

Phosphorescenz ist an vielen Pflanzen und an einzelnen Thieren beobachtet worden (z. B. *Pyrophorus Noctilucus*). T. A. Edison hat bewiesen, dass Chlorophyll, Curcumin (von kurfumeric)¹⁾ und Daturin (von *Datura Stramonium*) Phosphorescenzerscheinungen aufweisen.

670. E. Rupp: Ueber die Titration kleinster Mengen.

(Eingegangen am 11. November 1903.)

Als Erwiderung auf eine Kritik des auf der Reaction $\text{AuCl}_3 + 3 \text{KJ} = \text{AuJ} + 2 \text{J} + 3 \text{KCl}$ basirenden Goldtitrationsverfahrens von Gooch und Morley²⁾, das ich im Anschlusse an eine jodometrische Bestimmung des Goldes mit As_2O_3 ³⁾ als ungenau gekennzeichnet hatte, ist die aus dem gleichen Laboratorium hervorgegangene Arbeit von Ralph N. Maxson zu betrachten, in der bewiesen werden soll, dass »für die Bestimmung sehr kleiner Goldmengen« — darunter werden Zehntel- und Hundertstel-Milligramme verstanden —, das Verfahren von Gooch und Morley zuverlässigere Resultate liefere als das von mir angegebene. Da ich die untere Grenze der Substanzmengen eigens durch die Bemerkung festlegte, dass mit der As_2O_3 -Methode »Mengen von wenigen Milligrammen noch mit einer innerhalb 1 pCt. liegenden Genauigkeit bestimmbar sind« und Maxson keineswegs den Versuch macht, die Ungenauigkeit des Verfahrens von Morley oder die Genauigkeit meiner Methode bei Anwendung normaler Substanzmengen zu bestreiten, so könnte ich mich hierbei völlig beruhigen. Die Sache berührt jedoch die Principienfrage der minimalen Substanzmengen in der Titriranalyse. Hier liefern nun sowohl die von Morley wie die von Maxson ausgeführten Versuchsreihen ein Material an die Hand, welches schlagend beweist, dass es bei einem Maassflüssigkeitsverbrauch wie im vorliegenden Falle ein absolutes Unding ist, Zehntel- oder gar Hundertstel-Milligramme von Substanz an Hand der üblichen Hilfsapparatur titrimetrisch bestimmen zu wollen, — mag es sich um eine auch noch so exacte Methode handeln. Von den fehlerhaften Abänderungen, die Maxson in meine Methode hineinträgt, und die sein Beweismaterial total unbrauchbar machen, sehe ich hierbei zunächst vollkommen ab.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Berechnung der procentischen Fehler der Versuche von Morley, die Maxson wiederholt und bestätigt.

¹⁾ von *Curcuma longa*.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 22, 200.

³⁾ Diese Berichte 35, 2011 [1902].

Angew. Au-Menge	Analysenfehler in pCt.	Durchschnittl. Fehler
8.97—4.25 mg	2.1 2.3 0.9 0.7 1.6 0.5 0.8 0.7 0.8 0.2 3.0 0.3	1.14
0.87—0.09 mg	1.5 1.5 2.3 2.3 6.9 0 6.9 1.5 2.3 0 1.5 1.3 1.4 0 3.8 2.3 5.8 0 29.45 22.2	4.64
0.871—0.087 mg	4.5 0.75 4.16 4.5 3.8 3.2 2.85 3.44 4.02 9.2	4.04
0.52—0.052 mg	11.41 11.41 7.7 9.9 0 1.9 0 1.9 1.9 1.0 0.57 0 1.53 0.76	3.58

Die Autoren finden auf Grund dieser Versuche, dass ihre Methode »offenbar ein vollkommen einwandfreies Mittel zur Bestimmung geringer Mengen Goldes darbietet«.

Die erste Versuchsreihe arbeitet mit Substanzmengen der Grössenordnung, für die bei meiner Methode der alleräusserste Fehler 1 pCt. nicht erreicht, während dort die mittlere Fehlergrösse 1.14 pCt. ist, darunter Positionen mit 2.1, 2.3 und 3 pCt.

Die zweite Versuchsreihe umfasst Analysen, bei denen der Gesamtverbrauch an $\frac{n}{100}$ -Titerflüssigkeit im höchsten Falle 0.88 cm beträgt und abfällt bis auf 0.24, 0.21, 0.1 cm! Diese Werthe werden nicht etwa durch Directtitration, sondern nach einer Restmethode gewonnen, denn um das im Reactionsgemisch ausgeschiedene Jod zu titriren, finden es Gooch und Morley aus Gründen, die ich früher bereits klarlegte, empfehlenswerther, mit Thiosulfat »gänzlich zu entfärben und dann mit Jod auf »rosa« zurückzutitriren«. Um diese Stärkeindication hervorzurufen, ist doch offenbar ein Ueberschuss von etwa einem Tropfen Jodlösung in den Kauf zu nehmen. Nun gehen bei einer Normalbürette ca. 4 Tropfen auf einem Zehntelcubikcentimeter, sodass demnach bei einem Titrationsverbrauch von 0.1 cm mit einem Versuchsfehler von 25 pCt. gerechnet werden muss, ganz abgesehen von mindestens zwei Ablesungsfehlern, deren jeder mit mindestens 0.01 cm = 10 pCt. in obigem Falle in Anschlag zu bringen ist.

Dem entspricht es, dass die Analysen mit 0.21 bzw. 0.1 cm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatverbrauch Fehler von 22.2 resp. 29.4 pCt. aufweisen.

Die beiden letzten Versuchsreihen sind mit ca. $\frac{n}{1000}$ -Thiosulfat- bzw. Jod-Lösung durchgeführt. Die Verbrauchsmengen hieran für eine ganze Titration durchlaufen die Scala von 8.39—0.55 cm. Auch diese kommen wiederum durch Resttitration zu Stande. Den bereits berührten Fehlerquellen gesellt sich eine weitere hinzu, indem an jeder Titration eine Correctur von 0.1 cm anzubringen ist, da die Stärkelösung auf einen Tropfen $\frac{n}{1000}$ -Jodlösung natürlich längst nicht mehr reagirt. Correcturfactoren werden immer etwas Willkürliches ent-

halten, jedenfalls aber dürfte es die Grenze des Zulässigen übersteigen, Versuche in's Feld zu führen, bei denen die Correctur 18 pCt. des Gesamtwertes beträgt, wie dies bei einer Titrationsmenge von 0.55 ccm der Fall ist. In Anbetracht dieser verschiedenen Fehlerquellen lässt sich allerdings von den bis 11.41 pCt. Differenz aufweisenden Resultaten sagen, sie sind »so regelmässig, wie man nur erwarten kann«. Dass diese Fehler aber »an und für sich gering« sein sollen, darf doch füglich bestritten werden.

Es liegt auf der Hand, dass die auf einander folgenden Fehler sich theilweise compensiren können. Ein Verfahren, das mit einem methodischen Fehler behaftet ist, wird aber dadurch nicht einwandfreier, dass man diesen durch Hineintragen weiterer Fehlerquellen unter Umständen ausgleicht und durch Anwendung extrem kleiner Substanzmengen die absoluten Fehler in eine sehr tiefe Grössenordnung herabdrückt. Als principellen Fehler der Methode habe ich die Weiterersetzung von AuJ unter Jodabspaltung gekennzeichnet, wodurch zu hohe Werthe gefunden werden. Indem Maxson dies bestritt, verneint er die längst erkannte, in jedem Handbuch der Chemie vermerkte Thatsache, dass Goldjodür bei Gegenwart der geringsten Mengen von Jodkalium dem Zerfall anheimfällt. Der Erklärungsversuch, dass zu hohe Jodtitrationswerthe abgelesen werden, »vielleicht deswegen, weil sich der wohlbekannte Einfluss concentrirter Jodidlösungen auf die Empfindlichkeit der Stärkeendreaction geltend macht«, ist hinfällig, da eine Empfindlichkeitssteigerung¹⁾, um die es sich allein handeln kann, sich doch nicht soweit treiben lässt, dass mehr Jod gefunden wird, als überhaupt dem stöchiometrischen Umsatze entspricht.

Der Besprechung, wie Maxson meine Methode in Anwendung bringt, sei Folgendes vorangestellt:

Nachdem ich in meiner Abhandlung bemerkt hatte, dass eine Trennung des durch Reduction abgeschiedenen Goldes von der überschüssigen As_2O_3 -Lösung nicht erforderlich ist, und man deshalb einfach »die gesammte Untersuchungsflüssigkeit zur Titration bringt«, wurden die Versuchsbedingungen nochmals dahin zusammengefasst, dass die Goldlösung »mit einer überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -Lösung so lange erhitzt wird, bis die Flüssigkeit absolut wasserklar geworden ist, worauf die überschüssige $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -Lösung in bicarbonatalkalischer Lösung zurücktritt«.

Maxson verfährt aber wie folgt:

»Angewandtes Gold in g 0.00087.« Diese Menge, welche 15 ccm seiner Lösung entspricht, wird im 100 ccm-Kolben mit $\frac{1}{100}$ - As_2O_3

¹⁾ Treadwell, Analyt. Chemie 1903, II, 454.

reducirt, und nun nicht etwa überschüssiges As_2O_3 direct zurückgemessen, sondern Maxson ergänzt das Volumen der Flüssigkeit auf 100 ccm und titirt hiervon 25 ccm. Den gefundenen Titrationswerth nebst den Versuchsfehlern multiplicirt er dann mit 4 und gelangt so zum Resultate.

Welcher Grösse sind nun die Versuchsfehler, die Maxson bei obiger Bestimmung macht? Der berechnete Gesamtverbrauch an $\frac{n}{100}\text{-As}_2\text{O}_3$ für 0.87 mg Au ist 1.3226 ccm, folglich für eine Titration von 25 ccm = 0.3307 ccm! Da nun, gering angesetzt, mit einem Ableesungsfehler von 0.01 ccm zu rechnen ist und dieser mit 4 multiplicirt wird, so entsteht daraus ein Resultat von 1.28—1.36 ccm $\frac{n}{100}\text{ As}_2\text{O}_3$ -Verbrauch = 96.7—102.75 pCt. der Berechnung. Diesem Fehlbetrag von -3.3 bis +2.75 pCt. gesellt sich nochmals ein etwa doppelt so grosser hinzu. Zur Hervorrufung der Endreaction (Stärkeentfärbung durch $\frac{n}{100}$ -Jod) muss mit einem Ueberschuss bis zu einem Tropfen Titerflüssigkeit gerechnet werden. 1 Tropfen = 0.025 ccm, vervierfacht = 0.1 ccm = 7.5 pCt. von 1.322 ccm!

Schliesslich macht aber Maxson auch noch einen groben Fehler elementarster Art, indem er den Titrationsflüssigkeiten vor der 30 Minuten langen Erhitzungsdauer auf dem Wasserbade Natriumbicarbonat zugeibt, »mehr als ausreichend, um die schwach saure Lösung zu neutralisiren«, d. h. er setzt einen Ueberschuss zu. Dieser geht selbstredend bei der Erhitzungsdauer in jodbindendes Carbonat über, sodass ganz nothwendiger Weise zu niedrige Resultate gefunden werden müssen. Auf diese Weise werden 33 Titrationsen ausgeführt, welche die Ueberlegenheit des Verfahrens von Gooch und Morley darthun sollen und von denen nicht eine den von mir angegebenen Versuchsbedingungen und den von mir geforderten Minimalmengen an Substanz entspricht. Das Substanzmaximum einer Titration von Maxson ist noch nicht einmal 0.75 mg.

Ich unterlasse es, auf die übrigen, gleich leicht zu widerlegenden Einzelheiten der Maxson'schen Arbeit einzugehen.

Auf die Bemerkung, dass ich dem Verfahren, das Maxson vertritt und »dessen Zuverlässigkeit durch 55 Bestimmungen gestützt war«, ein solches mit nur 6 Bestimmungen gegenüberstellte, möchte ich erwidern, dass natürlich zahlreiche Versuchsreihen angestellt wurden. Dutzende von Versuchen anzuführen, deren jeder immer wieder dasselbe beweist, erscheint mir jedoch ebenso zwecklos, wie die Aufzählung von 33 Versuchen, von denen die 32 letzten ebenso wenig beweisen wie der erste.

Hrn. Maxson war die undankbare Aufgabe zugefallen, eine von vorn herein verlorene Sache verfechten zu sollen; denn nachdem er meine Methode für normale Substanzmengen als unbestreitbar aner-

kennen musste, liess sich ohne weiteres folgern, dass, selbst wenn das von Morley bearbeitete Verfahren brauchbar wäre, dessen Genauigkeit doch auf weniger tiefe Substanzmengen herabreichen musste, als bei meiner Methode, wo dasselbe Volumen an Titerflüssigkeit nur zwei Drittel der Goldmenge anzeigt wie bei jener.

In einer weiteren Arbeit wird die Titration des Platins als Platinjodür behandelt werden, welche gleich der Titration des Goldes als Jodür zuerst von Peterson¹⁾ bearbeitet wurde und ebenfalls durch Anwendung unzulässig niedriger Substanzmengen anscheinend Genauigkeitsgrade erreicht, die thatsächlich gar nicht existiren.

Freiburg i. B. Chem. Universitäts-Laboratorium (Phil. Abth.).

671. Johannes Thiele: Ueber Isomerie bei den Salzen des Amidoazobenzols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 12. November 1903.)

Das salzsaure Amidoazobenzol krystallisirt bekanntlich in dunkel gefärbten Nadeln. Andere Salze des Amidoazobenzols sind weit heller gefärbt, so das Oxalat, welches gelb ist²⁾, und vor allem das Sulfat³⁾. Löst man Amidoazobenzol in concentrirter Schwefelsäure, so fällt beim Verdünnen mit Wasser das Sulfat als helles, in der Flüssigkeit fast weiss erscheinendes Pulver aus. In hell gelbbraunen Nadeln erhält man es, indem man die rothe Lösung von Amidoazobenzol im 18-fachem Gewicht concentrirter Schwefelsäure Wasser anziehen lässt und die ausgeschiedenen Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure, schwefelsäurehaltigem Alkohol und zuletzt mit Aether wäscht.

Die auffällig helle Farbe des Sulfates liess auch die Existenz eines hellen Hydrochlorids möglich erscheinen.

Hellrothes Hydrochlorid des Amidoazobenzols.

2.5 g Amidoazobenzol, in 150 ccm Aether gelöst, werden unter Umschwenken mit soviel ätherischer Salzsäure (nicht ganz 50 ccm eines Gemisches von 1.5 ccm rauchender Salzsäure, 10 ccm absolutem

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 63.

²⁾ Martius und Griess, Z. f. Ch. 1866, 132.

³⁾ l. c., Nähere Angaben über die Farbe des Sulfates sind an dieser Stelle nicht gemacht.