

## Referate.

### Analytische Chemie.

**S. P. L. Sörensen.** Ueber die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Maßanalyse. (Z. f. anal. Chemie 42, 333.)

Der Verf. hat über die Anwendbarkeit des normalen Natriumoxalats für die Titerstellung in der Acidimetrie sehr exakte Versuche angestellt.

Das Glühen des Oxalats zu Hydroxyd und Carbonat geht leicht und sicher vor sich; Verluste durch Verflüchtigung oder Verstäubung sind nicht zu befürchten. Dagegen ist darauf zu achten, daß alle entstandene Kohle vollständig verbrennt, weil unverbrannte Kohle leicht Alkali zurückhält und dieses der Einwirkung der Säure bei der Titration entzogen wird.

Von vorkommenden Verunreinigungen in Präparaten verschiedener Herkunft ist das Wasser leicht durch Erhitzen auf 240—250° zu entfernen. Natriumcarbonat kam nur in geringen Mengen vor; Chloride und Sulfate wurden in den Versuchspräparaten nicht gefunden. Auf organische Verunreinigungen wurde durch Erhitzen mit Schwefelsäure geprüft; letztere muß möglichst farblos bleiben.

Der Verf. teilt vergleichende Untersuchungen von Präparaten verschiedener Herkunft mit und gibt eine Methode zur Darstellung von ganz reinem Natriumoxalat an.

Verf. glaubt auf Grund seiner Untersuchungen sagen zu dürfen, „daß Natriumoxalat, wenn es sorgfältig hergestellt und bei 280° getrocknet ist, zur Titerstellung von Säuren benutzt werden kann ohne merklichen Fehler, selbst in Fällen, bei denen es sich um ganz genaue Analysen handelt.“ -br-

**S. P. L. Sörensen.** Ueber die Prüfung und die Anwendung des normalen Natriumoxalats in der Titrieranalyse. (Z. f. analyt. Chemie 42, 512.)

Das vom Verfasser zur Titerstellung empfohlene normale Natriumoxalat wird von Kahlbaum als „Oxalsaures Natrium, mit Alkohol gefällt, bei 240° getr. (Titereinstellung nach Sörensen)“ in den Handel gebracht.

Das Salz muß auf einen Gehalt an Wasser, Natriumcarbonat bzw. saures Natriumoxalat, anorganische und organische Verunreinigungen geprüft werden, wofür Verf. Vorschriften gibt. Das von Kahlbaum gelieferte Präparat entspricht den gestellten Anforderungen.

Zur Einstellung einer Säure muß deren Gehalt annähernd bekannt sein. Man wiegt dann eine bestimmte Menge Oxalat in einem Platintiegel ab und erhitzt letzteren mit aufgelegtem Deckel zur Zersetzung des Salzes entweder über einer kleinen Leuchtgasflamme oder besser über einer Berzelius-Spiritus-Lampe, bis alle Kohle verbrannt ist. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Tiegelinhalt mit Wasser, bringt Tiegel samt Inhalt in ein Becherglas und fügt von der zu stellenden Säure hinzu, so daß letztere in geringem Überschuß vorhanden ist. Man versetzt mit Phenolphthalein, vertreibt durch Kochen die Kohlensäure und titriert den

Säureüberschuß mit einer auf die Säure gestellten Lauge zurück.  
— br —

**W. M. Gardner, B. North und A. R. Naylor.** Kaliumpermanganat als Titersubstanz und der Gebrauch desselben zur maßanalytischen Bestimmung des Eisens. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 731.)

Reines, direkt als Titersubstanz brauchbares Kaliumpermanganat erhält man durch zweimaliges Umkristallisieren von Kaliumpermanganat aus heißem destillierten Wasser, filtrieren über ausgeglühten Asbest, Verwerfen der jedesmal resultierenden Mutterlauge und Trocknen der Krystalle im Dampftrockenschrank. Das so erhaltene Salz und die damit hergestellten Lösungen sollen haltbarer sein als die sonst bei der maßanalytischen Eisenbestimmung gebräuchlichen Titersubstanzen. -br-

**A. Skrabal.** Kritische Studien zur Methode der titrimetrischen Eisenbestimmung mittels Permanganats. (Z. f. anal. Chemie 42, 359.)

Der Verfasser hat den Vorgang der Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz durch Permanganat und die begleitenden Nebenerscheinungen einem kritischen Studium unterzogen und versucht, die komplizierten Vorgänge theoretisch zu erklären. Besonders die „Primär- oder Superoxydtheorie“ Manchots, nach welcher bei allen Oxydationsprozessen ein „Primäroxyd“ entsteht, welches den allgemeinen Charakter eines Peroxyds besitzt, läßt den Verfasser einfache Erklärungen für die verschiedenen Vorgänge finden. Das Eisenprimäroxyd wirkt oxydierend auf die vorhandenen „Acceptoren“, Salzsäure, Zink, Quecksilberchlorid etc., auf welche unter gleichen Bedingungen Permanganat ohne Einwirkung ist.

Aus den angestellten Versuchen geht hervor, daß man den durch die Anwesenheit der „Acceptoren“ bedingten Mehrverbrauch an Permanganat herabmindern kann dadurch, daß man in schwach saurer oder alkalischer Lösung titriert, daß man Salze anwendet, „welche die Konzentration der Chlorionen sowie diejenige der Kationen des Eisen-primäroxydsalzes herabdrücken (Sulfate)“, und daß man in Gegenwart von Manganosulfat titriert. Salzsäure und die Gegenwart aller anderen Substanzen, welche als Acceptoren wirken können, sind möglichst zu vermeiden; bei der Titration in schwefelsaurer Lösung ist für einen großen Überschuß an Schwefelsäure zu sorgen.

Als Reduktionsmittel für Ferrisalze wird das Zink empfohlen; es ist notwendig, dasselbe durch einen blinden Versuch auf einen etwaigen Gehalt an durch Permanganat oxydierbaren Stoffen zu prüfen; zur Reduktion von 1 g Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup> sind ca. 100 g Zink erforderlich. Nach der Reduktion muß man von angelöstem Zink abfiltrieren, da dieses als Acceptor wirkt. Eine Wiederoxydation des Eisenoxyduls ist bei der Filtration nicht zu befürchten. Ein vorzügliches Reduktionsmittel bei Gegenwart von Salzsäure ist Stannochlorid in der Anwendungsweise von Zimmermann-Reinhardt. Hierbei ist ein Überschuß an Stannochlorid zu ver-

meiden, da das durch Zusatz von Quecksilberchlorid entstehende Calomel wiederum als Acceptor wirkt.

Als Urtitersubstanz wird reines Eisen empfohlen, erhalten durch elektrolytische Fällung aus neutraler oder schwach saurer Ferrosalzlösung bei geringer Stromdichte. Das nach Classens Vorschrift gefallene Eisen ist nach Angaben des Verfassers häufig stark verunreinigt. Statt reinen Eisens kann man auch einen Eisendraht von bekannter Zusammensetzung anwenden, doch muß man zur Zerstörung der bei der Auflösung des Eisens entstehenden acceptorisch wirkenden Substanzen das gebildete Ferrosalz oxydieren und dann die Reduktion und Titration nach der Methode von Reinhardt-Zimmermann vornehmen. Titerstellung und Analyse müssen unter möglichst gleichen Bedingungen erfolgen. -br-

#### A. Classen. Zur Titerstellung des Kallumpermanganats. (Z. f. anal. Chemie 42, 516.)

In Bezug auf die Äußerungen Skrabals (vergl. vorstehendes Referat) weist Verf. auf die Untersuchungen Verwers (Chem.-Zeitung 25, 792) hin, welcher festgestellt hat, daß man sehr wohl bei hohen Spannungen (7—8 Volt) durchaus kohlenstofffreies Eisen erhalten kann, wenn nur die Reduktion rechtzeitig unterbrochen wird. Kohlenstoffhaltiges Eisen entsteht erst dann, wenn die Elektrolyse noch nach erfolgter Ausscheidung des Eisens ortgesetzt wird. -br-

#### H. Raab und L. Wessely. Zur Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan. (Z. f. anal. Chemie 42, 433.)

Schwefelmangan kann man je nach den Fallungsbedingungen als fleischrotes, etwas voluminöses, hydratisches oder als grünes, dichtes, wasserfreies Sulfür erhalten. Beiden Fällungsarten haften aber Überstände an; ersteres filtriert nicht gut und fällt häufig nicht vollständig aus, letzteres haftet hartnäckig am Filter.

Die Verfasser haben nun gefunden, daß das grüne Schwefelmangan leicht vom Filter getrennt werden kann, wenn man das Filter nach vollendetem Auswaschen mit verdünntem Schwefelammonium einmal mit Alkohol füllt. Nach zweistündigem Trocknen läßt sich der Niederschlag dann fast vollständig in großen Schuppen vom Filter trennen. -br-

#### A. Mittasch. Ueber die Genauigkeit der Acetatmethode bei der Trennung von Eisen und Mangan. (Z. f. anal. Chemie 42, 492.)

Die bekannte Methode zur Trennung von Eisen und Mangan, beruhend auf der Tatsache, daß Ferriacetat in wäßriger Lösung mit steigender Temperatur eine zunehmende Hydrolyse erleidet, die schon unterhalb des Siedepunktes des Wassers vollständig wird und zur Ausfällung des in verdünnten Säuren praktisch unlöslichen, basischen Ferriacetates führt, während bei Manganosalz in schwach saurer Lösung eine solche Fällung nicht eintritt, ist vom Verf. erneut geprüft worden.

Gestützt auf die Ionentheorie und zahlreiche Versuche hat Verf. die geeigneten Fällungsbedingungen ermittelt und zugleich die verschie-

densten Widersprüche, in den zahlreichen, zu diesem Thema bereits vorliegenden Untersuchungen aufzuklären versucht.

In schwach essigsaurer Lösung können Eisen und Mangan durch einmalige Fällung quantitativ getrennt werden; zu beachten ist dabei folgendes: Der Zusatz der Essigsäure erfolgt am besten nach der Neutralisation mit Ammoniumcarbonat, die Hinzufügung des Acetats am besten in der Siedehitze. Ein durch Zusatz von zu viel Essigsäure entstandener Fehler kann durch einen entsprechend größeren Zusatz von Acetat — sodaß Säure und Acetat etwa im molekularen Verhältnisse stehen — ausgeglichen werden. Die Trennung gestaltet sich daher am besten bei Anwendung des Ammoniumacetats des Handels, welches das saure Ammoniumacetat  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  darstellt.

Um etwa 300 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von größeren oder kleineren Mangomengen zu trennen, verfährt man folgendermaßen: Man versetzt die saure Lösung, deren Volumen ca. 100 ccm beträgt, unter stetem Umrühren aus einer Bürette mit konz. Ammoniumcarbonatlösung (200 g in 1000 ccm), bis der Niederschlag langsamer zu verschwinden beginnt, dann mit verdünnter Carbonatlösung (10 g in 1000 ccm), bis ein geringer, in 1—2 Minuten nicht verschwindender Niederschlag entsteht. Dann fügt man 3—5 ccm Essigsäure (2-fach normal) hinzu, verdünnt nach erfolgter Auflösung des Niederschlags auf 400 ccm und erhitzt zum Sieden. Kurz vor dem Beginn des Siedens fügt man unter Umrühren 20 ccm Acetatlösung (60 g saures Ammoniumacetat in 1000 ccm) hinzu und erhitzt noch ca. 1 Minute. Dann beginnt man, ohne das vollständige Absitzen des Niederschlags abzuwarten, mit der Filtration.

In einer Anmerkung bemerkt der Verf. noch, daß das Glühen des Eisenniederschlags nicht im geschlossenen Hempelschen Gasofen, sondern über einem Bunsen- oder Intensivbrenner zu erfolgen hat, da im Hempelschen Ofen leicht weitgehende Reduktion eintritt. -br-

#### J. Petersen. Quantitative Bestimmung des Schwefels durch Wasserstoffsuperoxyd. (Z. f. anal. Chemie 42, 406.)

Verfasser benutzt die Tatsache, daß Sulfide und Thiosulfate durch Wasserstoffsuperoxyd zu Sulfaten oxydiert werden, zur Schwefelbestimmung im Schießpulver. Ca. 0,8 g der Pulverprobe werden mit 40 ccm 2-proz. Natronlauge 20 Minuten gekocht, wodurch der Schwefel als Sulfid und Thiosulfat gelöst wird. Dann oxydiert man mit 50 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyds, säuert mit Salzsäure an und filtriert. Nach dem Abdampfen und Vertreibung der Salpetersäure wird das Sulfat mit Chlorbaryum gefällt.

Auch für die Schwefelbestimmung in einer Reihe organischer Schwefelverbindungen läßt sich diese Oxydationsmethode gut anwenden. Man löst die Substanz in 100 ccm Wasser und 100 ccm 8-proz. Natronlauge und oxydiert mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung. Ist der zu oxydierende Körper in Wasser schwer löslich, so kann man ebensogut in alkoholischer Lösung oxydieren. Verf. wählt dann folgendes Mengenverhältnis der Reagenzien: 80 ccm 95-proz. Alkohol, 10 ccm 8-proz.

Natronlauge, 5 ccm Wasser und 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd; der Alkohol wird vor der Fällung mit Baryumchlorid durch Abdampfen entfernt.

Sulfopharnstoff, Schwefelkohlenstoff, Rhodankalium, Phenylsenföl u. a. wurden nach diesem Verfahren analysiert; dagegen konnte der Schwefel im Thiophen, Thiophenol und Äthylrhodanid nicht durch Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydiert werden. -br-

**W. J. Müller und K. Dürkes. Ueber die Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat.**

(Z. f. anal. Chemie 42, 477.)

Die Verfasser haben das von Müller angegebene Verfahren zur Titration der Schwefelsäure in ihren Salzen (Berl. Ber. 35, 1587 und diese Zeitschrift 15, 733) hinsichtlich seiner Anwendbarkeit unter möglichster Variation der Verhältnisse geprüft und auf verschiedene Fälle angewendet.

Am günstigsten arbeitet man unter Einhaltung folgender Reaktionsvolumina: man falle

1 - 0,4	g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	aus 500 ccm Gesamtvolume
0,5 - 0,075	-	250
0,1 - 0,05	-	100
0,05 - 0,01	-	50

Ein zu großer Überschuß an Benzidinchlorhydrat bedingt zu hohe Resultate, indem dieses durch das ausfallende Bezdinsulfat mitgerissen wird. Für die praktische Ausführung ergibt sich, daß man stets mit einem ungefähr gleichen Überschuß von 10—20 ccm einer Lösung, die 25 g Benzidinchlorhydrat und 30 ccm Salzsäure von 1,05 spez. Gewicht im Liter enthält, arbeiten muß.

Da infolge Auftretens von Adsorptionsscheinungen die Resultate durchschnittlich 1,1 Proz. zu hoch ausfallen, so ist es erforderlich, den Titer der Benzidinchlorhydratlösung relativ auf eine Sulfatlösung von bekanntem Gehalt zu stellen.

Die Verfasser geben dann noch Methoden an zur Titration der Schwefelsäure in Ammonsulfat, Kalialann, Zinksulfat, Ferroammonsulfat und Manganosulfat, wobei in einigen Fällen die Metalle vorher ausgefällt werden. -br-

**P. Liechti und E. Ritter. Ueber die Anwendbarkeit der Schlössingschen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen.** (Z. f. anal. Chemie 42, 205.)

Eine große Mehrheit der Autoren, welche die Schlössingsche Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs hinsichtlich ihrer Genauigkeit und ihres Anwendungsbereiches geprüft haben, kommen zu dem Schluß, daß diese Methode stets gute Resultate liefert und in manchen Fällen die einzige anwendbare ist. Da aber andererseits auch einige entgegengesetzt lautende Äußerungen vorliegen, wie z. B. von Pfeiffer und Thurmann (Zeitschr. anal. Chem. 35, 216), so unternahmen es die Verfasser, die Methode einer erneuten Prüfung, namentlich bei Gegenwart von verschiedenen organischen Substanzen, zu unterziehen.

Bezüglich der Ausführung der Arbeitsmethode wird darauf hingewiesen, daß es vorteilhaft ist, möglichst kleine Entwicklungsgefäße anzuwenden. Als Sperrflüssigkeit in der pneumatischen Wanne

dient besser Quecksilber als Natronlauge. Das aufgefangene Gas wird zunächst in einer Hempelschen Pipette durch wenig konz. luftfreie Natronlauge von Kohlensäure befreit und dann in die Meßbürette übergeführt. Um das Gas auf Reinheit zu prüfen, kann man es nach der Messung mit einer alkalischen Natriumsulfatlösung behandeln, wodurch es bis auf einen weniger als 0,1 ccm betragenden Rest absorbiert werden muß. Die Oxidation des Stickoxydes mit Sauerstoff zu Salpetersäure und die Titration der letzteren bietet vor der direkten Gasmessung keinen Vorteil.

Auf reine Nitratlösungen, selbst sehr verdünnte — bis 1 mg N in 10 ccm —, angewendet, gab die Methode ausgezeichnete Resultate; dabei störte die Anwesenheit von Ammonsalzen nicht. Ebenso wurden bei der Analyse von Erdextrakten gute Resultate erzielt. Gegenwart von Harnstoff wirkte auch nicht störend, sodaß auch in Menschen- und Kubharnen exakte Bestimmungen ausgeführt werden konnten; die Neigung dieser Substanzen, beim Kochen zu schäumen, ließ sich durch vorhergehende Fällung mit Bleiacetat beseitigen. Ebenso konnten in Gölle, Mistjauche und Stallmist Nitratstickstoffbestimmungen ausgeführt werden.

Nach diesem Ergebnis der Untersuchung kommen die Verfasser zu der Ansicht, daß die Schlössingsche Methode für den Zweck, für den sie geschaffen wurde, die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen, in vorzüglicher Weise brauchbar, genau und allgemeiner Anwendung fähig ist. Die von Pfeiffer und Thurmann erhobenen Einwände sind nicht berechtigt. -br-

**F. W. Richardson und Percy Hollings. Kolorimetrische Bestimmung von Nitrat und Nitrit im Wasser.** (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 616.)

Zu 35 ccm Wasser, welches sich in einem verschließbaren 100 ccm-Kölbchen befindet, werden 2 ccm einer 0,5-proz. Lösung von Sulfanilsäure und  $\frac{1}{2}$  ccm Schwefelsäure hinzugefügt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen fügt man 2 ccm einer 0,5-proz.  $\alpha$ -Naphthylaminlösung hinzu; nach wieder  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen setzt man 2 ccm Essigsäure zu und füllt mit Methylalkohol zu 100 ccm auf. Alsdann wird die Farbe der Flüssigkeit mit einer Vergleichslösung von bekanntem Gehalt verglichen. -br-

**H. Chr. Geelmuyden. Ueber die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers nebst Bemerkungen über kolorimetrische Methoden.** (Z. f. anal. Chemie 42, 276.)

Salpetrige Säure und Salpetersäure sind im Meerwasser enthalten, aber nur in so geringer Menge, daß man zu ihrer Bestimmung kolorimetrische Methoden anzuwenden gezwungen ist.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure empfiehlt Verf. die Anwendung des Grießschen Reagens — einer wäßrigen Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin, Essigsäure und Sulfanilsäure —. Da aber salpetrige Säure im Meerwasser schneller und intensiver auf das Grießsche Reagens einwirkt als in destilliertem Wasser, so ist es notwendig, bei kolorimetrischen Bestimmungen dieselbe Wasser-

probe, in welcher die salpetrige Säure bestimmt werden soll, auch als Vergleichslösigkeit anzuwenden. Von der zu untersuchenden Wasserprobe werden zu dem Zweck 2 gleiche Mengen A und B abgemessen und mit Essigsäure und Griesschem Reagens versetzt; zu B setzt man außerdem eine bekannte Menge salpetriger Säure und vergleicht im Wolffschen Kolorimeter. In A hat man dann eine unbekannte Menge  $N_2O_3 = x$ , in B die bekannte Menge  $N_2O_3 +$  der unbekannten Menge  $N_2O_3 = a + x$ , aus welchen Größen sich nach einer vom Verf. abgeleiteten Formel  $x$  ermitteln läßt.

Die Salpetersäure wurde mit Hilfe der Diphenylamin-Reaktion zu bestimmen versucht, doch sind die Versuche noch nicht zum Abschluß gelangt.

Ammoniakbestimmungen wurden ausgeführt durch Destillation des Meerwassers mit Natronlauge, im Destillate wurde das Ammoniak mit Neßlers Reagens kolorimetrisch bestimmt. In Übereinstimmung mit Natterer findet Verf. in 10 untersuchten Proben 0,028—0,19 mg Ammoniak in 1000 Teilen, doch hebt er selbst hervor, daß sowohl seine wie auch Natterers Versuche nicht einwandfrei seien, da durch die Destillation mit Natronlauge oder Magnesia möglicherweise eine Spaltung des Eiweißes mikroskopischer Organismen oder von niederen organischen Ammoniakderivaten, Bestandteilen des Harnes der Seetiere und dergleichen, unter Ammoniakbildung erfolgt sein kann.

— br —

**C. Kippenberger. Ein Beitrag zur gerichtlichen Chemie des Arsen. (Z. f. anal. Chemie 42, 509.)**

Verf. beschreibt einen außergewöhnlichen Arsenikvergiftungsfall. In einem Rotwein fanden sich in 100 ccm 0,9927  $Ars_2O_3$  (!). Die Untersuchung ergab, daß als Vergiftungsmaterial Scherbenkobalt in Anwendung gekommen war, der entweder bereits arsenige Säure enthielt oder der in Berührung mit der Luft und der Flüssigkeit eine teilweise Oxydation erfahren hatte. Der Genuß dieses Rotweines hatte aber bei den beteiligten Personen keine nachteiligen Folgen; es trat nur Erbrechen ein.

— br —

**F. W. Richardson, W. Mann und N. Hanson. Kolorimetrische Bestimmung des Chroms in Kleiderstoffen u. s. w. (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 22, 614.)**

Der zu prüfende Stoff wird verascht und die resultierende Asche wird mit einem Gemenge von chlorsaurem und kohlensaurem Kali aufgeschlossen. Die Schmelze laugt man mit wenig Wasser aus und bestimmt in der Lösung das Chrom kolorimetrisch, indem man entweder direkt die gelbe Farbe des entstandenen Chromates mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Chromat, der etwas Alkali oder Alkalicarbonat zugesetzt ist, vergleicht. Man kann aber auch die blaue Farbe der Jodstärke nach dem Umsetzen des Chromates mit Jodkalium, Schwefelsäure und Stärkelösung zur Vergleichung benutzen.

— br —

**L. W. Andrews. Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers und der Cyanwasserstoff-säure. (Amer. chem. Journ. 30, 187.)**

Cyanwasserstoff kann, als sehr schwache Säure, nicht mit Alkalien titriert werden. Fällt man aber das Cyanion der Cyanwasserstoffsäure durch überschüssiges Silbernitrat als Silbercyanid aus, so kann man die in äquivalenter Menge entstehende freie Salpetersäure unter Anwendung von Nitrophenol als Indikator mit Alkalien titrieren. Besser als Silbernitrat eignet sich noch Quecksilberchlorid für diesen Zweck.

Die Ausführung der Bestimmung der Blausäure gestaltet sich demnach wie folgt: Die Lösung der Cyanwasserstoffsäure oder eines einfachen Cyanids wird so weit verdünnt, bis sie ca. 1 Proz. HCN enthält. Man versetzt mit 2 Tropfen einer wässerigen gesättigten Lösung reinen p-Nitrophenols und neutralisiert genau mit  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure oder  $\frac{1}{10}$  N.-Natronlauge, je wie erforderlich. D. h. die Lösung muß mit einem Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge schwach gelblich gefärbt werden und mit einem Tropfen  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure wieder entfärbt werden. Als dann enthält die Lösung das gesamte Cyan als freie Cyanwasserstoffsäure und nur neutrale Salze. Dann fügt man 15—20 ccm einer ca. 4-proz. Lösung von Quecksilberchlorid hinzu, röhrt gut um und läßt 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit titriert man die entstandene freie Salzsäure mit  $\frac{1}{10}$  N.-Natronlauge zurück.

Umgekehrt läßt sich dasselbe Prinzip zur Bestimmung des Quecksilbers anwenden; das Quecksilber muß aber als Chlorid gelöst sein. Bei Vorhandensein von Nitraten wird etwas Chlornatrium hinzugefügt. Man fällt die zu untersuchende Quecksilberchloridlösung, welche gegen p-Nitrophenol neutral reagieren muß, mit einer gleichfalls gegen diesen Indikator neutralen Blausäurelösung und titriert wiederum die entstandene freie Salzsäure mit  $\frac{1}{10}$  N.-Natronlauge zurück.

Der Umstand, daß Quecksilberchlorid leicht sehr rein erhalten werden kann, und die Schärfe der beschriebenen Titrationsmethoden lassen das Quecksilberchlorid als Titersubstanz für die Acidimetrie geeignet erscheinen.

— br —

**M. Dennstedt und F. Hassler. Ueber das Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse. (Z. f. anal. Chem. 42, 417.)**

Die Verf. weisen auf einige Kautelen hin, welche bei der Dennstedtschen Elementaranalyse zu berücksichtigen sind (vergl. diese Zeitschrift 1903, 186). Hervorzuheben ist folgendes. Bleisuperoxyd ist ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Stickstoffdioxyd, welches mit Leichtigkeit vollständig absorbiert wird; finden sich dennoch im Chlorcalciumrohr Stickstoffverbindungen, so röhrt dies daher, daß infolge Sauerstoffmangels ein Teil des Stickstoffs nur zu Stickoxyd verbrannt wurde, welches nicht vom Bleisuperoxyd absorbiert wird.

Auch Schwefeldioxyd wird leicht und vollständig von Bleisuperoxyd absorbiert; nur wenn ein Teil des Schwefels zu Schwefeltrioxyd verbrant wird, kann dieses zum Teil unabsoibiert in die Vorlage gelangen. Ein Erwärmen des Bleisuperoxyds auf 200—300° heigt diesem Fehler sicher vor.

Chlor und Brom sowie Chlor- und Bromwasserstoff werden bei 260—280° vollständig absorbiert, während Jod nicht absorbiert wird. Will man Chlor und Brom bestimmen, so löst man die entstandenen Bleihalogenverbindungen durch Schütteln des Bleisuperoxyds mit 20 proz. Kalilauge. —br-

**M. Wegner. Gasometrische Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze.** (Z. f. anal. Chemie 42, 427.)

Die Methode beruht auf der Tatsache, daß Ameisensäure von Schwefelsäure höherer Konzentration in Kohlenoxyd und Wasser gespalten wird. Die Zersetzung wird in einem Apparate vorgenommen, der aus zwei ca. 100 ccm fassenden Kölben besteht, die durch eine zweifach gebogene Röhre verbunden und beide mit Thermometer versehen sind; außerdem führt in den ersten Kolben ein Tropftrichter und ein Gaseinleitungsrohr, während

aus dem zweiten Kolben ein Gasableitungsrohr zu der mit Kalilauge gefüllten M-Blürette führt.

In den ersten Kolben bringt man 0,1 g des zu untersuchenden Formates, in den zweiten 40 ccm konz. Schwefelsäure, die auf 180° erwärmt wird. Dann verdrängt man durch Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate und zersetzt nun im ersten Kölben das Formiat, indem man 25 bis 30 ccm konz. Schwefelsäure einfließen läßt und auf 180° erwärmt. Die Zersetzung, die im ersten Kolben nicht vollständig ist, wird im zweiten sicher vollendet; die in dem Verbindungsrohr sich niederschlagende Feuchtigkeit muß durch Erwärmen in den zweiten Kolben getrieben werden, da sie Ameisensäure enthält.

Enthalten die Formate Natriumnitrit, so wird dieses vor Ausführung der Formiatbestimmung mittels Ammoniumchloridlösung durch Kochen am Rückflußkübler zerstört. —br-

## Patentbericht

**Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.**

**Verfahren zum Färben von Pflanzenfasern, Seide und ähnlichen animalischen Fasern mit Beizenfarbstoffen.** (No. 146546; Zusatz zum Patente 127698!) vom 27. Oktober 1898. Carl Knappstein in Crefeld.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Färben von Seide und ähnlichen animalischen Fasern, sowie von Baumwolle und allen vegetabilischen Fasern mit Alizarin- und ähnlich färbenden Beizenfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Materialien mit den Verbindungen gebeizt werden, welche durch die Einwirkung von Oxy-carbonsäuren, speziell Wein- und Milchsäure, auf die aus ihren Salzen vollständig in Freiheit gesetzten Oxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens entstehen. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß Beize und Farbstoff dem Bade gleichzeitig zugefügt werden. 3. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß zunächst unter Anwärmen vorgebeizt und dann nach Abschrecken des Bades der Farbstoff zugesetzt und ausgefärbt wird.

**Herstellung weißer und farbiger Reserven.** (No. 147632. Vom 9. September 1902 ab. K. Öhler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.)

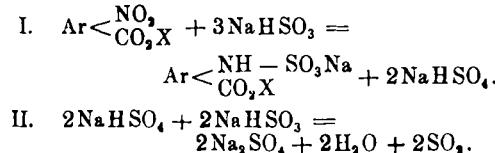
**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung weißer und farbiger Reserven, darin bestehend, daß man auf mit Phenolen geklotzte Baumwolle Hydrazin, Hydroxylamin oder deren Derivate allein oder unter Zusatz geeigneter Farbstoffe und Fixierungsmittel aufdrückt oder auch Ätzen oder Farben, die darauf durch kurzes Dämpfen entwickelt bez. fixiert werden, mitdrückt und hierauf nach dem sogenannten Kuppelungsverfahren mit Diazolösungen entwickelt. 3. Verfahren zur Herstellung von Reserven, darin bestehend, daß man mit diazotierbaren Farbstoffen vorgefärbte Baumwolle mit Hydrazin, Hydroxylamin oder deren Derivaten allein oder unter Zusatz geeigneter Farbstoffe und Fixierungsmittel bedruckt oder auch Ätzen oder Farben, die darauf durch kurzes Dämpfen entwickelt bez. fixiert werden, mitdrückt, hierauf ein Diazotierungsbad folgen läßt und schließlich mit Aminen oder Phenolen kuppelt.

fahren zur Herstellung von Reserven, darin bestehend, daß man auf mit substantiven Baumwollfarbstoffen grundierte Baumwolle Hydrazin, Hydroxylamin oder deren Derivate allein oder unter Zusatz geeigneter Farbstoffe und Fixierungsmittel aufdrückt oder auch Ätzen oder Farben, die darauf durch kurzes Dämpfen entwickelt bez. fixiert werden, mitdrückt und hierauf nach dem sogenannten Kuppelungsverfahren mit Diazolösungen entwickelt. 3. Verfahren zur Herstellung von Reserven, darin bestehend, daß man mit diazotierbaren Farbstoffen vorgefärbte Baumwolle mit Hydrazin, Hydroxylamin oder deren Derivaten allein oder unter Zusatz geeigneter Farbstoffe und Fixierungsmittel bedruckt oder auch Ätzen oder Farben, die darauf durch kurzes Dämpfen entwickelt bez. fixiert werden, mitdrückt, hierauf ein Diazotierungsbad folgen läßt und schließlich mit Aminen oder Phenolen kuppelt.

**Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.**

**Darstellung von Sulfaminsäuren (bez. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester.** (No. 147552. Vom 5. September 1902 ab. Dr. Hugo Weil in Basel.)

Durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf Nitroderivate aromatischer Carbonsäuren sind bis jetzt lediglich die entsprechenden kernsubstituierten Sulfoderivate der Aminosäuren erhalten worden. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß durch Anwendung von Estern der Nitrocarbonsäuren an Stelle der freien Säuren unter Einwirkung saurer Sulfite, im wesentlichen Salze der Sulfamidsäuren aromatischer Carbonsäureester entstehen. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichungen:



<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1902, 135.