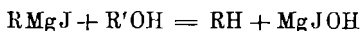


andere hydroxylenthaltende Körper nach der Gleichung



zersetzt. Diese Reaction kann man für die Diagnose der Hydroxylverbindungen verwenden. Man behandelt die fragliche Verbindung mit Methylmagnesiumjodid: enthält sie eine Hydroxylgruppe, so scheidet sich Methan ab. Ob die Methode quantitativ verläuft, werden die weiteren Untersuchungen zeigen. Dieselbe Reaction kann auch

zur Abscheidung der Hydroxylverbindungen aus den Gemischen dienen; man behandelt das Gemisch mit Methylmagnesiumjodid, destillirt den Kohlenwasserstoff von der nicht flüchtigen Verbindung $R'MgOH$ ab und regenerirt den Alkohol durch Zusatz von Wasser. — In Tschernik's Namen wird über die Analyse von zwei seltenen Mineralien, die im Kreise Batum aufgefunden waren, berichtet. Der Verf. hat sie als Samarskit und Niobit erkannt. *Sk.*

Referate.

Analytische Chemie.

E. Knoevenagel und E. Ebler. Ueber die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazin-Salze in der qualitativen Analyse. (Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe.) (Berichte 35, 3055.)

Zur Trennung der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe verfahren Verf. nach den folgenden Methoden:

I. Der ausgewaschene Schwefelwasserstoffniederschlag wird in Königswasser gelöst, die Lösung verdampft und der mit wenig Wasser behandelte Rückstand mit (für ca. 1 g Analysesubstanz) 40 ccm 20-proc. Natronlauge und 20 ccm kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung bis zum Sieden erhitzt. Dann wird verdünnt, nach dem Erkalten filtrirt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen. Der Niederschlag a enthält Quecksilber und Kupfer als Metalle, Cadmium und Wismuth als Hydroxyde und ausserdem Spuren von metallischem Silber, falls Quecksilber als Oxydsalz vorhanden war. Die Lösung b enthält Arsen, Antimon, Zinn, Blei und eventuell Spuren von Wismuth.

Den Niederschlag a löst man in Salpetersäure, verdünnt und fällt Wismuth mit Ammoniak. Das ammoniakalische Filtrat kocht man mit einer Lösung von 0,5—1 g salzsaurem Hydroxylamin in Wasser und filtrirt nach etwa halbstündigem weiteren Erwärmen vom ausgeschiedenen Quecksilber ab. Die auch bei Gegenwart von Kupfer in Folge von Complexbildung farblose Lösung wird mit Salzsäure eben angesäuert und nach Zusatz von Rhodansalz $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt; es scheidet sich Kupfer als Rhodanür ab. Man filtrirt dasselbe ab und weist im Filtrat das Cadmium mit Schwefelammonium nach.

In die alkalische Lösung b leitet man Schwefelwasserstoff, der das Blei und die vorhandenen Spuren von Wismuth fällt. Nachweis und Trennung desselben, wie üblich. Das Filtrat enthält Zinn, Arsen, Antimon, die ebenfalls wie gewöhnlich getrennt und nachgewiesen werden. Sind Gold und Platin vorhanden, so fallen dieselben mit dem Quecksilber, Kupfer etc. enthaltenden Niederschlag, werden von den übrigen Metallen durch Salpetersäure getrennt und dadurch bestimmt, dass man sie in Königswasser löst und die abgedampfte Lösung mit Natronlauge und Hydroxylamin behandelt, wobei Gold fällt. Das Platin scheidet sich aus dem Filtrat beim Erwärmen mit Hydrazin ab.

II. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird in Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen ccm warmer concentrirter Salpetersäure übergossen und dann mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erwärmt.

Der Niederschlag enthält Blei als Superoxyd, Wismuth als Hydroxyd und Zinn als Zinnsäure. Zur Trennung der Metalle erwärmt man ihn mit Sodalösung und Schwefelammonium und weist in der erhaltenen Lösung das Zinn als Sulfid nach, den Rückstand löst man in Salpetersäure, fällt Blei als Sulfat und Wismuth im Filtrat von letzterem als Hydroxyd.

Der gelöst gebliebene Antheil enthält Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Arsen und Antimon. Die Lösung kocht man einige Zeit zur Zerstörung des Superoxyds und erwärmt dann ca. 5 Minuten mit Hydroxylamin- oder Hydrazinsalz. Es fällt Quecksilber als Metall. Das Filtrat von letzterem wird mit Magnesia-mischung behandelt und dadurch Arsen gefällt. Die von diesem getrennte Lösung wird mit Salzsäure eben angesäuert und mit Rhodansalz das Kupfer als Rhodanür gefällt; im Filtrat von letzterem fällt man Cadmium mit Ammoniak und Schwefelammonium, das in Lösung bleibende Antimon fällt man schliesslich durch schwaches Ansäuern als Sulfid heraus. *KL.*

C. Arnold und C. Menzel. Verbesserte Reactionen und Darstellungsmethoden des Ozons; Ursol D als Reagens auf Ozon. (Berichte 35, 2902.)

Tetramethyl-p-p'-diamidodiphenylmethan in methylalkoholischer Lösung giebt mit reinem Ozon eine rothviolette Färbung, die man gut bemerkt, wenn man mit der Lösung getränkte Papierstreifen in das zu prüfende Gas hält. Ist das Ozon nicht rein, so entstehen andere Farbtöne, z. B. ein blaugrüner, wenn das Gas Salpetrigsäureanhydrid enthielt, was bei der Ozondarstellung eintreten kann, wenn das verwendete Baryumsuperoxyd mit Baryumnitrit verunreinigt ist oder die concentrirte Schwefelsäure Nitrose enthält. Ähnliche Farbenänderungen bewirken auch Chlor- und Bromdämpfe. Säuredämpfe färben das Reagenspapier bei Gegenwart von Ozon blau, deshalb geht die erwähnte Violett-färbung bei der Zersetzung von Superoxyden mit concentrirter Schwefelsäure ohne äussere Kühlung schliesslich in Blau über, weil das entwickelte Ozon Säuredämpfe mitreist. Die Abscheidung

der Säuredämpfe durch Durchleiten des Gases durch Kalilauge ist nur bei grösseren Ozonmengen möglich, geringere werden durch die Lauge zerstört. Dagegen lässt sich das Auftreten der Blaufärbung ganz vermeiden, wenn man der methylalkoholischen Lösung der Base etwas Ammoniak, Pyridin, Isochinolin oder dgl. zusetzt.

Ozon ist, was bisher vielfach bezweifelt wurde, in Wasser löslich; die Löslichkeit ist aber gering und in hohem Grade von der Temperatur abhängig. Die Färbung, welche eine derartige Lösung mit der Diphenylmethanbase hervorbringt, die man in diesem Fall dem Wasser direct zugeibt, ist nicht rothviolett, sondern bläulich. Die Intensität der Färbung wird erhöht durch Zusatz von Cuprisulfat, Silbernitrat oder Mangansulfat. Wasserstoffsuperoxyd giebt die Bläuung nicht, Nitrite geben eine grünlich-gelbe, Chlor- und Bromwasser in etwas grösserer Menge eine röthliche Färbung. Bei der Prüfung von Brunnenwassern auf Ozongehalt versetzt man das Wasser mit Mangansulfat, nicht mit Silbernitrat.

Die Reaction kann auch zum Nachweis von Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden; letzteres, das, wie erwähnt, mit der Base nicht reagirt, giebt mit Benzidin und Cuprisulfat einen blauen Niederschlag. Ozon giebt diese Reaction nicht, sondern fällt eventuell eine röthlich-gelbe Benzidinkupferverbindung.

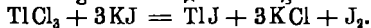
Zur Darstellung des Ozons eignet sich am besten die elektrische Methode mittels des Siemens'schen Ozonapparates. — Die Bildung bei der Einwirkung von Phosphor auf Wasser erfolgt schon nach wenigen Minuten; eine Beschleunigung durch Zusatz von Chromsäure und ähnlichen Mitteln haben Verf. nicht beobachten können, wohl aber durch Erwärmen auf 20–25° und Einwirkung von directem Tageslicht.

Das von Chlopin zum Ozonnachweis empfohlene Ursol D giebt die angegebene violette bis dunkelblaue Farbreaction nur mit säurehaltigem, nicht aber mit reinem, auf elektrischem Wege erhaltenem Ozon; in diesem Fall tritt vielmehr nach vorübergehender Blaufärbung zunächst eine gelblich-bräunliche, später eine Braunfärbung ein.

Kl.

V. Thomas. Volumetrische Bestimmung des Thalliums. (Compt. rendus 134, 655.)

Der Verf. hat die von Feit (Zeitschr. anal. Chem. 28, 314) angegebene Methode modificirt. Behandelt man Thalliumchlorid mit überschüssigem Jodkalium, so wird Jod ausgeschieden gemäss folgender Gleichung



Die Bestimmung wird ausgeführt, indem man eine verdünnte Lösung des Thallisalzes mit überschüssiger titrirter Natriumthiosulfatlösung versetzt; man fügt überschüssige Jodkaliumlösung hinzu und titrirt nach dem Zusatz von Stärkelösung mit gestellter Jodlösung. Die Methode giebt gute und übereinstimmende Resultate; die Gegenwart der Salze der Alkalien und des Ammoniaks übt keinen störenden Einfluss auf die Bestimmung aus. Dieselbe gestattet auch die Analyse sehr verdünnter Thalliumlösungen; so wurden anstatt 0,0054 g angewandten Thalliums bei einer Verdünnung von ca. 500 ccm gefunden

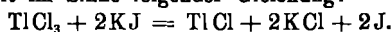
- | | |
|----|-----------|
| 1. | 0,0059 g |
| 2. | 0,0054 g |
| 3. | 0,0059 g |
| 4. | 0,0056 g. |

Liegen Thallosalze vor, so lassen sich diese leicht durch Kochen mit Salzsäure und chloresaurem Kalium in Thallisalze überführen. Auf die vollständige Vertreibung des Chlors ist selbstverständlich Rücksicht zu nehmen.

-br-

V. Thomas. Volumetrische Bestimmung von Jodiden in Gegenwart von Chloriden und Bromiden. (Compt. rendus 134, 1141.)

Wie der Verf. gezeigt hat, lässt sich eine Bestimmung des Thalliums bewirken unter Anwendung von überschüssigem Jodkalium (vgl. vorstehendes Referat). Versetzt man dagegen eine Jodkaliumlösung mit überschüssigem Thalliumchlorid, so wird alles Jod in Freiheit gesetzt und die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Hierauf gründet der Verf. eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung von löslichen Jodsalzen. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie auch in Gegenwart von Chloriden und Bromiden anwendbar ist. Man hat nur nöthig, das ausgeschiedene Jod zu eliminiren und das überschüssige Thalliumchlorid nach der obigen Methode zu bestimmen.

Bei Anwesenheit von Chloriden kann man das Jod durch Kochen der Lösung entfernen; bei Gegenwart von Bromiden muss das Verjagen durch Einleiten von Luft geschehen.

Arbeitet man in genügender Verdünnung, so bleibt die Flüssigkeit klar und kein Thalliumchlorür wird abgeschieden. Für die Ausführung der Analyse bedarf man zur Titerstellung nur einer Lösung von Jodkalium von bekanntem Gehalt (10 g KJ im Liter). Ausserdem stellt man sich dar: 1. Eine Lösung von Thalliumchlorid TiCl_3 (ca. 10–15 g im Liter). 2. Eine Lösung von Natriumthiosulfat. 3. Eine Jodlösung, von welcher 10 ccm ungefähr 1 ccm der Jodkaliumlösung entsprechen.

Ein abgemessenes Volum der Lösung 1 (A ccm) versetzt man wie bei der Thalliumbestimmung mit überschüssiger Jodkaliumlösung. Man fügt überschüssige Natriumthiosulfatlösung hinzu (B ccm), versetzt mit Stärkelösung und titrirt mit der Jodlösung; es seien N ccm verbraucht worden. In einem zweiten Versuche werden wiederum A ccm der Thalliumlösung angewandt; man fügt z. B. 10 ccm der titrirten Jodkaliumlösung hinzu. Nach beendeter Reaction kocht man das ausgeschiedene Jod weg, fügt nach dem vollständigen Erkalten überschüssiges Jodkalium hinzu, lässt wiederum B ccm Thiosulfatlösung hinzulaufen und titrirt mit der Jodlösung; es seien M ccm gebraucht worden. Dann entsprechen (M–N) ccm Jodlösung = 10 ccm Jodkaliumlösung = 0,1 g KJ.

In gleicher Weise wie beim zweiten Versuche verfährt man mit der zu untersuchenden Substanz; es werden auch wieder A ccm Thallium und B ccm Natriumthiosulfatlösung in Anwendung genommen; es seien jetzt Q ccm Jodlösung zum Zurücktitriren verwandt. Die angewandte Substanz enthält dann Jod entsprechend

$$\frac{(Q - N)}{(M - N)} 0,1 \text{ g KJ.}$$

Die ausgeschiedenen Thallosalze, TIJ und TI₂Cl, können durch Kochen mit Salzsäure und chloresurem Kalium leicht wieder in Thalliumchlorid übergeführt werden. Man kocht das entstehende Chlor weg und verdünnt bis zu der für Lösung 1 angegebenen Concentration; auf diese Weise wird ein Verlust des immerhin theuren Materials vermieden. -br-

Anmerkung: Entsprechen gemäss 3) 10 ccm Jodlösung = 1 ccm der Jodkaliumlösung, so muss $M - N = 100$ sein und bei p Gramm angewandter

Substanz enthält dieselbe $\frac{(Q - N)}{10 p}$ Proc. KJ. Der

Verfasser giebt als entsprechende Formel $\frac{10 (Q - N)}{p}$ an, es liegt hier offenbar ein Druckfehler vor. Ref.

F. B. Carpenter. Zur Analyse des rohen Schwefels. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 21, 832.)

Bei Gegenwart von Gyps erhält man durch Veraschen des getrockneten Schwefels zu hohe Resultate, da Gyps bei 100° C. noch nicht sein Krystallwasser verliert. Der Verf. empfiehlt deshalb, 2 g des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Schwefels mit verdünnter Salzsäure auszukochen. Man filtrirt durch einen Gooch-Tiegel und wäscht aus. Nach dem Trocknen wird der Schwefel entweder durch Glühen aus der Differenz bestimmt, oder durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff. Die Resultate durch Veraschen fallen etwas höher aus, da in Schwefelkohlenstoff ein kleiner Antheil organischer Verbindungen ungelöst bleibt. -br-

H. D. Law. Beiträge zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 21, 847.)

Wie schon mehrere Autoren vor ihm, so hatte auch Nihoul (Bourse aux Cuirs de Liège September 1901) darauf hingewiesen, dass nach Kjeldahl nur bei genügend langem (3—4 Stunden) Erhitzen richtige Resultate erhalten werden. Die Umwandlung des gesammten Stickstoffs in Ammoniak ist noch nicht vollendet, wenn die erhitzte Lösung hell und klar geworden ist. So erhielt N. bei 2¼-stündigem längerem Erhitzen einen Mehrgehalt an Stickstoff von 0,8 Proc.

In einem speciellen Falle, bei der Untersuchung des Leders auf Stickstoff, konnte Law obige Angaben nicht bestätigen. Es genügte, das Erhitzen fortzusetzen, bis die Schwefelsäure klar geworden war, um die richtigen Stickstoffwerthe zu erhalten. -br-

A. Dupré. Die Bestimmung des Perchlorats in Salpeter. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 21, 825.)

Der Verf. erhitzt 20 g Salpeter in einem Nickeltiegel von ca. 70 ccm Inhalt in einem geeigneten Trockenschrank eine Stunde lang auf 545°. Hierdurch wird alles Perchlorat in Chlorid übergeführt. Beim Arbeiten nach Gilbert (¼-stündiges Erhitzen auf 540°) wurden zu niedrige Resultate erhalten. Verf. hält die directe Titration der ge-

bildeten Chloride für nicht genügend genau. Er empfiehlt deshalb, die Schmelze zu 200 ccm zu lösen; 100 ccm hiervon versetzt man mit einem geringen Überschuss an 1/10 Normal-Silberlösung (derselbe ergibt sich aus der Voranalyse) und 4 ccm conc. Salpetersäure und erhält 1/2 Stunde lang zur Zersetzung der Nitrite auf dem Sandbade im Sieden. Man filtrirt nach dem Abkühlen ab, wäscht aus und titrit im klaren Filtrate den Überschuss des Silbers nach Volhard. Unter gleichen Bedingungen bestimmt man in 10 g des nicht geschmolzenen Salpeters den Gehalt an Chloriden.

Den empfohlenen Zusatz von Mangansuperoxyd zur Schmelze (vgl. diese Zeitschrift 1902, 11) hält der Verf. nicht für empfehlenswert, da absolut chlorfreier Braunstein schwer erhältlich und deshalb die Ausführung eines blinden Versuchs erforderlich ist. Ausserdem zeigt die Schmelze bei Gegenwart von Braunstein eine Neigung zu spritzen. -br-

L. C. Jones. Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Baryumborate. (Z. anorg. Chem. 82, 164.)

Aus der gegen die von Morse und Burton angegebene Methode zur Bestimmung der Borsäure polemisirenden Abhandlung sei Folgendes hervorgehoben: Baryummetaborat wird durch Kohlensäure unter Bildung von Baryumcarbonat und freier Borsäure zersetzt; in 78-proc. Alkohol ist diese Umsetzung quantitativ; aus der vom Baryumcarbonat filtrirten Lösung krystallisiren nach genügendem Eindampfen reichliche Mengen von Borsäure heraus. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit, dass beim Eindampfen eines Gemisches von Baryumcarbonat und Borsäurelösung diese Umsetzung in Folge der geringeren Flüchtigkeit der Borsäure gegenüber der Kohlensäure in umgekehrter Richtung verlaufen könnte, hat Verf. auch diese Verhältnisse quantitativ verfolgt und festgestellt, dass auch nach völligem Abdampfen 90 Proc. des ursprünglichen Metaborats als Carbonat im Trockenrückstand verblieben. Die Anwesenheit von freier Borsäure kann in diesem Fall leicht durch die grüne Flammenfärbung nachgewiesen werden, wenn man den Trockenrückstand mit Methylalkohol übergiesst und den letzteren entzündet. Es geht daraus hervor, dass freie Borsäure Baryumcarbonat bei Wasserbadtemperatur nur unwesentlich zersetzt; diese Zersetzung ist aber auch bei 350° noch sehr unvollständig, denn in einem 30 Minuten lang auf diese Temperatur erhitzten Gemenge von Baryumcarbonat und Borsäure waren nach dem Erhitzen noch mehr als 70 Proc. des ursprünglich vorhandenen Baryumcarbonats unverändert.

Aus dem Gemisch von Baryumcarbonat und wässriger Borsäure verflüchtigen sich beim Eindampfen zur Trockne zwar geringe, aber doch merkbare Mengen von Borsäure; steigert man die Temperatur, so sind die Verluste grösser; ebenso hat man mit Borsäureverlusten zu rechnen, wenn man ein Gemisch von Baryumcarbonat, wasserhaltigem Metaborat und Borsäure erhitzt. Solche Gemische liegen aber bei dem Morse-Burton'schen Verfahren stets vor, und da bei diesem

Verfahren zur Entfernung des vom Metaborat bez. der Borsäure recht hartnäckig festgehaltenen Wassers auf höhere Temperatur erhitzt werden muss, bei der, wie oben erwähnt, nur partielle Umsetzung zwischen Borsäure und Baryumcarbonat stattfindet, so sind nach Verf. die von Morse und Burton erhaltenen stimmenden Analysenresultate nur durch Ausgleich mehrerer Fehlerquellen zu Stande gekommen. *Kl.*

H. D. Dakin. Ueber die Anwendung der Persulfate in der Analyse. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. **21**, 848.)

Der Verf. weist auf die Vorzüge in der Anwendung der Persulfate als Oxydationsmittel hin. Es gleicht in seinem Verhalten in vieler Beziehung dem Wasserstoffsperoxyd, besitzt aber vor diesem den Vorzug der geringen Zersetzbarkeit und der Reinheit. Mangansalze werden in ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumpersulfat quantitativ gefällt; dieses kann daher als Ersatz des unangenehmen Broms dienen. Chromoxydsalze werden durch Kochen in ätzalkalischer Lösung quantitativ zu chromsauren Salzen oxydiert. In ammoniakalischer Lösung ist die Oxydation nicht vollständig, es scheidet sich ein brauner Niederschlag von CrO_3 aus. Für die Trennungen der Metalle eignen sich die Persulfate ebenso wenig wie das Wasserstoffsperoxyd (vgl. diese Zeitschrift 1900, 19). Gute Dienste leisten die Persulfate bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Man erhitzt die Substanz zunächst mit conc. Schwefelsäure und Kaliumsulfat; nach dem Abkühlen auf 100° werden einige Gramme Persulfat hinzugefügt. Auf diese Weise konnten schwer zersetzliche Substanzen rasch und vollständig aufgeschlossen werden.

Der Verf. weist ausserdem auf die Beobachtung von Marshall (Proc. Roy. Soc. **23**, 163) hin, nach welcher die oxydierende Wirkung der Persulfate durch den anscheinend katalytischen Einfluss von geringen Mengen Silbersalz bedeutend verstärkt wird. *-br-*

M. Dittlich und C. Hassel. Ueber quantitative Trennungen durch Persulfat in saurer Lösung. (Berichte **83**, 3266.)

Zur Abscheidung von Mangan erhitzt Verf. die mit 5 ccm 10 procentiger Schwefelsäure versetzte Sulfatlösung desselben mit 15–20 ccm einer 10-procentigen Lösung von Ammoniumpersulfat 2–3 Stunden lang, filtrirt das ausgeschiedene Superoxydhydrat, wäscht und wägt als Mn_3O_4 . Der Niederschlag soll auch bei Anwesenheit von Magnesium, Aluminium und Zink (im letzteren Fall soll stärker verdünnt werden) aus reinem Mangansuperoxydhydrat bestehen, die Methode sich also zur Trennung des Mangans von diesen Metallen eignen. — Zur Titrirung der Persulfatlösung bringt man die abgewogene Menge desselben in einen mit Gaszuleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Kolben, versetzt sie mit 3–4 g Mangansulfat und 25 ccm concentrirter Salzsäure, leitet das beim Erwärmen entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung und titirt das ausgeschiedene und im Kohlensäurestrom übergetriebene Jod mit Thiosulfat. *Kl.*

(Die vom Verf. beschriebene Methode zur Ausfällung des Mangans stimmt in allen wesentlichen Punkten mit der von G. von Knorre in dieser Zeitschrift 1901 S. 1149 angegebenen überein; bezüglich des Trennungsverfahrens ist zu bemerken, dass v. Knorre in seiner Abhandlung betont, dass das durch Persulfat abgeschiedene Mangansuperoxydhydrat seiner sauren Eigenschaften wegen in hohem Grade geeignet ist, Metalloxyde mitzufällen. Der Ref.)

F. Gooch und R. Gilbert. Die Fällung des Ammoniumvanadates durch Ammoniumchlorid. (Z. anorg. Chem. **32**, 174.)

Zur quantitativen Bestimmung des Vanadiums benutzte Berzelius das unlösliche Ammoniummetavanadat, welches er aus concentrirten Vanadatlösungen durch Ammoniumchlorid ausschied. Diese Methode ist mehrfach modificirt, unter Anderem von Gibbs, der bei der Analyse von Vanadiummolybdaten das Doppelsalz zunächst mit Ammoniak kochte, um eine Lösung von einfachem Vanadat und Molybdat zu erhalten, dann einen grossen Überschuss von Ammoniumchlorid hinzufügte, die ammoniakalische Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eindampfte und nach 24-stündigem Stehen den Niederschlag über Asbest absaugte. Der letztere wurde dann mit Salmiaklösung gewaschen, geglüht und gewogen oder er wurde in heissem Wasser gelöst, zu V_2O_5 reducirt und mit Permanganat titirt.

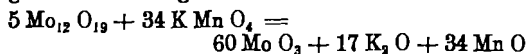
Da diese Methode nach Rosenheim, Milch, Siebert und Euler nicht ganz scharfe Resultate liefern sollte, so wurde sie von dem Verf. einer erneuten Prüfung unterzogen. Sie fanden dabei, dass man sehr genaue Resultate erhält, wenn man einen so grossen Überschuss von Ammoniumchloridlösung anwendet und so weit concentrirt, dass die Lösung beim Abkühlen etwas Salmiak auskrystallisiren lässt. Nach 24-stündigem Stehen ist dann das Ammoniumvanadat so vollständig abgeschieden, dass im Filtrat mit Wasserstoffsperoxyd kein Vanadin mehr nachgewiesen werden konnte. Zur Bestimmung des Niederschlages verwenden Verf. die jodometrische Methode, wobei sie in der Weise verfahren, dass sie den abfiltrirten und mit kalt gesättigter Salmiaklösung ausgewaschenen Niederschlag in einem Zersetzungs-kolben im Kohlensäurestrom mit Bromkalium und Salzsäure etwa eine Stunde lang erhitzen, das entwickelte Brom in eine Jodkaliumlösung leiten und das aus letzterer abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriren. Die erhaltenen Resultate sind sehr genau.

In einer anschliessenden Bemerkung betont A. Rosenheim, dass sich seine ungünstige Kritik der Gibbs'schen Methode nicht auf reine Vanadatlösungen bezog, mit denen er selbst gute Resultate erhalten hat, sondern auf Gemische von Vanadinsäure und Wolframsäure, in denen bei genügender Concentration von dem Ammoniumvanadat stets Wolframat mitgefällt wird. *Kl.*

J. Brakes. Volumetrische Bestimmung von Molybdän in Molybdänstahl und Ferromolybdän. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. **21**, 832.)

Verf. hat die Methode von Kopp (Journ. Amer. chem. Soc. Februar 1902) modificirt. 5 g werden

mit einem Gemenge von 20 ccm Salpetersäure und 20 ccm Salzsäure (Königswasser) behandelt; man dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in 10 ccm Salzsäure, fügt 20 ccm Schwefelsäure (1,1) hinzu und verdampft wieder bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Man erhitzt mit 400 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung; die Lösung spült man in einen gesicherten Literkolben, fügt 100 ccm Ammoniak von 0,900 spec. Gewicht hinzu und kühlt durch einstündiges Stehen in kaltem Wasser ab. Man füllt zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert. 500 ccm der Filtrate werden mit 40 ccm verd. Schwefelsäure versetzt, man reducirt und titrirt mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung. Auf Grund der folgenden Gleichung

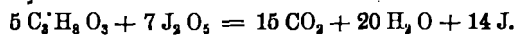


erhält man den Molybdänfactor der Permanganatlösung durch Multiplication des Eisenfactors mit 0,605.

Bei Anwesenheit von Wolframsäure muss diese vor dem Abdampfen mit Schwefelsäure entfernt werden. Ein Gehalt bis 8 Proc. Chrom ist ohne Einfluss bei obiger Molybdänbestimmung. -br-

A. Chaumell. Bestimmung des Glycerins mittels Jodsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.
(Bull. de la Soc. Chim. de Paris 27/28, 629.)

Wie der Verf. gefunden hat, wird Glycerin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure durch Jodsäure vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt.



Es wird hierbei Jod abgeschieden, welches nach Überdestilliren in Jodkaliumlösung wie üblich mit $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung bestimmt werden kann. Nach obiger Gleichung entsprechen 1778 Th. Jod = 460 Th. Glycerin. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung entspricht demnach

$$0,0127 \times \frac{460}{1778} = 0,0127 \times 0,2587 \text{ g}$$

Glycerin.

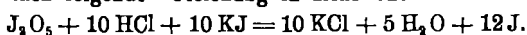
Zur Ausführung der Bestimmung werden ca. 10 g Glycerin mit Wasser zum Liter gelöst. 10 ccm dieser Lösung bringt man in einen für jodometrische Bestimmungen geeigneten Destillationsapparat. Man fügt 25 ccm einer 20-proc. Jodsäurelösung, 50 ccm conc. Schwefelsäure, einige Stückchen Marmor hinzu und destillirt das ausgeschiedene Jod in die 20-proc. Jodkaliumlösung enthaltende Vorlage. Der Inhalt des Destillationskolbens entfärbt sich bald. Nach einigem Erkalten fügt man von Neuem 25 ccm Wasser hinzu und destillirt wieder. Diesen Zusatz von Wasser mit darauffolgender Destillation wiederholt man noch zweimal. Der Wasserzusatz bewirkt eine Verseifung der gebildeten Schwefelsäureester des Glycerins; das zurückgebildete Glycerin tritt dann wieder mit der Jodsäure in Reaction. Das übergetriebene Jod in der Vorlage wird dann mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat titrirt.

Enthalten die zu untersuchenden Glycerine Chloride, so wird die Bestimmung ebenfalls in obiger Weise ausgeführt. Es seien für 10 ccm der angewandten Glycerinlösung V ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat

verbraucht worden. Man bestimmt in 10 ccm der mit Calciumcarbonat neutralisirten Glycerinlösung ausserdem den Gehalt an Chloriden durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung unter Benutzung von Kaliumchromat als Indicator. Es seien v ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat verbraucht worden. Alsdann kommen von obigen V ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat v. 1,2 in Abzug und der Glyceringehalt in den angewandten 10 ccm beträgt

$$(V - 1.2 v) 0,0127 \times 0,2587 \text{ g.}$$

Der Verf. giebt hierfür folgende Begründung. Die vorhandene Salzsäure tritt mit der Jodsäure nach folgender Gleichung in Reaction:



(Anscheinend zieht der Verf. zwei Gleichungen zusammen

1. $\text{J}_2 \text{ O}_5 + 10 \text{ HCl} = 2 \text{ J} + 10 \text{ Cl} + 5 \text{ H}_2 \text{ O},$
2. $10 \text{ Cl} + 10 \text{ KJ} = 10 \text{ J} + 10 \text{ KCl},$

deren erste den Vorgang im Destillationsgefäss, deren zweite denjenigen in der Vorlage veranschaulicht. Der Ref.)

Für 355 Th. vorhandenen Chlors werden also 1524 Th. Jod mehr abgeschieden.

v ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat entsprechen = v. 0,00355 g Chlor, also auch = v. 0,01524 g entwickeltem Jod, d. h. = $\frac{v \cdot 0,01524}{0,0127} = 1.2 v$ ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat.

Die angeführten Belege zeigen gute Übereinstimmung mit den nach der bekannten Bichromat-Methode ausgeführten Glycerinbestimmungen. -br-

Ch. Sallerin. Ueber die Bestimmung des Harnstoffs im Urin. (Bull. de la Soc. Chim. de Paris 27/28, 620.)

Der Verf. hat eine Prüfung der für die Bestimmung des Harnstoffs im Urin vorgeschlagenen Methoden vorgenommen. Die gasvolumetrische Bestimmung mittels unterbromigsaurem Alkali hält der Verf. für nicht genügend genau. Die Methoden von Mörner und Sjöqvist (Neubauer, Analyse des Harns 10. Aufl. S. 811), von Salaskin und Zaleski (Z. f. phys. Chemie 28, 73) und von Braunstein (Z. f. phys. Chemie 28, 381) haben gleiche Operationen für die Isolirung des Harnstoffs: Der Harn wird mit einem ca. 15-fachen Volum eines Äther-Alkoholgemenges versetzt, man fügt eine Lösung von Barythydrat und Chlorbaryum hinzu; hierdurch werden alle stickstoffhaltigen Substanzen mit Ausnahme des Harnstoffs und der Ammoniaksalze gefällt. Nach 24-stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrate wird unter vermindertem Drucke bei 50 bis 55° auf dem Wasserbade der Äther-Alkohol abdestillirt, man fügt geringe Mengen Magnesiumoxyd hinzu und concentrirt unter gleichen Bedingungen zur Vertreibung des Amoniaks.

Mörner und Sjöqvist behandeln nun den Rückstand nach Kjeldahl und berechnen den Gehalt an Harnstoff aus dem gefundenen Stickstoff. Salaskin und Zaleski machen darauf aufmerksam, dass durch das Gemenge von Chlorbaryum und Barythydrat die Hippursäure nicht gefällt wird, weshalb nach M. u. S. zu hohe Resultate erhalten wurden. Dieselben versetzen deshalb den von Ammoniak befreiten Rückstand mit Salzsäure

und erhitzen einen aliquoten Theil der Lösung im Einschmelzrohr während drei Stunden auf 140°. Hierbei bleibt die Hippursäure intact, während der Harnstoff unter Ammoniakabspaltung zerlegt wird. Braunstein umgeht das lästige Arbeiten im Einschmelzrohr und erzielt denselben Effect durch Erhitzen des ammoniakfreien Rückstandes unter Zusatz von 10 g krystallisirter Phosphorsäure im Trockenschrank bei 140—145° während 4 bis 5 Stunden. Sallerin hat nun zunächst gefunden, dass bei allen drei Methoden unter sich gut übereinstimmende Resultate erhalten werden. Er giebt der Modification von Braunstein den Vorzug. Da aber nach dieser noch geringe Antheile an

Harnstoff unzersetzt bleiben, so empfiehlt er, die Erhitzungsdauer auf 7 Stunden zu erhöhen und zwar auch bei einer erhöhten Temperatur bei 150 bis 155°. Versuche mit reinen Harnstofflösungen und künstlichem Harn mit genau bekanntem Harnstoffgehalt haben ergeben, dass nunmehr die Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Urin allen Anforderungen in Bezug auf Genauigkeit genügt. Insbesondere konnte der Verf. zeigen, dass entgegen den Angaben von Berthelot und André (Bull. de la Soc. Chim. (Ser. II) 47, 481) beim Abdampfen von Harnstofflösungen unter Zusatz geringer Mengen (0,1 g) Magnesiumoxyd kein Verlust durch Zersetzung stattfindet. *br*

Patentbericht.

Klasse 10: Brennstoffe, Verkohlung, Verkokung, Briquetfabrikation.

Herstellung von druckfestem Schmelzkoks.
(No. 134 972. Vom 7. November 1899 ab. Société anonyme des Combustibles intensifs in Brüssel.)

Stein- und Braunkohlen, welche für sich allein keinen Hochofenkoks ergeben würden, werden mit durch Alkalien verseiftem Holztheer in einem Verhältniss, das zwischen 4 und 15 Proc. schwanken kann, vermischt. Steinkohlen, deren flüchtige Bestandtheile bei niedriger Temperatur destilliren, kann man ausserdem noch fein pulverisirtes Colophonium zusetzen, dessen Destillation bei der Temperatur beginnt, bei welcher die flüchtigen Bestandtheile der Kohle aufhören, zu destilliren. Nachdem das Gemisch mittels einer geeigneten Vorrichtung gut durchgeknetet worden ist, wird es in einem Koksofen der Destillation unterworfen, und man erzielt nach beendeter Verkokung einen druckfesten, harten Koks. Der verseifte Holztheer nämlich zersetzt sich erst bei hoher Temperatur und giebt nascirendes Graphit frei, der die einzelnen Kokstheilchen zusammenschweisst.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von druckfestem Schmelzkoks, gekennzeichnet durch den Zusatz von verseiftem Holztheer zu dem zu verkokenden Kohlenklein. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch den Zusatz von pulverisirtem Colophonium zu der Mischung von Kohle und verseiftem Holztheer bei schlecht oder gar nicht backenden Kohlenarten.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung platinirter Contactsubstanzen.
(No. 134 928. Vom 29. März 1901 ab. Dr. Wilh. Majert in Berlin.)

Nach vorliegendem Verfahren gelingt es, platinirten Asbest von grosser Wirksamkeit bei z. B. nur 2 Proc. Platingehalt zu erzeugen.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung platinirter Contactsubstanzen, darin bestehend, dass man die zu platinirenden Substanzen mit einer Lösung eines Platinsalzes in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton oder Essigäther tränkt und durch Verbrennen des Lösungsmittels das Platin abscheidet.

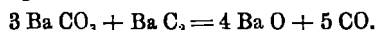
Hochconcentration von Säuren, insbesondere von Schwefelsäure. (No. 134 773; Zusatz zum Patente 129 871 vom 25. August 1900. Commanditgesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf- und Trockenanlagen, L. Kaufmann & Co. in Aachen.)

Die Säure wird, wie bei dem Hauptpatent die Lauge, in gusseisernen Gefässen, die mittels Dampfmantel oder durch Gas heizbar sind, unter Vacuum eingedampft und in dünner Schicht von 10 bis 15 mm Höhe über die Heizflächen durch einen sich dicht an die Wandungen anschmiegenden Rührer getrieben, dessen Umfangsgeschwindigkeit so bemessen ist, dass die Centrifugalkraft der in Rotation befindlichen Säure dem Vacuum entgegen so gross ist, dass die concentrirte Säure continuirlich austreten kann.

Patentanspruch: Die Anwendung des durch Patent 129 871 geschützten Verfahrens zur Hochconcentration specifisch schwerer Lauge auf die Hochconcentration von Säuren, insbesondere von Schwefelsäure.

Darstellung von Baryum- und Strontiumoxyd. (No. 135 330. Vom 6. Januar 1901 ab. Dr. Albert R. Frank in Charlottenburg.)

Versuche haben ergeben, dass die Reduction der Baryum- und Strontiumsalze zu Oxyd, die durch Kohle nur unvollständig oder bei sehr hohen Temperaturen möglich ist, bei Anwendung der entsprechenden Carbide als Reductionsmittel bei bedeutend niedrigerer Temperatur vollständig zu Ende geführt wird. Baryumcarbonat bez. Witherit z. B. wird fein gemahlen und mit fein gemahlenem Baryumcarbid BaC_2 gemischt unter Luftabschluss erhitzt. Sobald die rasch auftretende Gasentwicklung aufgehört hat, ist die Reaction beendet, und es ist reines, weisses Baryumoxyd entstanden. Die Reaction verläuft etwa nach folgender chemischer Gleichung:



Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baryumoxyd und Strontiumoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass man Baryum- bez. Strontiumsalze, z. B. die Carbonate, der Einwirkung der Carbidverbindung derselben Base unterwirft.