

Falle empfiehlt es sich, nicht dieselbe Probe durch Zusatz einer weiteren Tanninmenge zu korrigiren, sondern eine neue Probe von 10 ccm der Leimlösung mit einer ausreichenden Menge der Tanninlösung zu versetzen.

Nach dem Absitzen des Niederschlages wird durch ein Papierfilter filtrirt, Filter und Niederschlag mit Wasser von 30° gut ausgewaschen und das Filtrat von der einen Fällung in einer Stöpselflasche gesammelt, nach völligem Erkalten mit 2 g Hautpulver versetzt, durchgeschüttelt und bei Seite gestellt<sup>29)</sup>.

Die beiden anderen Filtrate werden am besten in Kolben aufgefangen, das eine derselben mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt und wie oben beschrieben mit Chamäleon titirt. Zur zweiten Probe setzt man für je 5 ccm der vorhin verbrauchten Chamäleonmenge 3 ccm verdünnter Schwefelsäure zu, titirt wieder und lässt das nunmehr erhaltene Resultat als richtig gelten.

Die mit Hautpulver versetzte Probe wird nach 18 stündigem Stehen filtrirt, das Hautpulver mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat nach Zusatz derselben Menge Schwefelsäure, die vorhin zugefügt wurde, zum gelinden Sieden erhitzt. Hierauf lässt man Chamäleonlösung bis zur starken Röthung einfließen, setzt einen Überschuss der Oxalsäurelösung zu und titirt die klare Lösung mit Chamäleon zu Ende.

Die Berechnung gestaltet sich, falls genau 10 g der Probe eingewogen und wie angegeben verdünnt wurden, bei Benutzung einer Chamäleonlösung, von der

1 ccm . . . 0,005 746 9 g K<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

sehr einfach, wie aus folgender Überlegung hervorgeht

$$0,005\,746\,9 = \frac{2 \times 0,003\,997\,g}{1,391} \quad \frac{0,002\,g \text{ Tannin}}{\text{Fällungsquotient}}$$

1 ccm Chamäleondeficit . . 0,002 g Glutin.

Wurden demnach zu 10 ccm der Leimlösung nach Zusatz von 30 ccm einer Tanninlösung, deren Titer 2,82 ccm Chamäleonlösung ist, einmal 19,5 ccm, im Filtrate vom Hautpulver 10,2 ccm Permanganat verbraucht, so ergibt sich folgende Berechnung:

$$\begin{array}{rcl} 30 \text{ ccm Tannin } 30 \times 2,82 & = & 84,6 \text{ ccm Chamäleonlg.} \\ & & 10,2 \quad - \quad - \\ & & 94,8 \quad - \quad - \\ & & - 19,5 \quad - \quad - \\ \text{Chamäleondeficit} & . & 75,3 \quad - \quad - \end{array}$$

<sup>29)</sup> Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass das zu verwendende Hautpulver an Wasser keinerlei Chamäleon reducirenden Substanzen abgeben darf und diesbezüglich jedenfalls durch eine blinde Bestimmung mit 2 g zu prüfen ist.

dementsprechend  $2 \times 75,3$  mg Glutin; dieselben sind in 200 mg Leim enthalten, daher enthält derselbe 75,3 Proc. Glutin.

Je 1 ccm des mittels obiger Rechnung aus den Titrationsergebnissen gefundenen Chamäleondeficits entspricht demnach unter den angegebenen Bedingungen 1 Proc. vorhandenen Glutins.

#### Beispiele:

a. 10 g Handelsgelatine auf 500 ccm gelöst, davon 10 ccm

Tannintiter . . . 2,72 ccm Chamäleonlösung;  
zugesetzt 30 ccm Tanninlösung;

verbraucht vor der Hauptpulverfällung  
25,0 ccm Chamäleon

nach derselben 15,6 -  
dementsprechend 72,20 Proc. Glutin.

Mit Hilfe der Stickstoffbestimmung gefunden  
72,31 Proc. Glutin.

b. 10 g Tischlerleim auf 500 ccm gelöst, davon 10 ccm

Tannintiter wie oben;  
zugesetzt 25 ccm Tanninlösung;

verbraucht vor der Hauptpulverfällung  
17,8 ccm Chamäleon

nach derselben 16,7 -  
dementsprechend 66,9 Proc. Glutin,

Stickstoffbestimmung ergab 67,04 Proc. Glutin.

### Ueber Cerium oxalicum medicinale.

Von G. P. Drossbach.

Über dieses Präparat veröffentlichte Herr Dr. C. R. Böhm eine längere Arbeit, in welcher Eingangs mein Name irrthümlicher Weise in Verbindung mit einer angeblich der Praxis entstammenden Monoxytverarbeitungsmethode erwähnt wird, die auch ganz bescheidenen Ansprüchen nicht genügen dürfte. Der Monoxyt soll mit so viel Schwefelsäure aufgeschlossen werden, dass die „Lösung“ abgegossen werden kann. In der concentrirten Säure löst sich selbstredend keine Spur der Sulfate. Die Lösung soll zur Trockene verdampft werden! Selbst in mittleren Betrieben müssten im Jahre viele Wagenladungen Schwefelsäure abgeraucht werden, um schliesslich doch nur die Verunreinigungen der Schwefelsäure, soweit sie nicht flüchtig sind, als Rückstand zu erhalten. Die so erhaltenen neutralen Sulfate (alle schwachen Basen müssen nunmehr als Phosphate ungelöst bleiben, vor allem das Thoriumphosphat, das nur durch viel überschüssige Säure in Lösung erhalten werden kann) werden in Wasser gelöst und das Thorium durch Ammoniak ausgefällt beziehungsweise durch fractionirte Krystallisation der Sulfate abgeschieden. Durch Zusatz von Ammoniak würde man zwar gallertartige Phosphatklumpen, aber nur wenig Thorium ausfractioniren können. Eine derartige Methode habe ich nie beschrieben, sondern lediglich erwähnt<sup>1)</sup>, dass es behufs Gewinnung der Yttriumelemente zweckmässig ist, nach Ausfällung des Thoriums

<sup>1)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. 29. S. 465.

die Hauptmenge der Ceritoxide durch Natriumsulfat abzuscheiden.

Herr Dr. C. R. Böhm nimmt an, dass von seiner Chromsäuremethode in der Technik umfangreich Gebrauch gemacht wird. Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschließen. Herr Dr. Böhm gewinnt weiter aus 80 kg Ceriumrohexalat nach 2-jähriger Arbeit 8 g Praseodymoxyd. Sieht man von dem Geldwerthe der 2000 Krystallisationen ab, so haben obige 80 kg Oxalat sicher 150 Mark gekostet. Dafür sind aber 30 g Praseodymoxyd erhältlich, das heute eine Pariser Firma in einer Reinheit in den Handel bringt, die den besten Schottländer'schen Präparaten die Waage hält. Das Cerium gewinnt Herr Dr. Böhm durch zehnmaliges Umkrystallisiren rein, während meines Wissens in der Technik Thorium von Cer, Cer von Didym durch einmalige quantitative Fällung

getrennt werden. Soweit mir bekannt, sind die Methoden in allen Betrieben ähnliche. So zum Beispiel würde die von Muthmann angeführte Zinkoxydmethode bei richtiger Anwendung mit einer Fällung Cer von Didym ganz vollständig zu trennen gestatten. Auffallend ist die Angabe, dass die Yttererden stärker basisch sind, als Didym und beim Fractioniren beim Lanthan bleiben, während thatsächlich Erbium und Ytterbium vor dem Didym nach dem Oxydverfahren fast quantitativ gefällt werden können.

In den Monacitoxiden 24 Proc. Lanthan nachzuweisen dürfte anderen Chemikern auch nicht gelingen.

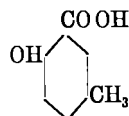
Dass die Fabrikanten aus den Phosphatlaugen Carbonate bez. Hydrate ausfällen, dürfte auch nicht stimmen, solche können vielmehr nur auf Umwegen erhalten werden.

## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. Vom 22. April 1902.

Vortrag des Herrn Prof. R. Wegscheider: Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Der Vortragende erklärt zunächst den Begriff der Affinitätsconstante. Nach der Theorie von Arrhenius sind es die Ionen, welche die Leitfähigkeit einer gelösten Substanz bedingen. Eine Säure  $\text{SH} - \text{S}$  bedeute einen beliebigen Säurerest — zerfällt in Lösung in das negative Ion  $\text{S}$  und das positive  $\text{H}$ . Doch nur ein Bruchtheil der Moleküle ist in dieser Weise gespalten, der Rest ist undissociirt. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den dissociirten und undissociirten Molekülen. Es muss also nach dem Massenwirkungsgesetz, wenn wir mit  $c$  die Concentration der Ionen, mit  $c_1$  die der undissociirten Moleküle bezeichnen, das Verhältniss  $\frac{c^2}{c_1}$  constant sein. Diese Gleichung kann leicht auf eine andere Form gebracht werden, aus der sich dann die Constante mit Hülfe der molecularen Leitfähigkeit bei verschiedener Concentration berechnen lässt. Wegen ihrer Kleinheit multiplicirt man die Constante gewöhnlich mit 100 und bezeichnet sie dann als Affinitätsconstante. Es kommt ihr grosse chemische Wichtigkeit zu, da die gemeinsamen Reactionen der Säuren, wie Verseifung etc., als Reactionen der Wasserstoffionen aufzufassen sind. Da jene Säure wirksamer sein wird, die mehr dieser Ionen in Lösung enthält, und mit ihrer Zahl gleichzeitig die Constante der Säure wächst, so ist die Affinitätsconstante ein Maass für die Stärke der Säure. Es herrscht daher eine naturgemässe Beziehung zwischen der Constitution der Säure und ihrer Constante. Ostwald formulirt diesen Zusammenhang so, dass er sagt: Der Eintritt gleicher Substituenten in das Molekül einer Säure erhöht, resp. erniedrigt ihre Affinitätsconstante in gleichem Verhältniss. Geht z. B. die Benzoësäure, deren Constante 0,006 ist, in die *m*-Toluylsäure mit der Constante 0,005 über, so ist das Verhältniss der Constanten 0,85. Das

gleiche Verhältniss besteht zwischen den Constanten der Salicylsäure 0,102 und der Oxytoluylsäure



0,084. Es ist hier 0,82. Der Vortragende zeigt nun, dass die Regel von Ostwald nur auf den Vergleich von Carbonsäuren unter einander, nicht etwa mit Phenolen etc. anzuwenden ist, aber auch bei dieser Beschränkung nicht Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben kann. Bei den Monocarbonsäuren zeigen insbesondere die Pyridincarbonsäuren, die ungesättigten und stereoisomeren Säuren völlige Anomalie. Ferner beeinflussen sich auch die Substituenten gegenseitig. Immerhin gilt diese Regel für ein grosses Gebiet. Der Vortragende belegt dies mit zahlreichen, interessanten Beispielen. Er zeigt ferner, wie dieses Gesetz zur Entscheidung von Constitutionsfragen benutzt werden kann, so bei dem sauren Ester der 4-Oxy-Phtalsäure, der Camphersäure u. s. w. — Bei Dicarbonsäuren müssen die Constanten der beiden Carboxyle, wobei auch ihrem gegenseitigen Einfluss Rechnung zu tragen ist, addirt werden, um zu ihrer Affinitätsconstante zu gelangen. Auch hier ergibt sich in den meisten Fällen Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen. Anomalien zeigen namentlich die dialkylirten Malon- und Bernsteinsäuren, die stereoisomeren Säuren, wo immer nur bei einer Form die gefundene Constante mit der berechneten übereinstimmt, die andere abweicht, und die aromatischen Säuren mit den Stellungen 1, 2, 3 und 1, 2, 6. Der Vortragende sucht dies durch die räumliche Anordnung der Atome zu erklären. Th. Z.

### Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 4./17. April 1902.

N. N. Beketow spricht über die Stellung der neuen Gase im periodischen System. Der Verf. meint, dass diese Gase in die achte