Über die Anwendung des Silberperoxyds als Oxydationsmittel und die Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten hat R. Kempf¹⁾ interessante Mitteilungen gemacht. Das Silberperoxyd bildet sich nach Marshall²⁾ beim Vermischen einer Lösung von Kaliumpersulfat mit einer Silbernitratlösung, wobei voraussichtlich das zuerst gebildete Silberpersulfat nach der Gleichung

zerfällt.

Kempf hat nun gefunden, dass man durch Zusatz kleiner Mengen von Silbersalz zu Alkalipersulfat starke Oxydationswirkungen ausüben kann, auch in solchen Fällen, in denen das Alkalipersulfat allein nicht wirkt. Das Silber wirkt hier katalytisch als Sauerstoffüberträger, indem immer wieder Silberperoxyd regeneriert wird. So lässt sich Benzol leicht zu Benzochinon oxydieren. Oxalsäure, die von mit Schwefelsäure angesauerter Alkalipersulfatlösung nicht angegriffen wird, wird bei Zusatz einer kleinen Menge eines Silbersalzes quantitativ in Wasser und Kohlensäure übergeführt.

Man kann diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten benutzen, indem man einen Überschuss von Oxalsäure anwendet und nach Verbrauch des Persulfates mit Permanganat zurücktitriert.

Der Verfasser verfährt folgendermaßen. Zu 0,2—0,3 g Alkalipersulfat wird ein Überschuss einer $\frac{1}{10}$ normalen Oxalsäurelösung (20—30 cc) gefügt und dann eine Lösung von 0,2 g Silbersulfat in 20 cc 10-prozentiger Schwefelsäure hinzugegeben. Nun wird die Mischung zirka 15 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und dann mit einer gegen Oxalsäure eingestellten zirka $\frac{1}{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

Kempf hat diese Methode mit der von v. Baeyer und Villiger³⁾ benutzten jodometrischen sowie der von Treadwell⁴⁾ angegebenen Ferrosulfatmethode verglichen und befriedigende Ergebnisse erhalten.

Hinsichtlich der jodometrischen Methode bemerkt Kempf, dass die Ausscheidung des Jods aus der schwefelsauren Jodkaliumlösung zirka

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3963.

2) Journal of the chemical Society **59**, 771.

3) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 853; vergl. auch diese Zeitschrift **41**, 760 und 765.

4) Lehrbuch der analytischen Chemie 1903, II, 437.

24—48 Stunden in Anspruch nimmt, aber um so rascher verläuft, je grösser der Jodkaliumüberschuss ist. Wegen des Einflusses des Luftsauerstoffs auf die Jodwasserstoffsäure muss in verschlossener Flasche gearbeitet werden.

Knecht und Hibbert¹⁾ haben sich zur Bestimmung des Persulfatsauerstoffs der bereits früher von ihnen²⁾ allgemein empfohlenen Titanchloridlösung bedient. Da Persulfatlösung keine orangerote Färbung mit Titanchlorid liefert, muss die Bestimmung indirekt ausgeführt, das heisst, es muss ein Titantrichloridüberschuss zugefügt und dieser mit Ferrisalzlösung zurückgemessen werden. 1,25 g Ammoniumpersulfat wurden in Wasser zu 100 cc gelöst. Hiervon wurden 20 cc mit 50 cc Titantrichloridlösung zusammengebracht und dann unter Kohlensäureeinleiten mit Eisenalaunlösung zurücktitriert. Es wurden 89,90 % Ammoniumpersulfat gefunden. Die jodometrische Methode ergab 90,06 %.

Im Anschluss an die obigen Mitteilungen von Kempf erwähnen wir noch seine Versuche über die Oxydation von Ammoniak³⁾. Er fasst die Ergebnisse derselben zusammen in folgende Sätze:

1. Alkalipersulfat oxydierte in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat Ammonsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ zu Salpetersäure.

2. Bei Abwesenheit von Silbersalzen tritt diese Oxydation nicht ein.

3. Alkalipersulfat oxydiert in alkalischer Lösung freies Ammoniak auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu Salpetersäure.

4. (Nach Marshall) Alkalipersulfat oxydiert in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat Ammoniak ausschliesslich zu elementarem Stickstoff.

Über die Anwendung des Titantrichlorids in der volumetrischen Analyse haben Edmund Knecht und Eva Hibbert⁴⁾ im Anschluss an ihre früheren Arbeiten⁵⁾ weitere Mitteilungen gemacht.

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3324.

2) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 625, siehe auch das folgende Referat.

3) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3966 und 3972.

4) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3318.

5) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 625.