

Von anorganischen Körpern, zu deren Analyse das Verfahren benutzt werden kann, haben wir das Alkalipersulfat in anderem Zusammenhang in diesem Hefte bereits genannt (S. 631).

Zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds lässt sich das Titantrichlorid in der Weise verwenden, dass man dasselbe so lange zusetzt, bis die anfangs eintretende orangerote Färbung, nachdem sie zuerst an Intensität zugenommen hat, wieder ganz verschwunden ist. Dies tritt erst ein, wenn alles Wasserstoffsuperoxyd zerstört ist. Das Titanchlorid muss zu diesem Zweck eisenfrei sein.

Die Bestimmung des Zinns kann auf folgende Weis indirekt erfolgen. Man löst Zinn in Salzsäure (in mit einem Bunsen'schen Kautschukventil geschlossenen Kolben), nimmt einen aliquoten Teil (kalt gemessen) der auf Volum gebrachten Lösung, lässt sie in eine heisse Eisenalaunlösung fließen (wobei durch den Kolben ein Kohlensäurestrom geleitet wird) und titriert den Eisenoxydüberschuss mit Titantrichlorid.

Von organischen Körpern studierten die Verfasser die Bestimmung solcher Farbstoffe, die Leukoverbindungen liefern. Zur Bestimmung des Indigos lässt sich die Methode in der Weise anwenden, dass man reinen Indigo sulfoniert und die mit Wasser verdünnte Säure nach Zusatz eines Überschusses von Seignettesalz im Kohlensäurestrom mit Titantrichlorid titriert. Bei dem unreinen Indigo ist der Endpunkt nicht scharf.

Werden aber nach dem Vorschlag von Grossmann<sup>1)</sup> aus der verdünnten schwefelsauren Lösung unreinen Indigos durch Neutralisieren mit Kalziumkarbonat die Verunreinigungen entfernt, so kann man dann auch bei unreinem Indigo mit dem Verfahren gute Resultate erhalten. Unter Zusatz von Seignettesalz liessen sich ferner mit gutem Erfolge titrieren: Eosin A, Rhodamin B, Pararosanilinchlorhydrat, Pararosanilintrisulfosäure, Kristallviolett, Indoïn, Methylenblau. Toluosafranin gab mit Natriumbitartrat befriedigende, mit Seignettesalz zu hohe Werte.

**Gasanalyse.** Einen Apparat zur kontinuierlichen automatischen Gasanalyse (Autolysator) hat M. Strache in Gemeinschaft mit Genzken und Jahoda<sup>2)</sup> konstruiert.

Das Gas wird mittels eines Aspirators durch den Apparat, in welchem es enge Glasröhren und Absorptionsgefässe passiert, hindurchgesaugt, und zwar unter konstantem Enddruck.

<sup>1)</sup> Journ. of the soc. of chem. industry 1905.

<sup>2)</sup> Österr. Chemiker-Zeitung 8, 59.

An den Enden der Kapillarröhren befinden sich Differentialmanometer, durch deren Angaben die beim Durchströmen der Röhren eintretende Druckverminderung gemessen wird. Letztere ist nicht sowohl von der Zusammensetzung als von der Menge des nach Passieren der einzelnen Absorptionsgefäße noch übrigen Gases abhängig.

So lässt sich ermitteln, wie viel Prozent des Gases der jeweils vorher absorbierte Bestandteil ausmacht.

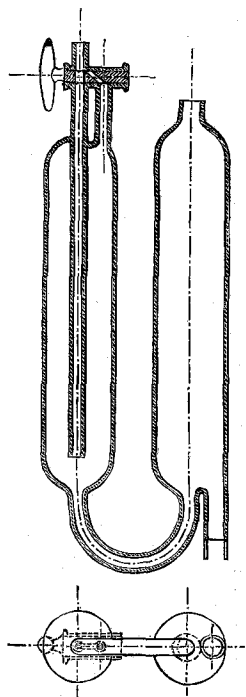
Nur der Wasserstoff wird durch die Druckdifferenz beim Strömen des Gases durch eine feine Öffnung bestimmt.

Einen verbesserten Apparat zur Gasanalyse nach dem Orsat'schen Prinzip hat J. E. Babb<sup>1)</sup> angegeben. Derselbe enthält 6 Absorptionsröhren und eine Explosionsröhre sowie zwei Niveaugefäße, ein Wasser und ein Quecksilber enthaltendes; letzteres wird zur Absperrung des Gases bei Explosionen verwandt. Ausserdem enthält der Apparat zwei Trockenelement-Batterien, eine Induktionsspirale und ein Sauerstoffreservoir.

Besonders bemerkenswert ist die aus Figur 29 ersichtliche Einrichtung der Absorptionsgefäße, welche die Gase zwingen, in Blasen durch die Absorptionsflüssigkeit in die Höhe zu steigen. Nach vollendeter Absorption wird das Gas bei entsprechender Stellung des Dreiweghahns durch das oben angesetzte enge Rohr und den Hahn zum Austritt gebracht.

Eine ganz ähnliche Einrichtung des Absorptionsgefäßes hat Nowicki<sup>2)</sup> angegeben. Bei seiner Anordnung treten die Gase durch eine feine Spitze aus und müssen in einem Schlangenrohr nach oben steigen. Durch die Bewegung des Gases wird in diesem Schlangenrohr von unten immer neues Absorptionsmittel angesaugt. Einige weitere

Fig. 29.



<sup>1)</sup> Journal of the americ. chemical society **27**, 156.

<sup>2)</sup> Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen **53**, 1337; durch Stahl und Eisen **25**, 1445.

Verbesserungen des Nowicki'schen Apparates hat Moller<sup>1)</sup> vorgeschlagen.

Wir können auf dieselben nur hinweisen.

Karl Jung<sup>2)</sup> hat einen völlig automatischen Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Verbrennungsgasen angegeben.

Durch den Kaminzug selbst wird in dem Apparat Glyzerin, welches ein Messgefäß anfüllt, angesaugt, so dass das Messgefäß sich mit Kamingasen füllt. In dem Augenblick, in welchem 100 cc eingetreten sind, öffnet sich ein Ventil, die saugende Wirkung des Kamins hört auf, das Glyzerin füllt das Messgefäß wieder und treibt die abgemessene Gasmenge durch ein Gefäß mit Lauge. Die hierbei unabsorbiert bleibende Gasmenge wird mit einem Hebelwerk automatisch auf einem Papierblatt aufgezeichnet. Wenn sich das Messgefäß wieder gefüllt hat, beginnt der Apparat sein eben geschildertes Spiel von neuem.

Über Bestimmung von Wasserstoff neben Methan durch fraktionierte Verbrennung nach Clemens Winkler hat O. Brunk<sup>3)</sup> Mitteilungen gemacht.

Die Angaben von Charitchkof<sup>4)</sup> dass sich beim Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff, Methan und Sauerstoff über Palladiumasbest eine teilweise Verbrennung des Methans nicht umgehen lasse und deshalb die Winkler'sche Methode zur Bestimmung beider verbrennbaren Gase neben einander nicht anwendbar sei, hat Brunk in tatsächlicher Hinsicht bestätigt gefunden. Er weist aber darauf hin, dass Winkler auch nicht Sauerstoff, sondern Luft anzuwenden empfiehlt.

Unter diesen Umständen erhöht sich aber beim Überleiten des Gasgemisches über den 90° warmen Palladiumasbestfaden die Temperatur des letzteren nicht bis zur Entzündungstemperatur des Methans und dies bleibt völlig unzersetzt. Der Verfasser erhielt unter diesen, nachstehend spezieller präzierten Bedingungen durchaus befriedigende Werte. Er gibt folgende Regeln:

1. Man verwende zur Untersuchung nicht mehr als 25 cc des brennbaren Gasgemisches.

---

<sup>1)</sup> Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen **53**, 352; durch Stahl und Eisen **25**, 1445.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung **29**, 445.

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 695.

<sup>4)</sup> Vergl. diese Zeitschrift **43**, 775.

2. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff muss in Form von Luft zugesetzt werden. Nur in dem seltenen Falle, dass die brennbaren Gase sehr stark durch Stickstoff verdünnt sind, ist die Anwendung reinen Sauerstoffs zulässig.

3. Der Palladiumasbest darf durch das unter der Kapillare befindliche Flämmchen nur ganz schwach erhitzt werden.

4. Die Überführung des Gasgemischs hat so langsam zu erfolgen, dass der Asbestfaden nur an dem der Eintrittsstelle des Gases zugewandten Ende in scharfes Glühen gerät.

Aus der Brunk'schen Arbeit sei noch hervorgehoben, dass entgegen den Angaben vieler Bücher das Methan die Absorption von Sauerstoff durch Phosphor nicht hindert, dass dies aber schon durch kleine Mengen dem Methan beigemischter ungesättigter Kohlenwasserstoffe bewirkt wird. Nach dem Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure tritt in solchem Falle die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor immer ein.

V. Macri<sup>1)</sup> ist entgegen den Ausführungen von Brunk der Ansicht, dass doch neben der Wasserstoffverbrennung immer sekundäre Reaktionen herlaufen und sich Kohlendioxyd und Ammoniak bildet. Er empfiehlt deshalb, beide Gase zusammen zu verbrennen und aus der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser beide zu berechnen. Will man beide Gase trennen, so empfiehlt der Autor, das Gas in eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumpermanganat zu leiten, durch die der Wasserstoff unangegriffen bleibt.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft haben Nicloux<sup>2)</sup> und Gautier<sup>3)</sup> die Anwendung von Jodsäure empfohlen. Das gleiche Prinzip ist auch von Albert-Levy und Pécoul<sup>4)</sup> angewendet worden. George F. Joubert<sup>4)</sup> weist nun darauf hin, dass sich auch Azetylen der Jodsäure gegenüber reduzierend verhält, so dass man, ehe man aus einer auftretenden Jodausscheidung bestimmt auf Kohlenoxyd schliessen darf, sich immer erst überzeugen muss, ob nicht Spuren von Azetylen zugegen sein können.

Auf diese Wirkung des Azetylens hat übrigens auch schon Gautier an der oben zitierten Stelle hingewiesen.

---

1) *L'industria chimica* **6**, 285; durch *Chemisches Zentralblatt* **75**, II, 1337.

2) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 768.

3) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 698.

4) *Comptes rendus* **141**, 1233.

Zur Bestimmung des Schwefels in Leuchtgas schlägt B. Calkins<sup>1)</sup> vor, das Gas durch eine mit platinierter Asbest oder Bimsstein beschickte, im Verbrennungssofen erhitzte Röhre zu leiten<sup>2)</sup> und den gebildeten Schwefelwasserstoff in zwei Waschflaschen mit ammoniakalischer Kadmiumlösung aufzufangen.

Der Inhalt der Waschflaschen wird in einem geräumigen Becherglas mit viel starker Salzsäure versetzt und unter Zusatz von Stärkelösung bis zur bleibenden Bläuung mit Jod titriert.

Wenn man das Schwefelkadmium erst abfiltriert und dann mit Salzsäure versetzt und titriert, so umgeht man die Bildung der grossen Menge von Chlorammonium.

Die Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas erwähnt Otto Pfeiffer<sup>3)</sup> in ausführlicher Weise. Er benutzte im Prinzip die von Harbeck und Lunge<sup>4)</sup> angegebene Methode, nach welcher das zu untersuchende Gas durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure geleitet wird. Das gebildete Dinitrobenzol extrahiert man, nachdem die überschüssige Säure abgestumpft worden ist, alsdann mit Äther und wägt nach dem Verdampfen desselben den Rückstand. Abweichend von diesem Verfahren, welches also von einem strömenden Gasvolumen ausgeht und infolgedessen gewisse Nachteile mit sich bringt, verwendet der Verfasser ein ruhendes Gasvolumen. Die erhaltenen Resultate waren zunächst nur bei der Untersuchung reinen Benzols zufriedenstellend, während bei derjenigen von Leuchtgas Korbuly<sup>5)</sup> höhere Zahlen als nach der Methode von Harbeck und Lunge fand. Die Erklärung für diese Erscheinung liegt in einer gelb gefärbten Verunreinigung des Dinitrobenzols, welche zugleich mit diesem gebildet wird und durch Behandlung mit Blutkohle zu entfernen ist. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurden nun Werte erzielt, welche sowohl unter sich als auch mit den nach der volumetrischen Benzoldampfbestimmung von O'Neill<sup>6)</sup> gefundenen übereinstimmen.

1) Journal gaslight 57, 37; durch Chemiker-Zeitung 29, R. 47.

2) Unsere Quelle sagt „es in dieser Röhre verbrennen“.

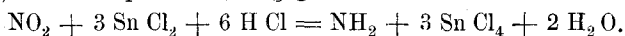
3) Chemiker-Zeitung 28, 884.

4) Zeitschrift f. anorg. Chemie 16, 41 (1898); vergl. diese Zeitschrift 39, 239 u. 240.

5) Inaugural-Dissertation, Zürich 1902.

6) Journal of the americ. chemical society 25, 503 (1903); auch Böckmann-Lunge. 5. Aufl., 2. Bd., S. 564.

Nach den Angaben des Verfassers kann nun seine Methode dadurch vereinfacht werden, dass man das gebildete Dinitrobenzol nicht durch Wägung, sondern durch Titration mit Zinnchlorür feststellt, welcher folgende, von Limpricht<sup>1)</sup> angegebene Reaktion zu Grunde liegt:



Die praktische Ausführung der Analyse gestaltet sich nach dem Vorschlage des Verfassers folgendermaßen: Ein etwa  $\frac{1}{2}$  l fassender Scheidetrichter, dessen Inhalt genau ausgemessen ist, und dessen Glasstopfen und Hahn behufs besserer Dichtung mit je einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet sind, wird umgekehrt in vertikaler Lage an einem Stativ befestigt. Bei abgenommenem Stopfen leitet man während einiger Minuten das zu prüfende Gas mittels eines Schlauches durch die Hahnröhre in den Trichter und verschliesst darauf seine beiden Mündungen. Nachdem der Zuleitungsschlauch entfernt ist, wird einen Augenblick lang der Hahn geöffnet und damit das eingeschlossene Gasvolumen unter den Druck der Atmosphäre gebracht, welcher gleichzeitig mit der Temperatur zu messen ist. Sodann werden 2 cc eines aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und roter, rauchender Salpetersäure bestehenden Gemisches in das Trichterrohr und aus diesem bei vorsichtig geöffnetem Hahn in den Trichter gefüllt, auf dessen Wandung die Flüssigkeit gut verteilt werden muss. Nachdem sich nach Verlauf einer halben Stunde die Nitrierung des Benzols vollzogen hat, fügt man 30 cc einer gesättigten Sodalösung durch die Mündung des Trichters zu dessen Inhalt und stumpft nach dem Mischen, wenn notwendig, die Säure vollständig ab. Jetzt ist das Gemisch mit Salzsäure schwach anzusäuern — die orangerote Farbe des ersteren geht dabei in eine weissgelbe über — und die vorhandene Kohlensäure durch Schütteln möglichst zu entfernen. Alsdann wird der Trichterinhalt zweimal mit je 50 cc Äther extrahiert und die ätherische Lösung in einem Kölbchen mit 1 g scharf getrockneter Pottasche und  $\frac{1}{2}$  g feiner Blutkohle während mehrerer Stunden behandelt. Hierauf filtriert man die Flüssigkeit in einen Maßkolben von 200 cc Inhalt und verjagt nach dem Auswaschen des Filters mit Äther diesen auf dem Wasserbade. Der Rückstand (das Dinitrobenzol) wird mit 10 cc Alkohol und 10 cc einer salzsauren Zinnchlorürlösung, welche in 1 l 150 g Zinn enthält, auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt und der Kolben mit

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 35 (1878); diese Zeitschrift **17**, 504.

destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt; in 20 cc der Flüssigkeit, das heisst in  $\frac{1}{10}$  der ursprünglichen ätherischen Lösung, titriert man alsdann mit  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator die Menge des unzersetzten Zinnchlorürs zurück. Um diejenige des angewandten Zinnchlorürs zu erfahren, werden 10 cc der erwähnten Lösung genau in derselben Weise mit Alkohol etc. behandelt und schliesslich mit Jodlösung titriert. Die Differenz der bei beiden Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter, multipliziert mit  $10 \times 0,0014$ , gibt das Gewicht des erhaltenen Dinitrobenzols an. Um dieses nun in Volumprocente Benzoldampf umzurechnen, bedient man sich folgender Formel:

$$= g \cdot 0,4643 \cdot 279,2 \frac{(273 + t) \cdot 760}{273 b} \cdot \frac{100}{J} = \frac{36090}{J} \cdot g \cdot \frac{273 + t}{b}$$

in welcher bedeutet:

g das Gewicht des gefundenen Dinitrobenzols,

J den Inhalt des Scheidetrichters,

die Zahl 0,4643 die einem 1 g Dinitrobenzol entsprechende Gewichtsmenge Benzol,

die Zahl 279,2 die Anzahl Kubikzentimeter Dampf, welche 1 g Benzol bei 0° C. und 760 mm Druck liefert,

t die Temperatur,

b den Druck,

welche während der Ausführung des Versuchs herrschten.

**Über die Bestimmung des Hundertpunktes der Ventzke'schen Skala von Saccharimetern** hat O. Schönrock<sup>1)</sup> eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, die sich einerseits mit der Umrechnung von Kreisgraden in Ventzkegrade und andererseits namentlich mit dem Einfluss der Lichtfarbe auf die Saccharimeterablesung beschäftigt. Der Verfasser geht von der Definition des Hundertpunktes der Ventzkeskala aus, wie sie die 3. Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung in Paris 1900 festgestellt hat: Der Hundertpunkt der Saccharimeter wird erhalten, indem man die Normalzuckerlösung, welche bei 20° C. in 100 cc<sup>2)</sup> 26 g reinen Zucker,

1) Zeitschrift des Vereins d. deutsch. Zucker-Industrie **54**, 521; durch Beibl. z. d. Ann. d. Physik **28**, 1266.

2) 100 cc gleich dem Volumen von 100 g Wasser von 4° im luftleeren Raum oder auch gleich dem Volumen von 99,717 g Wasser von 20° in Luft mit Messinggewichten gewogen.