

Über A. Baumann's neue gasvolumetrische Methoden.

Von

L. Marchlewski.

Seit längerer Zeit mit dem Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Sulfidschwefels in Schlacken und Portlandcement beschäftigt, begrüßte ich anfangs die von A. Baumann (S. 135 d. Z.) angegebene Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure auf gasvolumetrischem Wege, sowie auch dessen neue jodometrische Methode (S. 203) mit Freuden. Das Studium der indirecten Methoden, bei welchen, wie bekannt, der Sulfidschwefel durch Ermittlung der Differenz des Gesamtschwefels und Sulfatschwefels bestimmt wird, hatte mir gezeigt, dass, wenn auch mehrere von ihnen sehr genaue Resultate liefern, sie dennoch, ihrer langen Ausführungsdauer wegen, für die Technik nur von untergeordnetem Interesse sein können.

Die Baumann'sche Methode schien mir daher auch schon für das von mir verfolgte Ziel von grösster Bedeutung zu sein; sie ermöglicht nach den Worten ihres Urhebers nicht nur das Vermeiden der Nachtheile der gravimetrischen und maassanalytischen Methoden, sondern sei auch in kurzer Zeit mit grosser Genauigkeit auszuführen.

Andererseits konnte die vorzügliche, neuerdings von Lunge verbesserte, directe jodometrische Methode (S. 203 d. Z.) durch die neue gasvolumetrische Bestimmung des freien Jods erheblich vereinfacht werden.

Aus den angeführten Gründen entschloss ich mich, die Methoden von Baumann einer Prüfung zu unterziehen.

I. Seine gasvolumetrische Schwefelsäurebestimmungsmethode ist eine indirecte; man bestimmt nicht die Schwefelsäure selbst, sondern eine ihr äquivalente Menge Chromsäure. Letztere Bestimmung wird durch Messen des Sauerstoffs, welcher beim Zusammentreten der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, ausgeführt.

Die Reaction zwischen Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd soll nach Baumann folgenden Gleichungen gemäss verlaufen:

$$2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}$$

d. h. 2 Mol. Chromsäure oder 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entwickeln 8 Atome Sauerstoff. Diese Auffassungsweise der sich abspielenden chemischen Vorgänge soll mit älteren Versuchen von Aschoff übereinstimmen.

Meine eigenen Versuche führen mich ebenfalls zur vollen Anerkennung der

Aschoff'schen Versuchsergebnisse; nur muss ich leider gerade auf Grund dieser Übereinstimmung die Baumann'sche Methode zur Schwefelsäurebestimmung als unbrauchbar bezeichnen.

Den Beweis dieses paradox klingenden Satzes erlaube ich mir nun im Folgenden durchzuführen. Aschoff führte seine Versuche in einem Apparate aus, der aus einem 0,5 l fassenden, durch ein doppelt gebogenes Glasrohr mit einer graduirten Glasglocke in Verbindung stehenden Kolben bestand. Der Kolben war mit Wasserstoffsuperoxyd beschickt und das Kaliumbichromat wurde in kleinen Krystallen zugesetzt. Das Ablesen des entwickelten Gases geschah 2 Mal, 2 und 6 Stunden nach der vollständigen Lösung des Salzes; das Volumen des Gases nahm in dieser Zwischenzeit nicht mehr zu. Die von Aschoff erhaltenen numerischen Werthe sind in folgender Tabelle enthalten (J. pr. Ch. 81, 402):

Angew. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Bei 0° und 760 mm entw. Gasvolum.	Das Salz allein entwickelt	Nach Baumann's Gleich. be- rechn. O
1. 0,5120	124,5	58,1	155,7
2. 0,265	64,0	30,1	80,6
3. 0,2746	76,0	31,2	83,5
4. 0,3145	84,0	35,7	95,7

Bei diesen Versuchen wurden also auf je 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etwas mehr als 6 Atome Sauerstoff entwickelt; jedenfalls aber stehen die erhaltenen Sauerstoffmengen erheblich unter den nach Baumann's Gleichung berechneten Werthen (wie aus der 4 Spalte der obigen Tabelle zu ersehen ist). Aschoff schloss daraus, dass „1 Mol. Kaliumbichromat stets mehr als 6 Atome, aber ohne genaue Übereinstimmung bei den verschiedenen Versuchen, entwickelt hatte, so dass 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mehr wie 3 Atome H_2O_2 zerlegte“.

Im Vergleich zu den Beobachtungen von Wöhler und Schönbein, nach welchen „der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem H_2O_2 , zur Hälfte aus der anderen höheren Oxydationsstufe der Übermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. stamme“, war das Versuchsergebniss für Aschoff auffallend und unternahm er daher noch andere Versuche, um die Ursache dieses abnormen Verhaltens der Chromsäure zu ergründen.

Die Methode, deren sich Aschoff jetzt bediente, war eine titrimetrische. (J. pr. Ch. 81, 405.) Es zeigte sich auch hier, dass mehr H_2O_2 verbraucht wird als beim Braunstein, PbO_2 u. s. w., aber nicht in einem bestimmten Verhältniss, sondern bei verschiedenen Versuchen für 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zwischen 3,2 bis 4,2 Mol. Wasserstoffsuperoxyd.

Aschoff erklärt sich dieses abweichende Verhalten der Chromsäure durch die Annahme eines sich intermediär bildenden Körpers, etwa Cr_2O_7 ; „würde sämtliche Chromsäure zuerst in diese Verbindung umgewandelt, so würden 5 Mol. H_2O_2 zu ihrer Bildung und Zerlegung auf 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erforderlich sein; bei meinen Versuchen, bei denen die Zahl der Mol. des H_2O_2 nur bis

auf 4,2 stieg, wurde dies nicht vollständig erreicht; es würde dann anzunehmen sein, dass ein Theil der Chromsäure sogleich zerlegt wird.“

Auf Grund dieser Erörterungen kann ich die Behauptung von Baumann: „nach Aschoff wird aus einer sauren Lösung des Kaliumbichromates so viel Sauerstoff entbunden, dass auf 1 Mol. Dichromat 8 Atome Sauerstoff treffen“, nicht anerkennen.

Aschoff hat zwar durch einen besonderen Kunstgriff, nämlich die Analyse ätherischer Extracte aus Reactionsflüssigkeiten von Kaliumbichromat und Wasserstoffsperoxyd, bewiesen, dass dem Körper, der die blaue Färbung verursacht, in der That die Formel Cr_2O_7 zukommt; dieser Körper wurde aber eben dem Reactions-gemische entzogen, in welchem 2 Vorgänge unabhängig nebeneinander verlaufen, nämlich die Oxydation der Chromsäure zu Cr_2O_7 und sofortige Contactwirkung zwischen Cr_2O_7 und H_2O_2 . Diese letzteren Versuche können also absolut nicht für den eindeutigen Verlauf der Reaction zwischen Cr_2O_7 und H_2O_2 im Sinne der oben angeführten stöchiometrischen Gleichungen sprechen. Ähnlich wie Aschoff kam auch ich zu der Überzeugung, dass der Umsatz zwischen Kaliumbichromat und Wasserstoffsperoxyd kein glatter ist, dass nämlich stets weniger als 8 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Kaliumbichromat entwickelt werden. Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

In den Versuchen wurde eine annähernd $\frac{1}{10}$ n. Bichromatlösung benutzt, deren Titer nach Penny's Methode ermittelt wurde und wovon 1 cc sich als 0,00494 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ haltend erwies. Zur Ausführung dieser Versuche wurde, wo nichts anderes bemerkt ist, ausschliesslich das Wagner'sche Azotometer benutzt, um die von Baumann gestellten Bedingungen buchstäblich zu erfüllen. In den Aussenraum des Entwicklungsgefässes wurden 10 bzw. 25 cc der obigen Bichromatlösung gebracht, diese noch mit Wasser verdünnt, so dass das Flüssigkeitsvolumen 30 bis 40 cc betrug und schliesslich mit 10 cc verd. Schwefelsäure (1 : 5) versetzt. Das innere Gefässchen wurde mit 10 cc käuflichem Wasserstoffsperoxyd beschickt. Nun wurde das Entwicklungsgefäss auf 15 Minuten in das Wasserbad gebracht, das Wasser in den Röhren des Azotometers auf übliche Art eingestellt und, nachdem der Hahn über dem Entwicklungsgefäss wieder eingesetzt war, das Wasserstoffsperoxyd über die Chromsäurelösung gegossen. Bei der Ausführung der einzelnen Versuche

wurden überhaupt alle von Baumann vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln und Vorschriften befolgt; nur wurde bei den ersten Versuchen das Schütteln nicht 5 bis 6 Minuten nach dem ersten $\frac{1}{2}$ Minute dauernden Schütteln fortgesetzt, sondern es wurde analog verfahren, wie bei allen anderen gasvolumetrischen Methoden, die auf der Eigenschaft des Wasserstoffsperoxyds, höhere Oxydationsstufen einiger Metalle zu reduciren, beruhen, wobei man zu langes Schütteln vermeidet, um eine spontane Zersetzung von H_2O_2 auszuschliessen. Es wurde also die Reactionsflüssigkeit höchstens 2 Minuten nicht zu heftig geschüttelt. Die blaue Farbe der Lösung verschwand alsbald und machte einer schmutziggrünen Färbung Platz und sobald letztere in eine rein grüne überging, wurde mit dem Schütteln eingehalten und das Entwicklungsgefäss wieder auf 10 Minuten in das Wasserbad gebracht. Nun wurden Temperatur und Barometerstand abgelesen und die beobachteten Volume nach Vanino's (d. Z. 1890, 81) Tabelle auf mg Sauerstoff umgerechnet.

	g. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Temp.	Druck	Gas- volum	Ge- funden mg O	Be- rechnet mg O
1.	0,0494	18	720	14,80	18,40	21,43
2.	0,0494	19	720	16,60	20,53	21,43
3.	0,0494	19	720	16,35	20,22	21,43
4.	0,0494	19	720	15,40	19,05	21,43
5.	0,0494	20	720	16,80	20,68	21,43
6.	0,0494	20	720	17,20	21,17	21,43
7.	0,1235	21	720	42,90	52,55	53,57

Wie ersichtlich, sind die abgegebenen Sauerstoffmengen stets geringer, als der Grundgleichung entsprechen würde.

Ganz andere Resultate erhält man, wenn man auch den letzten Punkt der von Baumann gegebenen Vorschrift befolgt, wenn man also die Bestimmung mit einem 5 bis 6 Min. dauernden, kräftigen Schütteln schliesst. In diesem Falle bekam ich fast durchweg zu hohe Resultate. Die bezüglichen Versuchsergebnisse sind in der 2. Tabelle enthalten (S. 394).

Ein auch nur oberflächlicher Blick auf die erhaltenen Mengen von Sauerstoff lehrt, dass die Reaction eine äusserst unregelmässige ist. Manche Resultate stimmen allerdings einigermaßen mit dem theoretisch berechneten Werth überein, aber dies ist nur ganz ausnahmsweise der Fall. Es findet eben zufällig einmal eine Ausgleichung der Fehler statt; die Sauerstoffmenge, welche bei der Reaction selbst entwickelt wird, wird durch den durch das lange Schütteln aus Wasserstoffsperoxyd entwickelten Sauer-

No.	$K_2Cr_2O_7$	Temp.	Druck	Gasvol.	O	Berechn.
	g				mg	mg
1.	0,0494	11	722	17,30	22,27	21,43
2.	0,0494	11	722	17,30	22,27	21,43
3.	0,0494	12	723	17,30	22,17	21,43
4.	0,0494	14	723	18,50	23,50	21,43
5.	0,0494	14	723	18,00	22,86	21,43
6.	0,0494	16	723	18,05	22,72	21,43
7.	0,0494	15	723	18,50	23,29	21,43
8.	0,0494	16	723	18,50	23,29	21,43
9.	0,0494	16	723	18,50	23,29	21,43
10.	0,0494	16	723	17,70	22,28	21,43
11.	0,0494	16	723	17,95	22,59	21,43
12.	0,0494	17	723	18,50	23,29	21,43
13.	0,0494	17	723	18,40	23,05	21,43
14.	0,0494	17	723	18,40	23,05	21,43
15.	0,0494	17	723	18,50	23,18	21,43
16.	0,0494	21	716	18,95	23,08	21,43
17.	0,0494	20	716	18,90	23,13	21,43
18.	0,0494	19	716	18,32	22,53	21,43
19.	0,0494	18	716	18,00	22,04	21,43
20.	0,0494	14	716	17,30	21,78	21,43
21.	0,0494	14	716	16,85	21,18	21,43
22.	0,0494	16	716	18,90	23,58	21,43
23.	0,0494	15	716	17,85	22,40	21,43
24.	0,0494	12	713	18,70	23,64	21,43
25.	0,0494	13	713	17,80	22,39	21,43
26.	0,0494	14	713	17,40	21,78	21,43
27.	0,0494	15	713	18,40	22,94	21,43
28.	0,0494	16	713	18,10	22,46	21,43
29.	0,0494	15	711	17,60	21,87	21,43
30.	0,0494	17	711	18,40	22,67	21,43

stoff erhöht. Baumann's eigene Versuche lassen übrigens das von mir erhaltene Ergebniss ebenfalls erkennen; von den 7 angeführten Belegen sind 4 von 0,5 bis 1 Proc. des Gesamtbetrages zu hoch.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Versuche 1 bis 23 im Lunge'schen Nitrometer, die folgenden im Azotometer ausgeführt wurden. Die so unerfreulich ausgefallene Prüfung der Chromsäurebestimmung auf gasvolumetrischem Wege berechtigte mich, wie ich glaube, die Schwefelsäurebestimmung selbst gar nicht mehr einem vergleichenden Studium zu unterwerfen; dieselbe ist von vornherein als ungenau und unbrauchbar zu bezeichnen.

Zum Schluss der Betrachtungen über die gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure will ich nicht versäumen, um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, zu bemerken, dass, meinem Erachten nach, die Möglichkeit des Bestehens einer glatten Reaction zwischen Chromsäure und H_2O_2 unter gewissen, von Baumann aber bis jetzt entschieden noch nicht gefundenen Bedingungen nicht ausgeschlossen ist; dass es vielmehr denkbar ist, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen man aus den entwickelten Sauerstoffmengen zutreffende Schlüsse über die Menge der Chromsäure ziehen kann. Ob Baumann oder ein Anderer diese Bedingungen aus-

findig machen kann, bleibt natürlich der Zukunft vorbehalten.

Bis zur Verwirklichung dieser Möglichkeit darf wohl die von Lübecke (S. 141 d. Z.) berechnete Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure nach Baumann's Methode als überflüssig bezeichnet werden.

II. Die Grundlagen der gasvolumetrischen jodometrischen Methode von Baumann bilden die Arbeiten von Schönbein und Berthelot über das Verhalten der Halogene zu Alkalien. Nach diesen Forschern soll Jod, in Kalilauge gebracht, Kaliumhypoiodit und Kaliumjodid bilden, ersteres geht aber schon nach kurzer Zeit in Jodat über. Will man also das Hypoiodit durch den bei der Einwirkung von H_2O_2 freiwerdenden Sauerstoff bestimmen, so muss dafür gesorgt werden, dass dasselbe nach seiner Bildung sofort mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung kommen kann. Demgemäss gibt Baumann folgende Vorschrift für die Bestimmung des Jods auf gasvolumetrischem Wege (S. 205 d. Z.):

In den weiteren Raum des Entwicklungsgefässes bringt man die betreffende Lösung des Jods in Jodkalium, deren Volum 40 bis 50 cc betragen soll. In den eingeschmolzenen Glaszylinder bringt man zunächst 5 cc Wasserstoffsuperoxyd (2proc.) und dann 10 cc einer Kaliumhydratlösung (1 Th. KOH in 2 Th. H_2O). Nachdem das Entwicklungsgefäss 10 bis 15 Minuten lang im Wasser gestanden hat, lässt man Wasser aus der Messbürette abfliessen, fasst das Entwicklungsgefäss am obersten Rand und versetzt die Flüssigkeit in drehende Bewegung mit der Vorsicht, dass aus dem Glaszylinderehen von der Zersetzungsflüssigkeit nichts verschüttet wird.

Wenn sich die Jodlösung in rascher Bewegung befindet, mischt man plötzlich die beiden Flüssigkeiten, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen und schüttelt nun kräftig so lange, als noch eine Gasvermehrung an der Bürette sich wahrnehmen lässt. Die grösste Menge des Sauerstoffs entwickelt sich sofort in den ersten Secunden, und fährt man noch eine Minute mit dem Schütteln fort, so ist die Zersetzung vollständig beendet.

Die beschriebene Vorschrift muss nach Baumann unbedingt befolgt werden, da andernfalls die Resultate ungenau seien. Wenn man es unterlässt, die Jodlösung vor der Zersetzung in die lebhaft kreisende Bewegung zu versetzen, so sind die Resultate zu niedrig; ist die Kalilauge zu verdünnt, so sind die Resultate zu hoch, weil dann eine Reaction zwischen Jodmetall und Wasserstoffsuperoxyd eingeleitet wird (Schöne).

Obige Vorschrift ganz genau befolgend, habe ich eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt. Als Instrument wurde bei den Versuchen 1 bis 15 das Azotometer, von

16 bis 22 Lunge's Nitrometer angewandt, weil unser Azotometer nur 50 cc fasst. Als Versuchsflüssigkeit diente eine etwa $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung, deren Titer durch eine genaue $\frac{1}{10}$ n.-Thiosulfatlösung*) festgestellt wurde und wovon 1 cc 0,012573 g Jod enthielt. 10 cc dieser Lösung wurden in das Aussengefäß der Zersetzungsfiasche gebracht, mit 40 cc H₂O verdünnt und im Uebrigen die Vorschriften von Baumann mit peinlicher Genauigkeit befolgt. In den Fällen, wo 50 cc der Jodlösung zur Anwendung kamen, wurde das Verdünnungswasser fortgelassen. Diese Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

No.	Angew. Jod g	Temp.	Druck	Volum	Gefund. Jod g
1.	0,12573	18	718	13,05	0,12827
2.	0,12573	18	718	13,35	0,13124
3.	0,12573	16	714	12,60	0,12428
4.	0,12573	16	714	12,35	0,12180
5.	0,12573	17	712	13,05	0,12777
6.	0,12573	17	712	13,80	0,13511
7.	0,12573	17	712	13,65	0,13364
8.	0,12573	17	712	12,65	0,12385
9.	0,12573	17	712	12,00	0,11749
10.	0,12573	15	708	13,45	0,13211
11.	0,37719	16	718	37,30	0,36994
12.	0,37719	17	718	39,55	0,37637
13.	0,37719	17	718	37,20	0,36717
14.	0,31433	19	718	32,00	0,27631
15.	0,31433	20	718	34,60	0,29731
16.	0,62865	19	722	63,80	0,62770
17.	0,62865	20	722	63,10	0,61782
18.	0,62865	20	722	66,10	0,64706
19.	0,62865	21	722	65,30	0,63625
20.	0,62865	21	722	61,15	0,63625
21.	0,62865	22	722	65,20	0,63166
22.	0,62865	22	722	62,10	0,60163

Wie ersichtlich, sind die Resultate äusserst unregelmässig; ein Theil ist zu hoch, der andere zu niedrig, Umstände, welche leicht einerseits durch die Natur des Kaliumhypojodits, andererseits durch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu Jodiden erklärt werden können. Ich kann daher auch die jodometrische Methode von Baumann nicht als eine exacte oder auch nur irgendwie brauchbare anerkennen.

Zum Schluss will ich nicht unerwähnt lassen, dass über die gasvolumetrische Bestimmung des Jods im hiesigen Laboratorium längere Zeit vor Baumann's Veröffentlichung ausgedehnte Untersuchungen von Dr. Spitzer unternommen worden sind, und dass dieselben bei Anwendung von Kaliumhydrat, auch bei den verschiedensten Änderungen

*) Die Thiosulfatlösung wurde sowohl durch abgewogenes, sublimirtes Jod, sowie auch nach der vorzüglichen von Bunsen, Topf und Gröger empfohlenen Jodatmethode gestellt.

der Versuchsbedingungen, zu keinen brauchbaren Resultaten führten. Es schien, als ob bessere Resultate erhalten würden, wenn die Kalilösung durch Ammoniak ersetzt wird; doch war auch hier noch keine unseren Ansprüchen genügende Genauigkeit zu erreichen, so dass eine Veröffentlichung der Ergebnisse unterblieb.

Zürich, Chem.-technisches Laborat. des Polyt.

Einige Versuche über die Gewichtsveränderungen, welche die fetten Öle beim Stehen an der Luft erleiden.

Von

Richard Kissling.

Die Veranlassung zur Anstellung der im Nachstehenden mitgetheilten Versuche gab die von O. Kirchner (Ber. deutsch. bot. Ges. 1888, 101) gemachte Entdeckung mehrerer im Mohnöl lebender Mikroorganismen, und zwar beabsichtigte ich die Frage zu beantworten, ob die Sauerstoffaufnahme der trocknenden Öle vielleicht auch an die Lebensthätigkeit kleinster Lebewesen gebunden sei.

Ohne mich mit der übrigens ziemlich spärlichen, älteren einschlägigen Literatur, welche im Wesentlichen durch Mulder's grundlegendes Werk „die Chemie der austrocknenden Öle“ vertreten wird, zu beschäftigen, möchte ich kurz einiger in letzter Zeit veröffentlichter diesbezüglicher Mittheilungen erwähnen. O. Bach (Chemztg. 1889, 905), welcher zur Prüfung der Maschinenöle die Bestimmung des Verharzungsvermögens vorgeschlagen hat (die betreffenden Öle werden mit reinem Sauerstoff in zugeschmolzenen Glasröhren auf 110° erhitzt und nach 10stündiger Erhitzung wird die vom Öle aufgenommene Sauerstoffmenge ermittelt), fand, dass unter diesen Bedingungen 1 g Baumwollsaatöl 111, 1 g Olivenöl 144, Rüböl 166 und Harzöl gar 181 cc Sauerstoff aufnahm, während die mineralischen Schmieröle fast sämmtlich nur Bruchtheile eines Cubikcentimeters absorbirten. Tatlock (d. Z. 1890, 559) fand bei der Gewichtsbestimmung von aus Ölen abgeschiedenen Fettsäuren, dass einige derselben beim Erwärmen unter Luftzutritt einen Gewichtsverlust erleiden, andere zuerst schwerer werden, um dann ebenfalls an Gewicht zu verlieren; er schliesst hieraus, dass durch Oxydation flüchtige Verbindungen entstehen. Nach Ritsert