stets ein ganz klares Filtrat erhält. Von letzterem bringt man 5 cc, entsprechend 0,5184 g Fett, in den Entwicklungskolben des Gasvolumeters und oxydirt wie beschrieben. Die gefundenen Cubikcentimeter Kohlensäure dividirt durch 4 geben direct die Procente an.

Beispiel. 5,184 g Schweinefett ergaben 14,8 cc Kohlensäure = 3,7 % Glycerin.

Die Resultate stimmen sehr gut unter einander überein und die ganze Bestimmung einschliesslich der Verseifung lässt sich bequem in 70—80 Minuten ausführen.

Heilbronn a. N., Chem. Laboratorium des Verfassers.

Arsenige Säure und Kaliumpermanganat.

Ein maassanalytischer Versuch.

Von

Dr. phil. Ludwig Vanino.

Versetzt man eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von arseniger Säure mit übermangansaurem Kali, so zeigt sich bei der Einwirkung von letzterem Reagens trotz saurer Reaction eine Braunfärbung, welche davon herrührt, dass Kaliumpermanganat, wie schon Gmelin in seinem Handbuch 4. Auflage, Bd. II, Seite 640 angibt, nicht sofort vollständig zu Oxydul reducirt wird. Dadurch wird allerdings das Erkennen der Endreaction erschwert, allein meine Untersuchungen haben ergeben, dass bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen eine quantitative Bestimmung möglich und dass die Waitz'sche Annahme, durch das Auftreten verschiedener Farbennuancen werde die Erklärung der Endreaction zu sehr in das Belieben des Arbeiters gestellt, nicht so ganz zutreffend ist. Allerdings tritt, wenn man die Reaction in der Kälte vornimmt, zuerst eine gelbe, dann rothe, darauf dunkelbraunrothe Färbung ein, bevor die charakteristische Rothviolettfarbe erreicht wird, erwärmt man dagegen auf dem Wasserbade und versetzt in der Wärme mit Permanganat, so tritt anfangs sofortige Entfärbung ein, später erst nach einigem Erhitzen und der richtige Farbenton lässt sich trotz Braunfärbung bei einiger Uebung leicht erkennen, da der geringste Ueberschuss von Kaliumpermanganat eine violette Rothfärbung erzeugt. Eine fast ähnliche Erscheinung kann man bei einer mit Salz-

säure, Phosphorsäure und Salpetersäure versetzten Lösung beobachten. Ich bin nun im Laufe der Untersuchungen zu dem Resultate gekommen, dass bei der Bestimmung der arsenigen Säure mittelst Kaliumpermanganats in Bezug auf den Zusatz von Schwefelsäure gewisse Grenzen einzuhalten sind, und dass die Reaction bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure am glattesten verläuft, dass dagegen steigende Mengen von Schwefelsäure den Endpunkt der Reaction nicht nur in unangenehmer Weise beeinflussen, sondern das Ende der Reaction vollständig unsichtbar machen. Arbeitet man nämlich in stark concentrirter Schwefelsäure, so tritt nach momentaner Entfärbung die Bildung eines anfänglich grünen, dann violett gefärbten Liquidums ein, welche Färbung wahrscheinlich davon herrührt, dass in stark concentrirter Lösung sich Mangansulfat bildet, das sich nach einiger Zeit unter Umständen in ein Gemenge von Manganosulfat und Mangansuperoxyd zersetzt. Bei genauen quantitativen Versuchen ist es daher stets nöthig, die Reaction in der Wärme auszuführen. Es erübrigt mir nur noch die Bedingungen etwas näher zu erläutern, unter denen genaue Resultate erzielt werden.

Für die im Folgenden ausgeführten Versuche wurde eine Lösung von arseniger Säure benutzt, welche in einem Cubikcentimeter 0,00990 g arsenige Säure enthielt — also eine $\frac{2}{10}$ Normal arsenige Säurelösung. Die in verschiedenen Mengen zur Anwendung kommende Lösung wurde vor der Bestimmung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade bis zu 70° C. erwärmt und dann unter wiederholtem Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ Kaliumpermanganat titrirt. Bei dieser Art der Ausführung tritt anfänglich sofortige Entfärbung ein, später erst nach längerem Erhitzen. Gegen das Ende der Reaction zeigt der einfallende Tropfen längere Zeit Rothfärbung und eine bleibende Rothfärbung, die auch beim Erwärmen nicht mehr verschwindet, gibt uns das Ende der Titration an. Wenn man also eine 10procentige Schwefelsäure anwendet, so wären bei 20 cc einer $\frac{1}{10}$ Permanganatlösung ungefähr 1,2 cc nöthig. Es hat sich nun im Laufe der verschiedenen Untersuchungen gezeigt, dass zur Erlangung befriedigender Resultate und zur glatten Ausführung der Reaction überschüssige Schwefelsäure angewandt werden muss. Dieser Umstand ist, wie ich schon eingangs meiner Abhandlung erwähnte, von principieller Bedeutung.

Unter Einhaltung obiger Bedingungen habe ich nun folgende Analysen ausgeführt.

I. Versuch.

12 cc obengenannter Lösung von arseniger Säure mit 4 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 24,1 cc $\frac{1}{10}$ Permanganatlösung, ein zweiter, dritter und vierter Versuch erforderte 24,2 cc Permanganat.

Mittel 24,175 cc = 0,1196 g As_2O_3 .

Die Controltitration mit Jod ergab folgendes Resultat:

1 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung = 0,00495 g As_2O_3 .

Verbraucht wurden 24 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung = 0,1188 g As_2O_3 .

In Procenten ausgedrückt ergab die Jodtitration 0,990 %

die Permanganatmethode = 0,996 %.

II. Versuch.

10 cc der gleichen Lösung erforderten genau 20 cc, die weiteren Titrationen ergaben den Verbrauch von 20,3, 20,2, 20,2 cc $\frac{1}{10}$ Permanganatlösung.

Mittel = 20,17 cc = 0,0998 g As_2O_3 .

Die jodometrische Bestimmung ergab folgendes Resultat:

1. Titration = 20 cc

2. < = 20 cc = 0,0990 g As_2O_3 .

In Procenten ergab die Jodmethode 0,990 %.

< < < < Permanganatmethode 0,998 %.

III. Versuch.

Zur Titration von 20 cc einer anderen Lösung von arseniger Säure wurden 13,6 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung, 13,7 und 13,9 cc Permanganatlösung verbraucht.

Es ergab somit

die Jodtitration einen Gehalt von 0,0673 g As_2O_3 = 0,3365 %, die Permanganatitration einen Gehalt von 0,0683 g As_2O_3 = 0,3415 %.

Zu den weiteren Versuchen benutzte ich die officinelle Fowler'sche Lösung.

10 cc derselben erforderten 19,7 cc Permanganat = 0,097515 g As_2O_3 .

Die Titration mit Jod ergab ebenfalls einen Verbrauch von

19,7 cc Jodlösung = 0,097515 g As_2O_3 .

20 cc erforderten 39,6 cc Permanganat, 3 weitere Titrationen ergaben im Mittel 39,65 cc = 0,09810 g As_2O_3 .

Wie ersichtlich gibt das Verfahren constante Zahlen, selbstverständlich sind bei der Ausführung die vorgeschriebenen Bedingungen

sorgfältig zu beachten. Der Vortheil der Methode liegt in dem Umstande, dass sie billiger zu stehen kommt als die bis jetzt übliche Jodmethode, ferner dass die als Maassflüssigkeit benutzte Permanganatlösung zugleich Indicator ist, während wir uns bei der Jodtitration der höchst unbeständigen Stärkelösung als Indicator bedienen müssen. Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass die Maassflüssigkeit nach Bruno Grützner¹⁾, der eingehende Studien über die Haltbarkeit von Permanganatlösungen gemacht hat, eine ausserordentliche Titerbeständigkeit besitzt. Obengenannter Forscher ist zu dem Resultate gekommen, dass eine Lösung 1:1000 sich während eines ganzen Jahres, dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, gar nicht veränderte.

Der Nachtheil der Methode liegt in der verhältnissmässig langsamen Ausführung und in der für das ungeübte Auge nicht scharf hervortretenden Endreaction. Auch diesem Uebelstande kann abgeholfen werden, wenn man sich eines Ueberschusses von Permanganat bedient, welchen man dann mit einer genau eingestellten Wasserstoffsperoxydlösung zurücktitrirt. Es ist dies somit eine Methode, welche nicht direct die arsenige Säure, sondern die im Ueberschuss vorhandene Permanganatlösung feststellt. Die Ausführung der Bestimmung gelingt in kurzer Zeit und in höchst einfacher Weise. Der Endpunkt der Titration zeigt sich mit vollkommen einwurfsfreier Schärfe.

Zur praktischen Ausführung der Methode bringt man zu der die arsenige Säure enthaltenen Flüssigkeit eine entsprechende Menge verdünnte Schwefelsäure und versetzt die Lösung nach und nach mit Permanganat, und zwar so lange, bis dieselbe eine intensiv bleibende Rothfärbung besitzt. Hierauf titrirt man mit einer Wasserstoffsperoxydlösung zurück und fährt mit der Titration so lange fort, bis die zuerst rothgefärbte Lösung vollständig farblos geworden ist.

Man zieht dann von der Gesamtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten Chamäleonlösung die bis zur Entfärbung erforderlichen Cubiccentimeter ab und multiplicirt die sich ergebende Zahl mit dem Titer der arsenigen Säure.

Hat man zum Beispiel bis zur bleibenden Rothfärbung 20 cc Permanganatlösung verbraucht, bis zur vollständigen Entfärbung 10 cc Wasserstoffsperoxydlösung, von welcher 1 cc = 1 cc Permanganatlösung

1) Diese Zeitschrift 32, 334.

ist, so ergibt sich durch eine einfache Multiplication von 10 mit 0,00495 der Gehalt der Flüssigkeit an arseniger Säure.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind die Folgenden:

I. 10 cc $\frac{1}{10}$ arsenige Säurelösung mit 20 cc verdünnter 10procentiger Schwefelsäure und 20 cc Permanganatlösung versetzt, erforderten bis zur vollständigen Entfärbung 10 cc Wasserstoffsuperoxydlösung. 1 cc $\frac{1}{10}$ Permanganatlösung = 1 cc Wasserstoffsuperoxydlösung also

$$10 \text{ cc} = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3. \text{ In Procenten } 0,495 \%.$$

Zwei weitere Titrations ergaben das gleiche Resultat, ebenso eine Jodtitration.

II. 15 cc obengenannter Lösung mit 30 cc Schwefelsäure und 30 cc Permanganat versetzt, erforderten 15 cc Wasserstoffsuperoxydlösung, zwei weitere Titrations ergaben einen Verbrauch von 15, beziehungsweise 15,25 cc Wasserstoffsuperoxydlösung.

$$\text{Mittel} = 30 - 15,08 = 14,92 \text{ cc} = 0,07385 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

$$\text{In Procenten } 0,492 \%.$$

Die Controltitration mit Jod ergab einen Verbrauch von 15 cc.

III. 20 cc mit 30 cc Schwefelsäure und 40 cc Permanganat versetzt, erforderten 20,2 cc Wasserstoffsuperoxydlösung, zwei weitere Titrations ergaben einen Verbrauch von 20,3 beziehungsweise 20,2 cc Wasserstoffsuperoxyd.

$$\text{Mittel} = 40 - 20,23 = 19,77 \text{ cc} = 0,09786 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

$$\text{In Procenten } 0,489 \%.$$

Der Liquor Kalii arsenicosi der Pharmakopöe ergab ebenfalls vollkommen befriedigende Resultate. Verbraucht wurden im Mittel 10,25 cc Wasserstoffsuperoxyd.

Angewandt wurden 5 cc arsenige Säurelösung, 10 cc verdünnte Schwefelsäure und 20 cc Permanganat.

Verbraucht wurden 10,2 cc Wasserstoffsuperoxyd.

Angewandt wurden 5 cc arsenige Säurelösung, 10 cc verdünnte Schwefelsäure und 20 cc Permanganat.

Verbraucht wurden 10,3 cc Permanganat.

$$\text{Mittel} = 20 - 10,25 = 9,75 \text{ cc} = 0,4826 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

$$\text{In Procenten } 0,965 \%.$$

Die Zuverlässigkeit der Methode habe ich durch die beigegebenen analytischen Belege genügend bewiesen und ich muss diese Art von Bestimmung auf Grund meiner Versuchsergebnisse als vollkommen ein-

wurfsfrei bezeichnen. Dass sie aus den schon erwähnten Gründen gewisse Vortheile vor der allgemein gebräuchlichen Jodmethode besitzt, habe ich schon hervorgehoben.

Ich werde zunächst Untersuchungen über die Bestimmung der Eisenpräparate der Pharmakopöe auf Grund dieses Verfahrens folgen lassen und die Resultate demnächst veröffentlichen.

Kaliumtetraoxalat als Urtitersubstanz für Laugen.

Von

Arthur Bornträger.

Im Jahre 1892 habe ich dargelegt¹⁾, warum ich das Kaliumbitartrat, dessen Gebrauch zum genannten Zwecke meines Wissens H. Bornträger²⁾ zuerst empfohlen hatte, als Urtitersubstanz für Laugen anderen Körpern und darunter auch dem Kaliumtetraoxalate vorziehe. Namentlich wurde in jener Abhandlung, sowie auch in früheren und späteren von mir³⁾ hervorgehoben, dass das bekanntlich wasserfrei krystallisirende Bitartrat sich leicht rein erhalten lässt, kaum hygroskopisch ist und im trockenen Zustande unverändert aufbewahrt werden kann.

Vom Kaliumtetraoxalate sagte ich dagegen in jener Mittheilung, indem ich es unter den für obigen Zweck von Anderen vorgeschlagenen Substanzen aufführte, ohne es aber selbst zu empfehlen, dass gegen obige Anwendung desselben sich immerhin einwenden liesse, dass das Salz Wasser enthält (welches es bei 128° C. abgibt) und daher verwittern könnte. Man müsste somit, wie ich hinzufügte, entweder das getrocknete Salz benutzen oder jedesmal den Wassergehalt bestimmen. Aus der Gesamtheit meiner in jener Arbeit gemachten Angaben ging ferner noch hervor, dass ich die Darstellung des Kaliumtetraoxalates im reinen Zustande keineswegs als eine leichte Aufgabe ansah.

Wells⁴⁾ hat, im Gegensatze zu Parsons⁵⁾, die Schwierigkeit der Darstellung des Kaliumtetraoxalates im reinen Zustande anerkannt, sowie seine Neigung zum Verwittern hervorgehoben. Die Abhandlung dieser Forscher und eine Arbeit von B. C. Hinman⁶⁾ sind mir zunächst durch Auszüge⁷⁾, und

1) Diese Zeitschrift **31**, 43.

2) Chemiker-Zeitung 1881, S. 519.

3) Diese Zeitschrift **25**, 327; Zeitschrift f. angew. Chem. 1894, S. 54.

4) Journal of analytical and applied Chemistry **6** (1892), 191.

5) Dasselbst S. 375.

6) Dasselbst S. 435.

7) Diese Zeitschrift **32**, 452; **33**, 456.