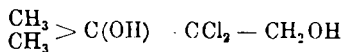
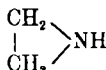


Der letzte Körper — Chloracetylcarbinol — ist krystallinisch (Schmp. 74°); mit Dimethylallen konnte nur der Essigester (Schmp. 47,5°) des entsprechenden Ketoalkohols isoliert werden. Außerdem wurde aus Allen symmetrisches Dichloraceton (Schmp. 42,5°) und aus Dimethylallen das Dichlorglycol

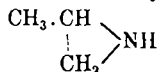


(Schmp. 152°) in kleineren Ausbeuten erhalten. — Über eine neue Form des registrierenden thermoelektrischen Pyrometers sprach N. Kurnakoff.

Über die Struktur von Allylamin und Isoallylamin spricht A. Ginsberg. Gabriel und Girsch (B. B. 29, 2747) geben dem Isoallylamin die Formel  $\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH.NH}_2$ . Da aber Marckwald zeigte, daß dem Vinylamin die Formel



zukommt, wird auch für Isoallylamin die Formel



wahrscheinlich. Diese letztere wird vom Verf. auch experimentell bestätigt, indem er das Amin in das Benzolsulfamid verwandelt und die Wirkung von Permanganat auf diesen Körper studiert hat: Permanganat wird weder in wässriger, noch in Äthylacetatlösung durch das Amid entfärbt, — also enthält Isoallylamin keine Äthylenbindung. Auch Allylamin wurde auf das Benzolsulfamid verarbeitet; das Studium der Produkte, die bei der Oxydation dieses Amides mit Permanganat erhalten werden, zeigte, daß dem Allylamin die Formel  $\text{CH}=\text{CH.CH}_2\text{NH}_2$  zuzuschreiben ist.

G. Kalikinsky hat die Wärmekapazität der wässrigen Lösungen studiert. — Von A. Panormoff ist eine Mitteilung über die Bestimmung der spezifischen Drehung nach Kannonikoff eingelaufen. Der Verf. hat auch die spezifische Drehung einiger Albumine und deren Derivate bestimmt. Weiter bespricht der Verf. die Methoden zur Abscheidung von Albuminen aus den Vogeleiern. — W. Plotnikoff untersuchte die Leitfähigkeit von Lösungen in Brom und organischen Bromiden. — N. Zelinsky und S. Dworzaretschik haben aus Dimethyl(2,6)-cyclohexanon(1) durch Einwirken mit Magnesiumjodmethyl Trimethyl(1,2,6)cyclohexanol und durch Reduktion desselben das Trimethyl-(1,2,3)hexamethylen (Siedepunkt 140—142°), welches mit Brom das Tribromtrimethyl(1,2,3)-

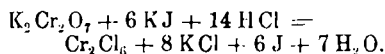
benzol liefert, dargestellt. — N. Zelinsky und S. Ruknischko berichten über die Darstellung und Eigenschaften von Trimethyl-1,2,4-Pentamethylen (Siedepunkt 112,5—113°;  $d_4^{20} = 0,7565$ ). — In L. Koboseffs Namen wird über eine Reihe von krystallinischen Verbindungen einiger Salze von Trichlor- und Tribromessigsäure mit Aldehyden und Ketonen berichtet. — Von J. Ossipoff, C. Popoff, Fedoroff, Timofejeff und Agafonoff sind „Materialien zum Studium der Lösungen“ eingesandt. — Ossipoff und Popoff studierten die Verteilung von Wasserstoffsuperoxyd zwischen Wasser und Äther, Fedoroff die Verteilung von Oxalsäure zwischen denselben Lösungsmitteln, Timofejeff bestimmte die isotonischen Koeffizienten von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{CO(NH}_2)_2$ , sowie das Molekulargewicht von Schwefel in Chloroform ( $\text{S}_6$ ), Schwefelkohlenstoff ( $\text{S}_8$ ) und Benzol ( $\text{S}_5$ — $\text{S}_{10}$ ). Popoff untersuchte die Benzollösungen verschiedener Modifikationen des Schwefels, Agafonoff bestimmte die Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen von  $\text{VOCl}_3$ . — J. Ossipoff, S. Korschun und Trefiliejff haben eine Mitteilung über einige Synthesen in der Pyrrolreihe eingesandt. In K. Charitschkoffs Namen wird über kohlenartige Substanzen, die man im Kaukasus neben Naphta findet, berichtet. Der Verf. nimmt an, daß diese viel Asche und Schwefel enthaltende Kohle aus Naphta durch Einwirkung von Schwefel und Erwärmung entstanden ist. — M. Tschwinsky bespricht die Benzidinumlagerung; nach Verf. wird Hydrazobenzol durch Säuren in zwei Reste —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$  mit freien Bindungen (in o- oder p-Stellung zu  $\text{NH}_2$ ) — gespalten, die sich nachher wieder zu einem Molekül vereinigen. Azobenzol reagiert in der Kälte leicht mit Chlor- bez. Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Benzidin, o- und p-, sowie 2,4-Dichlor- bez. -bromanilin. — Derselbe Forscher hat nachgewiesen, daß das Hofmannsche Diäthylbenzidin aus 15 Proz. Tetraäthylbenzidin und 85 Proz. symm. Diäthylbenzidin besteht. — In D. Dobrosserdoffs Namen wird über die Bestimmung von Chlor nach Volhard in Gegenwart von Kobalt oder Nickel berichtet. Die intensive Farbe der Nickel- und Kobaltlösungen erlaubt nicht, das Ende der Reaktion in der üblichen Weise mit Kaliumrhodanat festzustellen. Der Verf. empfiehlt, die Farbe des einen Metalls durch den Zusatz der nötigen Menge des anderen zu neutralisieren, da ja, wie bekannt, die Nickel- und Kobaltsalze komplementär gefärbt sind. Sk.

## Referate.

### Analytische Chemie.

**C. Kippenberger.** Zur quantitativen Bestimmung von Jodiden in Gemischen mit andern Salzen. (Z. anal. Chem. 42, 163.)

Der Verfasser bedient sich für die Bestimmung von Jodiden der bekannten Reaktion zwischen diesen und Chromsäure resp. Kaliumbichromat



Auf dieser Reaktion beruht bekanntlich auch eine Bestimmungsmethode der Chromsäure (vgl. diese Zeitschrift 1900, 1147).

Die Lösung der Jodide, welche außerdem Chloride, Nitrate, Sulfate etc. enthalten kann, wird salzsauer gemacht; man fügt überschüssige Kalium-

bichromatlösung hinzu und extrahiert das ausgeschiedene Jod mit Chloroform. In dem von der wässerigen Lösung abgetrennten Chloroform wird dann wie üblich das Jod mit Thiosulfatlösung titriert.

Der Verfasser wandte diese Bestimmung bei seinen Untersuchungen der Alkaloide an.

Enthält die zu untersuchende Lösung freies Jod, so wird zunächst dieses mit Thiosulfatlösung titriert und so gleichfalls in Jodwasserstoffsäure resp. Jodid übergeführt. Vorhandene organische Basen, wie Pflanzenalkaloide, werden dadurch entfernt, daß man sie in Form unlöslicher Salze ausfällt. Oder man extrahiert die alkalisch gemachte Lösung mit Chloroform; das Jodid bleibt vollständig in der wässerigen Schicht zurück, da es in Chloroform fast unlöslich ist. Andererseits nehmen nach W. Herz 100 ccm Chloroform bei 22° nur 0,15 ccm reines Wasser auf.

Die Methode ist aber nicht anwendbar bei Gegenwart von Bromiden. Entgegen früheren Angaben werden durch Chromsäure auch geringe Mengen Brom frei gemacht.

-br-

**Wilhelm Blitz. Beitrag zur quantitativen Trennung von Sulfid und Haloid. (Z. anal. Chem. 42, 159.)**

Die Trennung basiert auf der bekannten Löslichkeit des Chlorsilbers in konzentrierter Natriumthiosulfatlösung.

Die Lösung, welche Schwefelalkali neben Haloidalkali enthält, wird mit überschüssigem Silbernitrat gefällt.

Man macht mit Salpetersäure schwach sauer und filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages. Um das trübe Durchlaufen des Schwefelsilbers zu verhindern, wäscht man mit kaltem schwach salpetersäurehaltigem Wasser aus.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Silbernitrats wird der aus Schwefelsilber und Haloidsilber bestehende Niederschlag mit einer kalten, schwach ammoniakalischen 50-proz. Lösung von Natriumthiosulfat in ein Becherglas gespült. Nach kurzer Einwirkung des Thiosulfats wird durch dasselbe Filter filtriert und zuerst mit kalter, dann mit heißer Thiosulfatlösung ausgewaschen.

Es empfiehlt sich, nicht direkt mit heißer Thiosulfatlösung zu arbeiten, da sich dann eventuell etwas Silbersulfat bilden könnte.

Im Filtrate wird nun das Silber wieder mit Schwefelammonium gefällt. Man filtriert und wäscht sowohl das aus dem Haloidsilber erhaltene Silbersulfid als das auf obigem Wege von Haloidsilber befreite Silbersulfid mit heißem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser gut aus.

Beide Silbersulfide werden dann durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Silber reduziert.

Die eine Silbermenge entspricht dem vorhandenen Schwefelalkali, die andere dem anwesenden Haloid.

-br-

**A. Gutbier und E. Rohn. Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Selen. (Zeitschr. anorgan. Chem. 34, 448.)**

Wird eine wässerige Lösung von Selendioxyd mit einer Lösung von unterphosphoriger Säure gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb, dann rot, schließlich schwarzrot und scheidet endlich

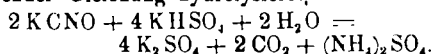
eine schwarzblau erscheinende Suspension von Selenkrystallen ab. Führt man mit dem Erhitzen weiter fort, so wirkt bei genügender Menge von unterphosphoriger Säure die letztere reduzierend auf das abgeschiedene Selen und verwandelt es in Selenwasserstoff. Diese Bildung von Selenwasserstoff findet aber nur in saurer Lösung statt, in alkalischer erreicht die Reduktion mit der Bildung von metallischem Selen ihr Ende.

Zur quantitativen Bestimmung des Selenes versetzt man deshalb die Selendioxydlösung mit so viel reinem Alkali, als erforderlich ist, um die Lösung auch nach Zusatz der unterphosphorigen Säure alkalisch zu erhalten, gibt die letztere hinzu und kocht so lange, bis der entstandene Niederschlag schwarz und die Flüssigkeit klar geworden ist. Das abgeschiedene Selen wird im Gooch-Tiegel abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. — Selensäure muß man, um sie in gleicher Weise zu bestimmen, erst durch Kochen mit Salzsäure in Selendioxyd verwandeln.

Kl.

**J. Milbauer. Bestimmung und Trennung der Cyanate, Cyanide, Rhodanide und Sulfide. (Z. anal. Chem. 42, 77.)**

Cyanate werden durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit saurem schwefelsauren Kalium vollständig nach folgender Gleichung hydrolysiert:



Man macht die Lösung alkalisch und bestimmt durch Destillation in vorgelegte  $\frac{1}{10}$  N.-Säure das gebildete Ammoniak. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Säure entspricht 8,118 mg KCNO.

Bei der Destillation von Lösungen der Cyanide mit saurem schwefelsauren Kali geht die Cyanwasserstoffsäure quantitativ mit den Wasserdämpfen über. Zur Absorption der Säure dient vorgelegte Kalilauge. Genaue Resultate werden bei folgender Arbeitsweise erhalten:

Ein Fraktionierkolben von ca.  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt ist mit einem senkrecht stehenden Kugelhühler verbunden. Das Ende des Kühlers taucht in ein mit Kalilauge gefülltes Becherglas. Der Hals des Fraktionierkolbens ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch welchen die Röhre eines Hahntrichters von ca. 100 ccm Inhalt geht. In den Fraktionierkolben bringt man die Lösung des  $\text{KHSO}_4$ . Man erhitzt zum Sieden und erhält darin, bis noch Luft aus der Lauge aufsteigt. Als dann läßt man aus dem Hahntrichter die Lösung des Cyankaliums tropfenweise zu der siedenden Flüssigkeit zufließen. Der Zufluß muß so reguliert werden, daß die Lauge im Kühler nicht zu hoch steigt und die Cyanwasserstoffsäure auch nicht durch die Flüssigkeit durchbraust. Nachdem die Cyankaliumlösung durch Nachspülen mit Wasser sorgfältig aus dem Scheidetrichter in den Kolben gebracht worden ist, wird noch ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde destilliert. Die vorgelegte Lauge wird mit Salpetersäure neutralisiert, und die Cyanwasserstoffsäure titriert man nach Liebig mit  $\frac{1}{10}$  N.-Silberlösung. Als Indikator eignet sich gut ein Zusatz einiger Tropfen Chlorkalium- oder Jodkaliumlösung (vgl. auch diese Zeitschrift 14, 275 u. 929).

Lösungen von Rhodaniden werden durch Kochen mit saurem schwefelsauren Kali nicht verändert.

Cyanate, Cyanide und Rhodanide lassen sich daher bei gleichzeitiger Anwesenheit bestimmen, indem man durch Kochen mit saurem schwefelsauren Kali die Cyanide eliminiert. Man macht alsdann den Destillationsrückstand alkalisch und bestimmt das gebildete Ammoniak. Dasselbe entspricht den vorhandenen, gleichzeitig hydrolysierten Cyanaten. In dem nunmehr restierenden Destillationsrückstand bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Rhodanide nach Volhard.

Gleichzeitig vorhandene Sulfide können durch Cadmiumsulfat gefällt werden. Letzteres Salz ist unter allen Bedingungen ohne Einwirkung auf die Lösungen der Cyanate, Cyanide oder Rhodanide.

Unter Verwendung der oben beschriebenen Destillationsvorrichtung läßt man aus dem Scheidetrichter das Gemenge der 4 Verbindungen in das kochende Gemisch von saurem Kaliumsulfat und Cadmiumsulfat einfließen. Das Sulfid wird sofort in Cadmiumsulfat übergeführt, und die Cyanwasserstoffsäure wird abdestilliert. Man filtriert den Destillationsrückstand und bestimmt aus dem abfiltrierten und gewogenen Cadmiumsulfid die vorhandenen Sulfide. Im Filtrate wird durch Destillation mit Alkali das Ammoniak und somit die Menge der Cyanate bestimmt. In dem verbleibenden Destillationsrückstand werden alsdann die Rhodanide titriert.

Zweckmäßig verwendet man für die Analyse höchstens 1 g Substanz.

Als Kontrolle der angegebenen Bestimmungen kann die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl dienen. Wie der Verf. gezeigt hat, wird der Stickstoff aller drei Cyanverbindungen quantitativ in Ammoniak übergeführt, wenn man den Aufschluß nach Kjeldahl unter Zusatz von Formaldehyd ausführt.

-br-

#### A. Vorweg. Die ammoniakalische Citratlösung bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode. (Z. anal. Chem. 42, 167.)

Der Verfasser konstatierte, daß bei Anwendung mehrere Monate alter Citratlösung die Bestimmungen der Phosphorsäure stets zu hoch — um ca. 1 Proz. — ausfielen. Die Untersuchung des Glührückstandes ergab, daß die Citratlösung eine große Menge anorganischer Bestandteile enthielt, dieselben bestanden zur Hauptsache aus Kieselsäure.

Hiernach scheint Citratlösung bei längerem Aufbewahren in Glasgefäßen diese stark anzugreifen. Einmal angegriffenes Glas scheint an Citratlösung schneller Kieselsäure abzugeben. Die Kieselsäure wird beim Zusatz der Magnesiamixtur teilweise mitgefällt und veranlaßt hierdurch die erhöhten Resultate an Phosphorsäure.

-br-

#### A. Holland. Ueber die Bestimmung und Trennung des Antimons auf elektrolytischem Wege. (Bull. Soc. chim. de Paris 29/30, 262.)

Die von Classen empfohlene Abscheidung des Antimons aus einer Lösung in konzentriertem

Natriumsulphydrat liefert nicht ganz einwandfreie Resultate. Die konzentrierte Sulphydratlösung löst geringe Mengen Kupfer, 3—4 mg pro 100 ccm; dasselbe wird dann zusammen mit dem Antimon abgeschieden. Ost und Klapproth (diese Zeitschrift 1900, 827) haben auf einen zweiten Übelstand hingewiesen, daß die während der Elektrolyse gebildeten Polysulfide nach der Kathode diffundieren und dabei gefälltes Antimon lösen können. Sie umgehen den Fehler durch Anwendung eines Diaphragmas.

Holland vermeidet beide Fehlerquellen, indem er die konzentrierte Antimonoxydlösung, 0,1 bis 0,15 g Antimon enthaltend, mit Alkalilauge schwach alkalisch macht, in 200 ccm Natriumsulphydratlösung löst und nach Zusatz von 40 ccm einer 20-proz. Cyankaliumlösung elektrolysiert.

Die Anwesenheit von Zinn bis zu 1 g, von Kupfer bis zu 0,05 g, von Arsen in Form von Arsensäure bis zu 0,1 g ist ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Antimonbestimmung.

Bei den Versuchen wurden die Gemenge von Antimon, Zinn und Kupfer mit Salpetersäure behandelt; man dampft zur Trockne, nimmt mit wenig Wasser auf, macht mit Natronlauge alkalisch und elektrolysiert nach dem Zufügen von 200 ccm Natriumsulphydrat und 40 ccm Cyankaliumlösung.

Zur Darstellung der Sulphydratlösung wird in 500 ccm Natronlauge von 1,3 spez. Gew. Schwefelwasserstoff in raschem Strome eingeleitet. Die Wärmeentwicklung verhindert das Ankrystallisieren von Schwefelnatrium. Nach erfolgter Sättigung fügt man weitere 500 ccm Natronlauge hinzu und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff genügend lange fort. Die Lösung wird dann während 20 Minuten im Kochen erhalten; man filtriert und verdünnt nach dem Erkalten das Filtrat mit Wasser bis zu einer Dichte von 1,22—1,225. Man erhält auf diese Weise ein von Polysulfiden freies Sulphydrat. Dasselbe wird vor Licht geschützt in verschlossenen Fläschchen aufbewahrt.

-br-

#### M. Wegner. Zur Analyse des Natriumnitrits. (Z. anal. Chem. 42, 159.)

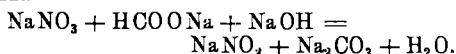
Nach den Erfahrungen des Verf. liefert bei der Analyse des Nitrits sowohl die Permanganatmethode als auch die Sulfanilsäuremethode (vgl. diese Zeitschrift 15, 169) gute und genaue Resultate. Von der angewandten Permanganatlösung entsprachen 1000 ccm = 10 g  $\text{NaNO}_2$ . Die Titerstellung auf reines Mohrsches Salz als auch auf reines Natriumnitrit ergab übereinstimmende Zahlen. Die bei der Einstellung auf Nitrit beobachteten Kautelen wurden auch bei der Analyse der Handelsnitrite angewandt. Bei der Diazotierung von Sulfanilsäure fand Wegner, daß die Temperatur ohne Einfluß auf das Resultat ist, dagegen erhält man nur mit frisch bereiteter Stärkelösung richtige Werte. Diese wurden zweifelhaft, sobald der Indikator einen Tag alt war.

Enthalten die Nitrite ameisensaure Salze, wie es bei den Zwischenprodukten der Fabrikation nach dem Goldschmidtschen Verfahren der Fall ist (siehe vorstehendes Referat), so läßt sich zur Bestimmung des Nitrits nur die Sulfanilsäuremethode verwenden.

Mit der Permanganatmethode werden zu hohe Resultate erhalten. -br-

**W. Wegner. Verwendbarkeit von Indikatoren bei der Bestimmung von Alkali bei Gegenwart von Nitrit und Formiat.** (Z. anal. Chem. 42, 153.)

Nach dem Verfahren von M. Goldschmidt wird Nitrit erhalten durch Reduktion von Salpeter mittels Natriumformiat bei Gegenwart von freiem Alkali



Bei der Untersuchung der Zwischenprodukte als auch des fertigen Nitrits auf freies und kohlen-saures Natron war deshalb auch auf die Anwesenheit der Formiate Rücksicht zu nehmen. — Nach den Untersuchungen des Verfassers verwendet man bei alkalimetrischen Bestimmungen bei Gegenwart von Formiaten und Oxalaten am besten Lackmus (Azolitmin) und alizarinsulfonsaures Natrium.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrit eignen sich am besten Gallein und alizarin-sulfonsaures Natrium; gut brauchbar sind aber auch Lackmus, Rosolsäure und Salicylat-indikator (cf. Zeitschr. für Nahrungs- und Genuß-mittel 1900, Seite 600). -br-

**A. Holland. Die Bestimmung und Trennung des Zinks auf elektrolytischem Wege.** (Bull. Soc. chim. de Paris 29/30, 266.)

Die Elektrolyse des Zinks in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Cyankalium gestattet unter Einhaltung bestimmter Bedingungen die Trennung von Aluminium und Eisen.

Die Lösung des Zinks und Aluminiums, im Maximum 1 g beider Metalle enthaltend, wird mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingedampft und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe fortgehen. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf, fügt 80 ccm Natronlauge von 15° Bé und 10 ccm einer 20-proz. Cyankaliumlösung hinzu, verdünnt bis 300 ccm und elektrolysiert.

Die Trennung des Zinks vom Aluminium ist vollständig.

Bei Gegenwart von Eisen, in Form des Oxydsalzes, (ca. 0,1 g) werden 15—80 ccm Natronlauge angewandt. Eine geringe Menge, 0,6 bis 2,1 mg Fe, wird von der Natronlauge gelöst; diese werden mit dem Zink gleichzeitig niedergeschlagen. Der entstehende Niederschlag von Eisen-oxyd ist nach der Elektrolyse noch zinkhaltig. Man filtriert daher denselben ab, löst ihn in möglichst wenig Schwefelsäure, man neutralisiert mit Natronlauge und vereinigt die Lösung mit dem Filtrate. Unter Anwendung derselben Kathode, auf welcher schon die Hauptmenge des Zinks abgeschieden ist, elektrolysiert man nochmals und scheidet so die letzten Anteile des Zinks noch vollständig ab.

Die Trennung des Zinks von Nickel ist auf diesem Wege nicht ausführbar.

Die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen bei Gegenwart von organischen Säuren und einem kleinen Überschuß an Essigsäure liefert nur bei reinen Zinklösungen gute Resultate.

In Anwesenheit von Eisen ist die Methode überhaupt nicht anwendbar; ist Aluminium zu-gegen, so ist die Trennung schwierig ausführ-bar. -br-

**K. Daniel und H. Leberle. Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot.** (Zeitschr. anorg. Chemie 34, 393).

Das von Rivot empfohlene Verfahren zur Be-stimmung von Eisen neben Zirkon beruht auf der Reduktion der zusammen gewogenen Oxide, wobei nur das Eisenoxyd zu Metall reduziert wird. Der ermittelte Gewichtsverlust wird auf Eisenoxyd um-gerechnet. Die Methode soll nach Rivots An-gaben, denen sich neuerdings Gutbier und Hüller anschlossen, sehr genaue Resultate ergeben. Verf. haben bei einer Nachprüfung der Methode diese Angaben nicht bestätigen können. Sie haben stets wesentliche Differenzen der gefundenen und der berechneten Resultate erhalten und erklären die-selben durch die Annahme, daß das Zirkondioxyd Teile des Eisenoxys umhüllt und so der Reduktion entzieht. Dafür scheint der Umstand zu sprechen, daß die Fehler bei relativ hohem Zirkongehalt sehr groß sind und sich mit fallender Zirkonmenge ver-ringern; immerhin liegen sie selbst bei einem Ver-hältnis von 50 Eisen zu 1 Zirkon noch oberhalb der analytischen Fehlergrenzen. Die Bestimmung wird übrigens auch dadurch erschwert, daß das reduzierte Gemisch pyrophorisch und hygroskopisch ist. KL.

**E. Knecht und E. Hilbert. Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.** (Berichte 36, 1549.)

In Ergänzung der früheren Mitteilung von E. Knecht über den gleichen Gegenstand (vgl. diese Zeitschr. 1903, 257) geben Verf. nähere Angaben über die Verwendung des Titantrichlorids zu maßanalytischen Zwecken. Als Maßflüssigkeit verwenden sie eine etwa einprozentige Lösung von Titantrichlorid, welche durch Verdünnen des käuflichen Produktes mit dem zwanzigfachen Volumen luftfreiem und mit Salzsäure gekochtem Wasser hergestellt wird. Ver-fährt man in dieser Weise, so erhält man eine Lösung, die sich monatelang klar und von kon-stantem Titer erhält, wenn sie durch Verbindung mit einem Wasserstoffapparat vor der Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff geschützt wird. Die Titerstellung geschieht mit einer Eisenoxyd-salzlösung von bekanntem Gehalt, welche zur Titan-lösung so lange zugegeben wird, bis die Mischung mit Rhodankalium Rotfärbung gibt. (Die Titrierung mit Eisenoxysalz in dieser Form eignet sich auch zur Bestimmung von Titansäure, welche zu diesem Zweck zunächst mit Zink reduziert wird). Bei der Titrierung von Eisen mit Titantrichlorid läßt man das letztere zu der das Eisen in Form von Oxyd-salz enthaltenden Lösung zufließen, bis eine heraus-genommene Probe nicht mehr mit Rhodankalium reagiert. Ist Eisenoxydul neben Oxyd vorhanden, so titriert man zunächst das erstere mit Perman-ganat und Schwefelsäure und bestimmt dann das Gesamteisen mit Titantrichlorid. Die Methode kann auch zu solchen indirekten Bestimmungen dienen, bei denen die Analysesubstanz durch die äquivalente Menge Eisenoxydulsalz bestimmt wird, welche sie

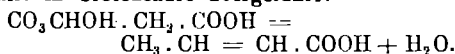
in Oxydsalz verwandelt, wie bei der Salpeterbestimmung nach Pelouze und der Bestimmung der Chlorsäure.

Zur Titration von Azoverbindungen versetzt man die siedend heiße, stark salzsaure Lösung derselben unter Durchleiten von Kohlensäure so lange mit der Titanlösung, bis die Farbe eben verschwunden ist, oder man gibt, wenn der Azofarbstoff in der Säure nicht genügend löslich ist, zunächst einen Überschuß von Titanlösung hinzu und titriert den letzteren nach dem Abkühlen mit Eisenoxysalz zurück.

Nitrokörper, bei denen das Verschwinden der Farbe in keinem Fall als Endreaktion benutzt werden kann, werden stets nach der zuletzt angegebenen indirekten Methode bestimmt. *Kl.*

#### E. Darmstädter. Die quantitative Bestimmung der $\beta$ -Oxybuttersäure im Harn. (Zeitschr. physiolog. Chem. 37, 355).

Nach den Untersuchungen des Verfassers wird  $\beta$ -Oxybuttersäure durch 50-proz. Schwefelsäure quantitativ in Crotonsäure übergeführt:



Mit einer minderprozentigen Schwefelsäure findet die Wasserabspaltung nicht statt; mit höherprozentiger Schwefelsäure tritt dagegen eine Zersetzung der gebildeten Crotonsäure ein.

D. empfiehlt deshalb folgende Arbeitsweise: 100 ccm Harn werden mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingedampft. Den Rückstand spült man mit 150—200 ccm einer 50—55-prozentigen Schwefelsäure in einen Kolben von ca. 1 Liter Inhalt. Man destilliert nun unter Ersatz des überdestillierenden Wassers, welches man durch einen Tropftrichter so zulaufen läßt, daß die Kon-

zentration der Schwefelsäure ziemlich konstant bleibt. In 2—2½ Stunden hat man 300—350 ccm Destillat erhalten und alle Crotonsäure ist überdestilliert.

Das Destillat wird 2—3 mal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand einige Minuten zur Vertreibung etwa vorhandener Fettsäuren auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man in ca. 50 ccm Wasser, filtriert von den unlöslichen Substanzen, Kresol etc. ab und wäscht mit wenig Wasser nach.

Als dann titriert man die Crotonsäure mit 1/10 N.-Lauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. 100 ccm 1/10 N.-Lauge entsprechen 0,86 g Crotonsäure = 0,86  $\times$  1,21  $\beta$ -Oxybuttersäure.

Die Anwesenheit von beträchtlichen Mengen Traubenzucker (10 g) hat keinen Einfluß auf die Genauigkeit. *-br-*

#### C. Kippenberger. Zur maßanalytischen Bestimmung der Alkaloide. (Z. anal. Chem. 42, 101.)

Nach Gordin (Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2871) sollen saure Lösungen von Alkaloiden mit Jod-Jodkaliumlösung oder Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung Niederschläge von konstanter Zusammensetzung liefern. Gordin gründete darauf ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Alkaloide.

Wie schon durch frühere Arbeiten zeigt Kippenberger durch Versuche an Strychninlösungen, daß diese Annahme nicht richtig ist. Je nach dem Jodkaliumgehalt der angewandten Lösung und dem Säuregehalt der Alkaloidlösungen werden sehr veränderliche analytische Zahlen erhalten. *-br-*

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Darstellung von porösem Baryumoxyd.** (No. 142 051; Zusatz zu Patent 125 936<sup>1)</sup> vom 16. Dezember 1898. Charles Schenk Bradley in Avon und Charles Borrows Jacobs in East-Orange, V. St. A.)

In der Hauptpatentschrift 125 936 ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe beschrieben. Im Gegensatz zu der dort angegebenen Herstellung von Kohlenwasserstoffen wird in der vorliegenden Ausführungsform des Verfahrens die Darstellung von porösem Baryumoxyd bezweckt, indem bei der Verwendung einer Reaktionsmischung von Baryumcarbid und Baryumhydroxyd neben Kohlenwasserstoffen ein technisch wichtiges poröses Baryumoxyd entsteht. Man erhitzt in einem geeigneten Ofen Baryumcarbid mit Baryumhydroxyd in molekularem Verhältnis bis auf eine genügend hohe Schmelztemperatur. Sind dann alle Kohlenwasserstoffe entfernt, so bleibt als Rückstand ein

besonderes poröses Baryumoxyd, welches sich in hervorragender Weise zur Darstellung von Baryum-superoxyd eignet.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von porösem Baryumoxyd, gekennzeichnet durch die besondere Verwendung einer Mischung von Baryumcarbid und Baryumhydroxyd in dem durch Patent 125 936 geschützten Verfahren.

**Herstellung von Magnesiumcarbonat.** (No. 142 558. Vom 13. Juli 1901 ab. William Marsh in Manchester.)

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Magnesiumcarbonat mittels des sogen. Pattinsonprozesses, bei welchem eine wäßrige Emulsion gebrannten Dolomits oder Magnesits unter Druck der Wirkung von Kohlensäure unterworfen wird. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die Ausbeute an Magnesiumcarbonat durch Hinzugabe eines Mittels, welches die Kohlensäure in der behandelten Masse zurückhält, beträchtlich erhöht werden kann. Am besten eignet sich zu dem genannten Zwecke gepulverte tierische oder pflanzliche Kohle. Es kann jedoch auch Paraffin oder ein ähnliches kohlenwasserstoffhaltiges Öl mit gutem Erfolge gebraucht werden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 1319.