32.92 ccm.

Die Sperrflüssigkeit.

Wäre der Versuch wie bei der Dampfdichtebestimmung mit dem Ende der Entwicklung abgeschlossen, dann hätte man eine Diffusion des Gases bis zur Sperrflüssigkeit wohl nicht zu befürchten. Aber schon bei einiger Dauer des Experimentes muss man diesem Factor unbedingt Rechnung tragen und eine Flüssigkeit wählen, die ein höchst geringes Absorptionsvermögen für das zu bestimmende Gas besitzt. Da wir anfangs Wasser verwendeten, blieb das Niveau nur kurze Zeit constant, um dann vermöge der Absorption des diffundirten Gases allmählich zu steigen. Um auch diesen Uebelstand zu beseitigen, wurde das Wasser durch reines Oel ersetzt und durch Versuche festgestellt, dass auch während einer geraumen Zeit dessen Niveau unverändert blieb. Das oben angeführte Beispiel mag die am besten bekunden. Bei Gasen, die auch von Oel aufgenommen werden, muss man wohl Quecksilber in Anwendung bringen. Der Apparat wurde jeweils mit trockner Luft gefüllt, sodass eine Tension fremder Gase ohne grossen Fehler vernachlässigt werden konnte. Ist eine Absorption vollkommen ausgeschlossen, so ist man im Stande, beliebig viele Analysen nach einander auszuführen, vorausgesetzt, dass genügend Zersetzungsflüssigkeit vorhanden ist. Der Apparat

braucht dabei nicht aus einander genommen zu werden, und die ganze Arbeit beschränkt sich schliesslich auf eine einzige Wägung. Auch ist der Gasmenge keine Grenze gesetzt, falls die Bürette eine genügende Capacität besitzt. Bei grossem Volumen dauert die Abkühlung etwas länger, dafür werden aber die Ablesungsfehler geringer. Wir verwendeten bislang eine Bürette von 50 ccm Inhalt.

Die praktische Ausführung.

Beigegebene Zeichnung wird am besten die Anordnung des Versuches veranschaulichen. Die Firma Desaga in Heidelberg hat es übernommen, den Apparat nach unseren Angaben herzustellen.

a Heizmantel, *b* Siedeflüssigkeit, *c* Kork mit 3 Durchbohrungen, *d* Thermoregulator, *e* Kühlrohr, *f* Birne, *f'* Fallröhre. *f* und *f'* sind durch Schlauch verbunden. *f''* Gummistopfen, *g* Glasstabfallvorrichtung, *h* Ableitungsrohr, *i* Verbindungsschlauch oder Glasröhre, *k* Bürette, *l* Schlauch, *m* Oelreservoir. Es sind zwei Stative erforderlich. Die praktische Ausführung (ohne Verwendung des Thermoregulators) sei hier kurz skizzirt. Man erhitzt *b*, bis die Condensation der Siedeflüssigkeit nur noch in *e* — am besten am Knie *e'* — statt-

findet. Der Punkt wird durch eine Marke fixirt. i' wird bis dann durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Man verbindet jetzt i mit k , öffnet f'' und giebt die Substanz auf g , stellt das Oel in k auf in gleiches Niveau und beobachtet noch eine Zeit lang, ob die Constante eingetreten ist.

I. Ablesung. Man lässt die Hülse herunterfallen. Während der Gasentwicklung wird m in dem Maasse gesenkt, als das Niveau in k fällt. Man notirt nun den Stand des Meniscus von Minute zu Minute und macht die definitive II. Ablesung, wenn das Niveau während mindestens 2 Minuten gleich geblieben ist. Sollte sich unterdessen der Condensationspunkt verschoben haben, so muss durch Reguliren der Flamme der frühere Stand wieder erreicht werden. Folgt sofort eine weitere Analyse, so unterbricht man i' , stellt das Oel auf 0 ein, verbindet wieder i' mit k und lässt eine neue Hülse herunterfallen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die bei etwaiger ungleichförmiger Erhitzung entstehende Fehlerquelle durch Verkleinerung des Volumens der Birne auf ein Minimum reducirt werden kann.

Bestimmung der Kohlensäure.

Durch schwaches Glühen von reinstem Natriumcarbonat wurde chemisch reine Soda gewonnen und an diesem Material die Methode ausprobiert. Es wurde auf folgende Weise gearbeitet.

Zersetzungsflüssigkeit: concentrirte Schwefelsäure mit 15% pC. Natriumsulfat.

Siedeflüssigkeit: Amylacetat (Sdp. ca. 140°).

Sperrflüssigkeit: anfangs Wasser, später Oel.

Volumen der länglich geformten Birne: 50 ccm, die zur Hälfte mit der Flüssigkeit angefüllt waren.

angew. Substanz	gefunden	berechnet	angew. Substanz	gefunden	berechnet
1. 0.1044 g	21.78 ccm	22.05 ccm	7. 0.1558 g	32.96 ccm	32.92 ccm
2. 0.0831 "	17.16 "	17.55 "	8. 0.1936 "	40.58 "	40.90 "
3. 0.1175 "	24.89 "	24.82 "	9. 0.1584 "	33.58 "	33.47 "
4. 0.1090 "	23.18 "	23.03 "	10. 0.1519 "	31.94 "	32.09 "
5. 0.1047 "	22.55 "	22.12 "	11. 0.1411 "	29.53 "	29.81 "
6. 0.0554 "	11.57 "	11.7 "	12. 0.1541 "	32.3 "	32.56 "

Die Methode wird noch auf andere Carbonate ausgedehnt.

Bestimmung der Salzsäure.

Zur Untersuchung kam reinstes Chlorkalium. Als Siedeflüssigkeit diente uns bei den ersten Versuchen auch hier Amylacetat. Die gefundenen Werthe fielen anfangs zu niedrig aus, bis die Schwefelsäure mit Chlorwasserstoff gesättigt war; dann erhielten wir die

stimmende Resultate, jedoch ohne Zuverlässigkeit. Wir konnten nach Beendigung der Hauptreaction immer noch lange Gasbläschen aufsteigen sehen. Wir verwendeten nun Anilin und setzten der Schwefelsäure 10 pCt. Natriumsulfat zu. Auch jetzt waren oft die Ergebnisse zu niedrig. Die Ursache war bald entdeckt. Die Säure hält bei 180° wohl kein Gas mehr zurück, doch genügt bei einem so hygroskopischen Körper auch die geringste Menge von Feuchtigkeit, um das Resultat wesentlich zu beeinträchtigen. Schon beim Oeffnen des Stopfens gelangt feuchte Luft in den Apparat. Um zu brauchbaren Werthen zu gelangen, muss man folgende Arbeitsweise einhalten:

1. Verwendung eines grossen Entwicklungsgefässes; wir benutzten eine Birne von 110 ccm Inhalt.
2. Das Gasvolumen soll hier 20 ccm nicht überschreiten.
3. Wenig Zersetzungsflüssigkeit (ca. 30 ccm).

Es ist dann anzunehmen, dass das Gas nur einen Theil der Birne anfüllt. Somit ist diese Analyse ein wahres Analogon zur Mayer'schen Dampfdichtebestimmung.

Nach Beendigung des Versuches wird die Birne heiss herausgenommen, die Salzsäure abgesaugt und die nächste Bestimmung ausgeführt.

Folgende 4 Analysen wurden hintereinander gemacht:

Angew. Subst.	Gefunden	Berechnet
0.0561 g	17.08 ccm	16.85 ccm
0.0521 »	15.59 »	15.65 »
0.0636 »	18.96 »	19.10 »
0.0644 »	19.07 »	19.35 »

Bei einer Dimensionsvergrösserung der Birne wird man sicher im Stande sein, das Volumen des Gases proportional wachsen zu lassen.

Bestimmung der Oxalsäure.

Da die Oxalsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure quantitativ Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in gleichen Theilen liefert, so konnte auch dieser Zerfall für deren Analyse nutzbringend verwertet werden. Die Versuche wurden bei ca. 140° begonnen; hierbei ist die Einwirkung der Schwefelsäure eine ausserordentliche langsame und unvollständige. Bei Anwendung von Anilin erhielten wir sofort zufriedenstellende Resultate. Die Reaction dauert hier etwa eine Minute.

Wir benutzten ein kleines Entwicklungsgefäss ($v = 12$ ccm) und führten 3—4 Bestimmungen nach einander aus, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. Als Material dienten krystallisirte Oxalsäure und Ammoniumoxalat.

	Angew. Subst.	Gefunden	Berechnet
I. Oxalsäure	0.0770 g	27.42 ccm	27.39 ccm
	0.0901 »	32.30 »	32.05 »
	0.0943 »	33.47 »	33.54 »
II. Ammoniumoxalat . . .	0.0759 »	23.82 »	23.95 »
	0.1021 »	32.18 »	32.22 »
	0.0919 »	29.30 »	29.00 »
	0.1012 »	31.72 »	31.94 »

Bestimmung der schwefligen Säure.

Zur Untersuchung kam reines, wasserhaltiges Natriumsulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$), das durch Krystallisation aus Wasser und mehrfaches Füllen mit Alkohol vollkommen sulfatfrei erhalten wurde. Die Bestimmungen wurden im Anilindampfe ausgeführt, da bei 140° noch Schwefeldioxyd absorbiert blieb. Wir stiessen jedoch hier noch auf eine andere Schwierigkeit. Der bedeutende Krystallwassergehalt machte sich unangenehm bemerkbar, indem bei einigen Analysen das Wasser nicht sofort von der Schwefelsäure aufgenommen wurde, sondern vor dem Untersinken der Hülse in Dampfform entwich und sich theilweise in der Fallröhre condensirte. Es gelang diesem Uebelstande dadurch abzuhefen, dass man die Hülse nach dem Einfüllen der Substanz oben mit einem Stückchen Glasstab verschloss, was ein rascheres und tieferes Eintauchen zur Folge hatte.

Auf diese Weise glückten nun fast alle Analysen. Der Schwefelsäure wurden 15 pCt. Natriumsulfat zugesetzt. Volumen der Birne 45 ccm. Durch Trocknen im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtconstanz wurde wasserfreies Salz dargestellt und auf gleiche Weise analysirt.

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$.	angew. Subst.	Gefunden	Berechnet
	0.2156 g	19.06 ccm	19.25 ccm
	0.2739 »	24.22 »	24.45 »
	0.3031 »	27.21 »	27.06 »
Na_2SO_3 .	0.0793 »	14.20 »	14.10 »
	0.0963 »	17.13 »	17.12 »
	0.0022 »	16.21 »	16.39 »

Bern, im November 1902.