

Es zeigt dies, dass die ursprüngliche Kautschukmischung annähernd gleiche Gewichtstheile Calciumcarbonat, Bleiweiss und Bleimennige enthielt.

Vom rein chemischen Gewichtspunkte aus bietet die Frage, was bei dieser Nitrobenzol- bez. Nitrobenzolchloroformbehandlung aus dem Kautschuk wird, grosses Interesse, doch fehlte es mir bislang an Gelegenheit, diesen Gegenstand eingehend zu studiren. Kautschuk als solcher ist in der Nitrobenzollösung nicht mehr vorhanden, wie ich wiederholt festgestellt habe, es muss also in dieser Behandlung ein Abbau des Kautschukmoleküls stattgefunden haben. Nun ist es ja bekannt, dass Kautschuk sich fast quantitativ, unter nur äusserst geringer Verkohlung, durch trockene Destillation in Hemicterpen, Dipenten und Polyterpene spalten lässt, und es liegt nahe, anzunehmen, dass eine derartige Spaltung auch bei der Nitrobenzolbehandlung des vulcanisirten Kautschuks stattfindet. Hiergegen könnte vielleicht eingewendet werden, dass bei der Temperatur des siedenden Nitrobenzols unvulcanisirter Kautschuk höchstens sehr zähflüssig weich wird, aber noch keine Destillationsprodukte entwickelt, während vulcanisirter Kautschuk hierbei sich überhaupt kaum verändert. Immerhin liegt aber in der Nähe von  $200^{\circ}$  der Punkt, wo die, wenn auch langsame Zersetzung des Kautschuks beginnt. Es ist ferner auch sehr wahrscheinlich, in Anbetracht der bei der trockenen Destillation des Kautschuks auftretenden Spaltungsprodukte, dass das hierbei im Betrage von etwa 15 Proc. des Gesamtdestillates erhaltene Isopren kein unmittelbares Abbauproduct des Kautschuks selbst ist, sondern, dass die Spaltung zunächst zu hochmolekularen Abbauproducen (Polyterpenen?) führt, aus denen sodann durch weiteren Zerfall Citren und Isopren entstehen. Dies scheint mir aus dem Umstand hervorzugehen, den ich wiederholt bei der trockenen Destillation der verschiedenen Kautschuksorten constatirte, dass je langsamer die Destillation geleitet wird, also je niedriger die Temperatur, desto geringer ist die Ausbeute an Isopren und Citren. Die besten Resultate werden erhalten, wenn in die in mässiger Rothglut gehaltene Retorte der Kautschuk in kleinen Anteilen eingeworfen wird. Ich glaube aus diesen Thatsachen schliessen zu dürfen, dass der unter dem Einfluss höherer Temperatur stattfindende Abbau des Kautschuks in einer schrittweisen Aufspaltung, nicht in plötzlichem Zerfall in kleine Moleküle besteht. Dann aber müssen bei der Nitrobenzolbehandlung, also bei einer für

Kautschuk sehr niedrigen Spaltungstemperatur, verhältnismässig noch hochmolekulare Spaltungsprodukte, vielleicht nur ein einziges, entstehen. Sollten diese sich als fassbare und charakterisirbare Körper erweisen, so wäre damit nicht nur die Möglichkeit eröffnet, die in einem Kautschukartikel enthaltene Kautschukmenge durch directe Wägung zu bestimmen, sondern auch einen wichtigen Schritt weiter in Bezug auf die Natur und Grösse des Kautschukmoleküls zu thun. Mit dem Studium des Nitrobenzolverfahrens nach dieser Richtung hin habe ich bereits begonnen und gedenke hierüber in der Folge zu berichten.

#### Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure im Wasser.

Von

Dr. Adolf Jolles und Dr. Fr. Neurath in Wien.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.

Die im Wasser in Form von Kieselsäurehydrat oder kieselsgauen Alkalien enthaltene Kieselsäure wird bekanntlich bestimmt durch Überführung in unlösliche Kieselsäure und Wägung derselben. Wenn nun auch der Gehalt des Wassers an Kieselsäure bei der Beurtheilung desselben als Trinkwasser oder als Kesselspeisewasser in der Regel keine besondere Rolle spielt und sie aus diesem Grunde auch nicht häufig quantitativ bestimmt wird, so dürfte doch ein einfaches Verfahren, welches gestattet, den Kieselsäuregehalt im Wasser direct ohne einzudampfen zu bestimmen, einiges Interesse beanspruchen, zumal eine solche Bestimmung auch dann in Frage kommt, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob und in welchem Maasse Glassorten durch Wasser angegriffen werden.

Wir erlauben uns, eine neue und zwar colorimetrische Methode bekanntzugeben, welche eine rasche Bestimmung geringer Quantitäten gelöster Kieselsäure ermöglicht und in kleinen Flüssigkeitsmengen vorgenommen werden kann.

Die Alkalimolydate geben bekanntlich mit der Kieselsäure bei Gegenwart von freier Salpetersäure eigenthümliche gelbfärbte Verbindungen von complicirter Constitution, ähnlich denen mit Phosphorsäure und mit Arsensäure. Unter den Alkalisilicomolybdaten zeichnet sich das Kaliumsilicomolybdat durch die grösste Löslichkeit und, wenn es in wässriger Lösung vorliegt, durch die intensivste Gelbfärbung aus, welch' letztere

mit der Temperatur an Intensität zunimmt und bei 70 bis 80° das Maximum erreicht. Diese Farbenreaction nun lässt sich für eine annähernd quantitative Bestimmung der Kieselsäure in Wässern in gleicher Weise verwerthen, wie für die quantitative Bestimmung geringer Phosphorsäuremengen, auf welche wir kürzlich hinzuweisen Gelegenheit hatten. (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien.)

Zur Ausführung der colorimetrischen Kieselsäurebestimmung bedienen wir uns einer Lösung von Kaliummolybdat, hergestellt durch Auflösen von 8 g dieses Salzes in 50 cc Wasser und Vermischen dieser Lösung mit 50 cc einer chemisch reinen Salpetersäure von 1,2 spec. G. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 20 cc des zu untersuchenden Wassers in ein enges Reagensgläschen von farblosem Glase, in welchem die Flüssigkeitsmenge eine etwa 18 cm hohe Schicht einnimmt, versetzt mit 1 cc der oben erwähnten Molydatlösung und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Schon vorher hat man in mehreren Reagensgläschen von genau derselben Weite je 20 cc destillirtes Wasser mit bestimmten Wasserglasmengen vermischt und darauf je 1 cc des Reagens hinzugefügt. Nunmehr bringt man alle Reagensgläschen in ein zur gleichzeitigen Erwärmung mehrerer Reagensgläser geeignetes Wasserbad und erwärmt auf etwa 80°. Als dann vergleicht man die Färbungen, indem man das mit dem zu prüfenden Wasser gefüllte Reagensgläschen neben den verschiedenen Vergleichsgläschen hält und von oben durch die Flüssigkeitssäule gegen eine weisse Fläche sieht, wodurch man feststellen kann, welcher Färbung es gleicht oder am nächsten kommt.

Die Befürchtung, dass etwaige Phosphorsäure oder Arsensäure die Färbung und damit das Resultat beeinflussen könnte, trifft in der Regel bei Mengen von 20 cc eines natürlichen Wassers nicht zu, weil der Phosphorsäuregehalt sich in so kleinen Grenzen bewegt, dass er erst in entsprechend concentrirten Mengen der Wässer nachgewiesen werden kann, während die Arsensäure in natürlichen Wässern ja im Allgemeinen nicht in Frage kommt. Jedenfalls kann man ja in einer Menge des Wassers durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure die Kieselsäure abscheiden, das Filtrat auf das ursprüngliche Volumen bringen und in 20 cc davon die Reaction mit molybdänsaurem Kali anstellen. Zeigt sich keine Gelbfärbung, so war Phosphorsäure oder Arsensäure nicht vorhanden, tritt hingegen eine Gelbfärbung auf, so wird dieselbe subtractiv bei der Kieselsäure in Abzug gebracht und gewährt

zugleich ein Urtheil über die Menge der vorhandenen Phosphorsäure bez. Arsensäure.

Die Herstellung der Vergleichslösungen geschieht in der Weise, dass man von einer Wasserglaslösung ausgeht, deren SiO<sub>2</sub> Gehalt genau bestimmt wurde, hierauf Lösungen herstellt von 1 Proc., 0,1 Proc., 0,01 Proc. u. s. w. Kieselsäure und entsprechende Mengen dieser Lösungen in gleich weiten Reagengläschern auf 20 cc auffüllt, um Lösungen zu erhalten mit: 0,001, 0,0008, 0,0006, 0,0004, 0,0002, 0,0001, 0,00008, 0,00006, 0,00004 und 0,00001 g Kieselsäure.

Um die Genauigkeit der Methode festzustellen, haben wir in einer Reihe von Wasserproben den Kieselsäuregehalt einerseits colorimetrisch, anderseits gewichtsanalytisch bestimmt und erlauben wir uns, einige diesbezügliche Resultate nachstehend bekannt zu geben.

	Direkte colorimetrische Bestimmung ergab: Kieselsäure in 20 cc Wasser	mg im l	Gewichtsanalytische Bestimmung ergab mg Kieselsäure im Liter	Differenz in Proc. SiO <sub>2</sub>
Hochquellen-Wasser	0,00006 g	3	2,9	3,4 Proc.
Brunnenwasser	zwischen 0,0004 bis 0,0002 näher zu 0,0004 also = 0,00035	17,5	15,6	12,2
Desgl.	0,0002	10	9,3	7,5
Desgl.	zwischen 0,0006 bis 0,0004 näher zu 0,0004 also = 0,00045	22,5	21,2	6,1

### Zur Analyse der Fette und Harze.

Von

Dr. Karl Dieterich in Helfenberg.

In No. 12 dieser Zeitschrift bringt W. Fahrion eine längere Abhandlung über verseifbare und unverseifbare Anteile der Fette und Harze, welche mich veranlasst, einerseits zur Richtigstellung einiger Irrthümer, andererseits zur Wahrung gewisser Prioritätsrechte folgende Ausführungen zu veröffentlichen.

Vor allen Dingen stellt Verfasser ein Verfahren zur Trennung der Fettsäuren unter dem Namen „fractionirte Verseifung“ auf, welches wohl in der Übertragung auf Fette neu sein mag, welches aber in den Grundzügen und speciell unter dem Namen „fractionirte Verseifung“ schon vor über Jahresfrist von mir bei der Analyse der