

Sitzungsberichte.

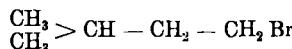
Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 9./22. Januar 1903.

N. Menschutkin berichtet in J. Kriegers Namen über die Abhängigkeit der Amidierungsgeschwindigkeit der Fettsäuren von der Struktur der Kohlenstoffkette. Es wurden dieselben Regelmäßigkeiten nachgewiesen, die der Verf. für die Derivate der Alkohole bereits festgestellt hat: die Geschwindigkeit ist am größten, wenn eine normale Kette vorliegt, je näher eine Nebenkette zum Carboxyl steht, desto mehr wird die Geschwindigkeit verringert.

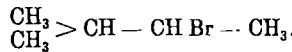
In Gemeinschaft mit M. Dietrich wurde von N. Menschutkin die Amidierungsgeschwindigkeit der aromatischen Säuren untersucht. Bei echt aromatischen Säuren war dieselbe ziemlich klein, größer bei den hydroaromatischen (Hexahydrobenzoësäure) und bei den Säuren mit dem Carboxyl in einer Seitenkette. Der Einfluß der Nebenketten ist verschieden: die m-Toluylsäuren zeigten die größte, die o-Säuren die kleinste Geschwindigkeit.

N. Menschutkin berichtet weiter in Elmar Perns Namen über die Einwirkung von Di-propylamin auf die isomeren Nitrochlorbenzole. Die größte Geschwindigkeit der Reaktion (die bei 130° und 183° untersucht wurde) wurde für die o-Nitrochloride derivate, die kleinste für die m-Derivate gefunden.

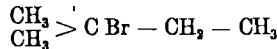
W. Ipatieff berichtet in seinem und Dechanoffs Namen über die Addition von Bromwasserstoff zu den Äthylenkohlenwasserstoffen in essigsaurer Lösung. Es wurden Isopropyläthylen und Trimethyläthylen, die beide in wässriger Lösung Bromwasserstoff nur in einer Richtung, entsprechend der Regel von W. Markownikoff, addieren, untersucht. In Eisessig geht aber die Reaktion in beiden möglichen Richtungen: aus Isopropyläthylen wurden die Bromäure



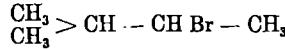
und



aus Trimethyläthylen



und



erhalten.

Über die Krystallisationsgeschwindigkeit der schwer krystallisierenden Körper berichtet W. Borodowsky. Es wurde immer ein Maximum der Geschwindigkeit gefunden, das 15—20° niedriger als der Schmelzpunkt liegt und bei dem die Flüssigkeit vollständig oder fast vollständig erstarrt. Die Beimischungen verringern die Geschwindigkeit.

A. Nastinkoff hat eine vorläufige Mitteilung über die Reaktion zwischen Benzol und Formaldehyd (in 40-proz. wässriger Lösung) eingesandt. Es resultiert ein Sauerstoff enthaltendes und in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Produkt; es wurden auch die Produkte der trockenen Destillation dieses Körpers untersucht.

Petrenko-Kritschenko und E. Eltschaniroff studierten die Reaktionsgeschwindigkeit der cyclischen Ketone mit Phenylhydrazin. Die Resultate bestätigen die höhere Reaktionsfähigkeit der cyclischen Ketone und sprechen zu Gunsten der Spannungstheorie von Baeyer. — Von G. Tschernik ist eine Mitteilung über die Darstellungs- und Reinigungsmethoden der Tantal- und Niobsäuren eingelaufen. — In N. Orloffs Namen wird über die Bestimmung von Rubidium und Cäsium in Mineralwässern berichtet.

SK

Referate.

Analytische Chemie.

A. Ladenburg. Methoden zur Bestimmung des Ozons. (Berichte 36, 115.)

Verf. hat früher mitgeteilt, daß die genaueste Methode zur Bestimmung des Ozons diejenige ist, bei der dasselbe direkt gewogen wird. Die Schwierigkeiten, welche dieses Verfahren bietet, sind aber so groß, daß es für praktische Zwecke nicht in Betracht kommt. Es ist aber vorzüglich geeignet die Resultate anderer Methoden zu kontrollieren.

In dieser Weise hat Verf. gefunden, daß die Jodkaliummethode mit der Methode der direkten Wägung übereinstimmende Werte liefert, wenn man das Ozon in neutrale Jodkaliumlösung einleitet und erst vor dem Titrieren des Jods ansäuert. Dagegen erhält man viel zu hohe Resultate, wenn man von vornherein angesäuerte Jodkaliumlösungen anwendet.

Etwas ungünstigere, aber allenfalls ausreichende Resultate erhält man beim Einleiten von Ozon in 0,05-proz. titrierte Bisulfatlösung, Eingießen der Lösung in überschüssige Jodlösung und Rücktitrieren des unveränderten Jods.

Dagegen wird Ozon von einer bicarbonatalkalischen Lösung von arseniger Säure nicht vollständig genug absorbiert, um das Verfahren für analytische Zwecke nutzbar zu machen. Kl.

H. Causse. Bestimmung des organischen Stickstoffs in Wasser. (Compt. rend. 134, 1520.) Für je ein Liter Wasser verwendet man 25 ccm eines Barytwassers, welches 20 Proz. Chlorbaryum enthält. Das so behandelte Wasser läßt man in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wird der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Man erhitzt ihn auf dem Wasserbade 20—25 Minuten lang mit dem

doppelten Volum einer 10-proz. K_2CO_3 -Lösung und wiederholt diese Operation nach der Filtration mit dem halben Volum Pottaschelösung. Die vereinigten Filtrate nebst Waschwasser werden mit Schwefelsäure angesäuert und zur Trockene eingedampft. Den Rückstand behandelt man zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanzen mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Man macht alkalisch und destilliert wie üblich das gebildete Ammoniak ab. Das Destillat wird auf 100 ccm gebracht und das Ammoniak mit Nessler'schem Reagens bestimmt. -br-

L. W. Winkler. Über die Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wässer. (Z. anal. Chem. 41, 419.)

Beim 10 Minuten langen Kochen von $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung findet ein Verlust von Sauerstoff statt. Dieser beträgt in saurer Lösung 0,125 ccm, in alkalischer Lösung 0,175 ccm $\frac{1}{100}$ $KMnO_4$ -Lösung. Die entsprechenden Versuche wurden mit Reagentien und Wasser ausgeführt, welche sorgfältig vorher von oxydationsfähigen Substanzen befreit waren. Der Verfasser befürwortet die Oxydation in alkalischer Lösung. Hierbei ist die Oxydation der organischen Substanzen eine vollständigere, auch übt hierbei die Anwesenheit von größeren Mengen an Chloriden keinen störenden Einfluß aus. Insbesondere ist von Vorteil, daß die alkalischen Flüssigkeiten ruhiger im Kochen erhalten werden können als sauer. Die $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäurelösung wird dargestellt durch Auflösen der 0,6303 g Oxalsäure in $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure. Diese Normallösung, im Dunklen in halbgefüllten Flaschen aufbewahrt, hält sich lange unverändert. In 183 Tagen fiel der Titer von 100,00 auf 99,69.

Für die Bestimmung des Reduktionsvermögens der Wässer empfiehlt der Verf. folgende Lösungen.

Verdünnte Schwefelsäure. Zu 300 ccm Wasser setzt man 100 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure; zu der noch warmen Lösung fügt man solange verdünnte Permanganatlösung, bis eine eben wahrnehmbare rosenrot bleibende Färbung eingetreten ist.

Oxalsäurelösung: 0,6303 g reine umkristallisierte Oxalsäure werden unter Zusatz von 10 ccm obiger Schwefelsäure in reinem destillierten Wasser zum Liter gelöst. (Vgl. obige Angaben.)

Alkalische Chamäleonlösung: 50 g Natronium hydricum pur. alcoh. dep. werden in 500 ccm Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben gelöst; man erhält $\frac{1}{4}$ Stunde lang im lebhaften Kochen, läßt abkühlen, löst in der lauwarmen Flüssigkeit 0,80 g $KMnO_4$ und füllt nach dem Erkalten auf genau 500 ccm auf.

Die Lösung wird in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Verdünnt man 100 ccm dieser Lösung auf 500 ccm, so erhält man eine annähernd $\frac{1}{100}$ N.- $KMnO_4$ -Lösung. Die Titerstellung geschieht mit 10 ccm der obigen $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure unter Anwendung von 10 ccm der obigen Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens bringt man 100 ccm des Wassers in einen Erlenmeyer-Kolben von ca. 300 ccm Inhalt, fügt aus der Bürette 10 ccm der $KMnO_4$ -Lösung

hinzu und erhitzt auf einer Asbestplatte mit starker Flamme bis zum beginnenden Sieden. Man reguliert die Flamme so, daß die Flüssigkeit in ruhigem, gleichmäßigen Kochen verbleibt. Nach 10 Minuten langem Kochen, vom Aufkochen an gerechnet, entfernt man die Kochflasche von der Flamme, fügt unmittelbar 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und dann sogleich aus der Bürette 10 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure. Nach einigen Minuten, nachdem die Lösung vollständig farblos geworden ist, fügt man tropfenweise weiter von der Chamäleonlösung hinzu, bis die Flüssigkeit eben nur bemerkbar rosenrot geworden ist.

Als Korrektur werden 0,3 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure in Abzug gebracht.

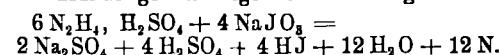
Verbrauchen die 100 ccm des untersuchten Wassers mehr als 5 ccm $\frac{1}{100}$ N.- $KMnO_4$ -Lösung, so ist das Wasser für die genaue Bestimmung vorher mit ganz reinem Wasser resp. solchem von bekanntem Reduktionsvermögen zu verdünnen. -br-

C. Rüst. Beitrag zur Titerstellung des Kaliumpermanganates mit oxalsauren Salzen. (Z. anal. Chem. 41, 606.)

Zur Titerstellung empfiehlt der Verfasser das Manganoxalat. Dasselbe besitzt im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $MnC_2O_4 + 2H_2O$, läßt sich leicht rein darstellen und ist durchaus nicht hygroskopisch. Zur Darstellung des Salzes wird reines Mangancarbonat in siedendem Wasser suspendiert und eine heiße Lösung von Oxalsäure zugefügt bis zur deutlich sauren Reaktion. Der Niederschlag wird abgesaugt, gut ausgewaschen und dann zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet. -br-

E. Riegler. Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie. (Z. anal. Chem. 41, 413.)

Jodsäure Salze werden durch überschüssiges Hydrazinsulfat gemäß folgender Gleichung reduziert:



1 ccm Stickstoff von 0° und 760 mm Druck entspricht demnach 5,2216 mg Jodsäure. Neutralisiert man nun die Lösung einer Base mit einer 2-proz. Jodsäurelösung (Indikator Phenolphthalein) und behandelt im Knop-Wagnerschen Azotometer mit überschüssigem Hydrazinsulfat, so läßt sich aus dem abgelesenen Volumen Stickstoff der Gehalt an Alkali berechnen. Es seien V ccm Stickstoff, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, gefunden worden; dieselben entsprechen V. 5,2216 mg Jodsäure.

Da nun das Äquivalentgewicht (E) der untersuchten Base 175,85 Teilen Jodsäure entspricht, so beträgt die Menge Base in der analysierten Lösung

$$V \cdot 5,2216 \cdot \frac{E}{175,85} \text{ mg.}$$

Da der Ausdruck $5,2216 \cdot \frac{E}{175,85}$ für jede Base ein konstanter ist — er beträgt für Natronhydrat $\frac{5,2216 \cdot 40,06}{175,85} = 1,1898$ — so hat man zur Berechnung nur das gefundene Volumen V mit dem betreffenden Faktor zu multiplizieren.

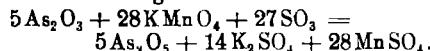
Diese Methode besitzt insofern einen Vorzug, als zu ihrer Ausführung keine titrierten Lösungen erforderlich sind. -br-

F. A. Gooch und J. C. Blake. Die Bestimmung der Bromsäure durch direkte Einwirkung von arseniger Säure. (Z. anorgan. Chem. 33, 96.)

Bromsäure und Bromate lassen sich in der Weise bestimmen, daß man sie $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde mit überschüssiger titrierter arseniger Säure und Schwefelsäure kocht und die unverbrauchte arsenige Säure nach Zusatz von Bicarbonat mit Jodlösung zurücktitriert. Chlorate werden durch arsenige Säure unter gleichen Bedingungen kaum angegriffen. Kl.

C. Th. Mörner. Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen. (Z. anal. Chem. 41, 397.)

Die vorgeschlagene volumetrische Methode ist zunächst nur ausgearbeitet für Arsenmengen, die 0,5 mg Arsen nicht übersteigen. Arsentrifid As_2S_3 läßt sich in 0,5 mg Arsen entsprechenden Mengen genau mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung titrieren. 1 ccm derselben entspricht 0,0536 mg Arsen. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:



Zur Ausführung der Bestimmung wird das Arsentrifid in 5—10 ccm einer 0,5—2,75-prozent. Kalilauge gelöst. Diese Lösung läßt man zu in einem Kölbchen befindlichen 25 ccm $\frac{1}{100}$ -Permanganatlösung fließen; man mischt durch Umschwenken, fügt 5 ccm Schwefelsäure (5-prozent.) und 25 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäurelösung hinzu, erwärmt die Flüssigkeit bis zur Entfärbung und titriert dann mit der $\frac{1}{100}$ -Permanganatlösung zurück.

Bei Anwendung dieses Titrationsverfahrens zur Bestimmung des Arsen in technischen Produkten wie Tapeten, Geweben etc., kam es darauf an, das Arsen als Arsentrifid zu fällen und es frei von solchen Substanzen zu erhalten, die auch Permanganat unter den angegebenen Verhältnissen reduzierten.

Zur Elimination des Arsen bediente sich der Verf. der sog. „schwedischen Methode“ für den Nachweis von Arsen (vgl. Z. anal. Chem. 34, 88). Die bei der Destillation mit Salzsäure und Eisenoxydulsulfat übergehenden Dämpfe wurden in verdünnter Salpetersäure aufgefangen. Man dampft die Lösung in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene; den Trockenrückstand erwärmt man unter successivem Zusatz folgender Reagentien:

2 ccm Kalilauge (0,5-proz.),	Erwärm. 1 Min.
2 - - Permanganatlösung (5-proz.),	- 3 -
2 - - Schwefelsäure (5-proz.),	- 3 -
1 - - Weinsäure (20-proz.),	Erwärmung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit.

Man filtriert durch ein kleines Filter in eine zweite kleine Porzellanschale und wascht die erstere mit 2 ccm destilliertem Wasser nach. Das Filtrat erwärmt man wieder 1 Minute lang auf dem Wasserbade, fügt 1 ccm Thiacetsäure (5-proz.) hinzu und erwärmt 3 Minuten lang. Hierdurch wird das vorhandene Arsen als

Arsentrifid gefällt. Nach vollständigem Erkalten filtriert man das Arsentrifid durch ein kleines Filter und bringt es mit 0,5-prozent. Schwefelsäure auf dasselbe. Auf dem Filter wäscht man außerdem noch aus mit 5×2 ccm Schwefelsäure (0,5-proz.) und 3×2 ccm destilliertem Wasser. -br-

Unter die von Flüssigkeit befreite Trichterröhre bringt man ein Kölbchen, 25 ccm $\frac{1}{100}$ -Kaliumpermanganatlösung enthaltend. Man übergießt den Filterinhalt mit 3×2 ccm Kalilauge (0,5-proz.); alsdann wird die Bestimmung des Arsentrifids in der oben angegebenen Weise ausgeführt. Als Korrektion werden 0,3 ccm $\frac{1}{100}$ -Kaliumpermanganatlösung in Abzug gebracht. -br-

Adrian und Trillat. Volumetrische Bestimmung des Natrummethylarsinats (Arrhenals). (Compt. rend. 134, 1281.)

Nach den Untersuchungen der Verfasser besitzt Arrhenal die Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{ONa})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Das entsprechende Silbersalz ist in Wasser fast vollständig unlöslich und läßt sich deshalb die Bestimmung des Arrhenals in folgender Weise ausführen. Das in Wasser gelöste Salz wird in einem geeichten Kolben mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung versetzt; man füllt zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert nach 12-stündigem Stehen. In einem aliquoten Teile des klaren Filtrates wird das überschüssige Silber wie üblich mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanlösung bestimmt. Entsprechend der Löslichkeit des Silberarrhenals werden für je 50 ccm angewandten Filtrats 0,53 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanlösung in Abzug gebracht. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung entspricht 0,0146 g $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{ONa})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. -br-

W. R. Lang, C. M. Carson und J. Mackintosh. Die Trennung von Zinn, Arsen und Antimon. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 21, 748.)

Die Lösung, die obigen 3 Metalle enthaltend, wird mit schwefriger Säure reduziert; man leitet in mäßig saure Lösung Schwefelwasserstoff ein, filtriert die Schwefelmetalle ab und dampft sie mit konzentrierter Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockene. Durch Digerieren mit Wasser läßt sich aus dem Rückstand die gebildete Arsen-säure extrahieren. In dem Filtrate wird das Arsen als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ bestimmt. Der verbleibende Rückstand wird eine Stunde lang mit konzentrierter Weinsäurelösung erwärmt. Man filtriert von dem unlöslichen Anteil ab und bringt ihn nach dem Glühen als SnO_2 zur Wägung. Das Filtrat, die weinsteinsaure Antimonlösung enthaltend, wird mit viel verdünnter Salzsäure versetzt; man füllt das Antimon mit Schwefelwasserstoff. Das abfiltrierte Sulfid wird mit Salpetersäure oxydiert; der Trockenrückstand wird nach dem Glühen als Sb_2O_4 zur Wägung gebracht. -br-

W. Herz. Über die gleichzeitige titrimetrische Bestimmung von Borsäure und starken Säuren. (Z. anorgan. Chem. 38, 353.)

Bekanntlich reagiert Borsäure mit den gebräuchlichen Indikatoren nicht scharf genug, um mit deren Hilfe bestimmt werden zu können; die Reaktion kann aber durch Zusatz mehrwertiger Alkohole (Glycerin, Mannit) in Folge der Bildung

stärker dissoziierter Alkoholborsäuren soweit verstärkt werden, daß bei Gegenwart von Phenolphthalein mit OH⁻-Ionen ein scharfer Umschlag erreicht wird.

Der naheliegende Versuch, ein Gemisch von Borsäure mit der Lösung einer stärkeren Säure in der Weise zu titrieren, daß dasselbe unter Zusatz von Phenolphthalein zunächst direkt, dann nach Zusatz von Mannit etc. mit OH⁻-Ionen bis zur Rotfärbung versetzt wurde, ließ sich nicht durchführen, weil Borsäure analog der Kohlensäure rote Phenolphthaleinlösungen vorzeitig eutfärbt. Deshalb verfährt Verf. in der Weise, daß er die Mischung unter Anwendung von Nitrophenol als Indikator (Ref. hat mit Nitrophenol keine guten Erfahrungen gemacht) mit OH⁻-Ionen bis zur Gelbfärbung titriert, wobei nur die stärkere Säure bestimmt wird, dann Mannit und Phenolphthalein zugibt und bis zur Rotfärbung titriert, wobei die neu verbrauchte Menge an OH⁻-Ionen der Borsäure entspricht. Kl.

A. G. Stillwell. Graphit in Erzen. (Journ. Soc. chem. Ind. 21, 759.)

0,25—1 g des Erzes, je nach dem Gehalt an Kohlenstoff, werden in einem Porzellan- oder Platinriegel zur Zerstörung der organischen Beimengungen schwach geglüht. Den Rückstand digeriert man mit verdünnter Salzsäure und filtriert durch einen Goochschén Tiegel. Diesen samt Inhalt bringt man in einen Erlenmeyer kolben; man fügt 15 ccm gesättigte Chromsäurelösung und 75 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und vollzieht die Kohlenstoffbestimmung in gleicher Weise wie die Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl- resp. Eisenarten.

-br-

L. Vanino. Zur Chlorkalkanalyse. (Z. anal. Chem. 41, 539.)

Der Verfasser hat im Jahre 1890 (diese Zeitschrift 81) eine Tabelle mitgeteilt, welche das Gewicht von 1 ccm Chlor in mg bei 700—770 mm Barometerstand und 10—25° Temperatur angibt. Vanino hat nunmehr obige Tabelle auch für Temperaturen bis zu 80° ausgedehnt und sie für den technischen Gebrauch handlicher und bequemer ausgestattet.

-br-

A. Thiel. Eine Vereinfachung der Bestimmung des Zinks als Sulfid. (Z. anorgan. Chem. 33, 1.)

Verf. versetzt die zu analysierende Zinklösung mit überschüssigem Ammoniumacetat und überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser und kocht die Mischung zwei Minuten lang über freier Flamme. Der Niederschlag setzt sich dann rasch ab. Die über demselben stehende Flüssigkeit wird durch ein Filter dekantiert, der im Kolben verbleibende Niederschlag von neuem mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoff ausgekocht oder wieder gelöst und in der beschriebenen Weise von neuem gefällt und wieder dekantiert und die ganze Operation eventuell wiederholt.

Der Niederschlag wird nun in ein Erlenmeyerkölbchen von 50 ccm Inhalt gespült, etwa an den Wänden des Fällungsgefäßes hängen bleibende Reste in Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Ammoniak ebenfalls in den Erlenmeyer überführt und die Lösung durch Erhitzen des Kölb-

chens im Wasserbad verdampft. Der Rückstand, dem die Filterasche zugefügt wird, wird dann bei 120° getrocknet, im Schwefelwasserstoffstrom geäugt, der Schwefelwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom verdrängt, in letzterem noch 10 Minuten weiter geäugt, im Wasserstoffstrom abgekühlt und gewogen.

(Die Finkenerische Methode der Zinkfällung durch Schwefelwasserstoff aus schwach schwefelsaurer Sulfatlösung scheint Verf. nicht bekannt zu sein; dieser gegenüber stellt die Methode keine Vereinfachung dar. D. Ref.) Kl.

G. Zinkgraf. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Eisens im Harn. (Z. anal. Chem. 41, 488.)

Der Verf. wendet zur Fällung des Eisens eine Eiweißlösung an, in ähnlicher Weise wie es Stukowenkow für die Abscheidung des Quecksilbers empfohlen hat. Während das Quecksilberalbuminat eine relativ labile Verbindung ist und daher die Quecksilberbestimmungen ungenau sind (vgl. diese Zeitschrift 15, 735), besitzt das Eisenoxydaluminat eine stabile und feste Konstitution.

Zur Darstellung der Eiweißlösung versetzt man Eiereiweiß mit zwei Teilen Wasser, schüttelt kräftig durch und filtriert. Um stets Lösungen von gleichem Gehalt an Eiweiß zu erhalten, muß man das ganze Gemenge abfiltrieren und aliquote Teile des durchgemischten Filtrats verwenden.

500 ccm Harn versetzt man mit 70 ccm der verdünnten Eiweißlösung, säuert mit Essigsäure an und erhitzt 1/2 Stunde lang im kochenden Wasserbade. Alsdann wird durch mehrere Filter filtriert, die getrockneten Filter werden verascht. Die noch koblige Asche wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst; man filtriert und schmilzt den unlöslichen Anteil nach dem Veraschen nochmals mit Kaliumbisulfat. Die vereinigten Lösungen werden mit Zink reduziert und mit KMnO₄-Lösung titriert.

Der Eisengehalt der angewandten 70 ccm Eiweißlösung muß in Abzug gebracht werden. -br-

Schuhmacher und Jung. Eine klinische Methode zur Quecksilberbestimmung im Harn. (Z. anal. Chem. 41, 461.)

Die Verf. haben ihre früher (diese Zeitschrift 1900, 198) angegebene Methode vereinfacht. Die 1000 ccm Harn werden unter Zusatz von 15 g Kaliumchlorat und 100 ccm konz. Salzsäure sofort zum Kochen erhitzt; man kühlt auf 40—50° C. ab und versetzt mit 50—100 ccm der klaren Zinnchlorürösung. Man überzeugt sich von dem Überschuß an letzterer durch die bekannte Prüfung einer kleinen Probe mit Sublimatlösung und filtriert nach 5 Minuten unter Absaugen durch ein Asbestfilter. Nach kurzem Auswaschen bringt man den gesamten Inhalt des Trichters in einen Kolben von ca. 1/4 Liter Inhalt, fügt etwas Kalilauge hinzu, läßt diese einige Minuten einwirken, fügt einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu, macht mit Salzsäure sauer und erhitzt auf dem Drahtnetze bis zum Weggeben des Chlors (ein Rückflußkübler ist dabei unnötig). Man filtriert wiederum, reduziert das noch warme Filtrat mit 10—20 ccm der Zinnchlorürösung und verfährt im übrigen nach den in der ersten Publikation gemachten Angaben.

Die Methode liefert bei dieser Art der Ausführung auf 1—3 Zehntelmilligramm Quecksilber genaue Resultate.

Außerdem geben die Verf. eine kritische Bemerkung der bisherigen für die Bestimmung des Quecksilbers im Harn empfohlenen Methoden. —
-br-

W. Herbig. Über die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Öle und über Fehlerquellen bei der üblichen Glycerinbestimmung. (Chem. Revue 9, 275; 10, 6.)

Die sonst vorgeschriebene Zersetzung von Türkischrotöl durch konzentrierte Salzsäure unter erhöhtem Druck läßt sich auch durch Kochen des Öls mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure am Rückflußkübler ersetzen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Verbindung zwischen Kochgefäß und Kugelrohr nicht mit Hilfe von Kautschuk oder Kork hergestellt werden darf, da die Säuredämpfe aus diesem organischen Stoffe aufnehmen, die sich dann in der sauren Flüssigkeit wiederfinden und auf alkalische Permanganatlösung einwirken. Es erscheint dann der Glyceringehalt höher, als der freigemachten Fettsäure entsprechen würde. Am besten setzt man das Kühlrohr mit Glasschliff in den Hals des Kochgefäßes ein. — Am Olivenöl wurde weiter die direkt verseifende Wirkung der verdünnten Salzsäure bei längerem Kochen nachgewiesen; die hierbei abgespaltene Glycerinmenge war aber viel geringer als bei Verwendung von Türkischrotöl. — Bei der Glycerinbestimmung in Seifen und Ölen sind die wasserlöslichen Fettsäuren, die mit dem Glycerin in Lösung gehen, zu berücksichtigen, da sie durch $KMnO_4$ ebenfalls oxydiert werden können; es läßt sich z. B. aus Lösungen von Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- oder Capronsäure, die vorschriftsmäßig mit Chamäleonlösung gekocht worden waren, oxalsaurer Kalk fallen. Man sollte daher die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur ausführen, bei der keine Oxalsäure aus Fettsäure entsteht, Glycerin aber oxydiert wird. Ähnlich wie Glycerin verhalten sich übrigens auch Äther und wahrscheinlich die Paraffine.

Bo.

M. Dennstedt. Vereinfachte Elementaranalyse. (Z. anal. Chem. 41, 525.)

Der Verfasser hat im Jahre 1897 (diese Zeitschrift 462) eine einfache Methode für die Elementar-

analyse angegeben, welche die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogenen, Schwefel und Asche selbst in stickstoffhaltigen Substanzen gestattet. Nachdem diese Methode im Laufe der Jahre weitere Verbesserung und Vereinfachung erfahren hat, gibt Dennstedt in obiger Abhandlung eine einfache und kurze Anleitung, nach der jeder ohne Schwierigkeit zu arbeiten im stande ist. —
-br-

F. Bordas und S. de Raczkowski. Zur Bestimmung des Lecithins in der Milch. (Compt. rend. 134, 1592.)

100 ccm Milch läßt man unter Umrühren in ein Gemenge von 100 ccm 95-proz. Alkohol, 100 ccm Wasser und 10 Tropfen Essigsäure einfließen. Der Niederschlag wird abfiltriert und auf das Filter gebracht. Nach gutem Abtropfen verschließt man die Trichterröhre mittels eines Stückchens Gummischlauch und Klemme. Man gießt nun 50 ccm heißen absoluten Alkohol auf das Filter, bringt den Niederschlag durch Verrühren mit dem Alkohol in innigen Kontakt und läßt dann nach einiger Zeit den alkoholischen Auszug in eine Porzellanschale abfließen. Diese Operation wiederholt man noch zweimal mit je 50 ccm heißem Alkohol. Die drei alkoholischen Filtrate werden zur Trockne verdampft; den Trockenrückstand nimmt man mit einer geringen Menge einer Alkoholäthermischung (1 : 1) auf, filtriert und verdampft das Filtrat wiederum zur Trockene. Der Rückstand wird mit Kalilauge resp. Barytwasser verseift; man zerlegt die Seifenlösung mit sehr verdünnter Salpetersäure und filtriert die abgeschiedenen Fettsäuren ab. Das Filtrat, das die Glycerinphosphorsäure enthält, wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Den Trockenrückstand übergießt man mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure und führt alsdann die Bestimmung des Phosphors nach den Angaben von Marie (diese Zeitschrift 1900, 301) aus. Durch Multiplikation der gewogenen $Mg_2P_2O_7$ mit 1,5495 ergibt sich der Gehalt an Glycerinphosphorsäure in 100 ccm der angewandten Milch. Die übliche Umrechnung des $Mg_2P_2O_7$ auf Lecithin halten die Verfasser für untreulich, da die Lecithine in ihrer Zusammensetzung sehr schwanken. So entspricht z. B. 1 Teil $Mg_2P_2O_7$ 7,12 Teilen des Lecithins der Oleomargarinsäure, jedoch nur 5,48 Teilen desjenigen der Oleobuttersäure. —
-br-

Patentbericht

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure bez. Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. (No. 138 695. Vom 15. September 1900 ab. Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilh. Grillo in Oberhausen (Rhld.) und Dr. Max Schroeder in Düsseldorf.)

Um die durch zu starken Wärmeverlust an den Wänden der Kesselapparate hervorgerufenen Übelstände zu beseitigen und eine annähernd voll-

kommen und gleichmäßige Umsetzung der Gase in den Kesselapparaten zu erzielen, werden diese Apparate gemäß vorliegender Erfindung dahin verbessert, daß in ihrem Innern die Strömungsrichtung der Gase selbsttätig eine wiederholte zwangsweise Änderung derartig erfährt, daß das gleichmäßige Emporströmen derselben Gasteile an den Kesselwänden verhindert wird. Die zwangsweise Ableitung der Gase von den Wänden wird bei kleineren Kesselapparaten (Fig. 1) dadurch erreicht, daß ein oder mehrere Zwischenböden a in angemessenen Abständen angeordnet werden, die mit einem oder wenigen Löchern b versehen sind,