

kamen 93% auf 46—48, 7% auf 44—45, die Zahl 43 kam überhaupt nicht in Frage. Statt der bisher gültigen einen mittleren Refraktometerzahl 47 bei 35° sollte man daher besser zwei Grenzzahlen anwenden, und zwar eine niedrigere von 51,2 bei 25°, oder 45,7 bei 35°, oder 43,0 bei 40° in den Monaten November bis Mai und eine höhere von 53,2 bei 25°, oder 47,7 bei 35°, oder 45,0 bei 40° Juni bis Oktober. Auf dieser Grundlage hat die Firma Carl Zeiß, Jena, ein neues Spezialrefraktometer hergestellt.

Deguide, Graffiau und Hardy¹¹⁰⁾ haben Versuche angestellt, eine Methode zur Trennung fremder Fette von Butter auszuarbeiten, welche auf der Beobachtung von Deguide begründet ist, daß sich Butter in entrahmter Milch bei 37½° leicht emulgieren läßt, was bei der Margarine und anderen Fetten nicht der Fall ist. Verf. verrührte 5—10 g Butter in einem Becherglase im Wasserbade mit frischer Magermilch von 37—38°, und sobald die Verteilung erfolgt ist, kühlen sie auf 34° ab und gießen sofort durch ein Kahlsches Metallgaze-Filter Nr. 100. Das Verfahren hat angeblich schon sehr bemerkenswerte Ergebnisse geliefert.

Am Schlusse einer längeren Abhandlung über den Nachweis von Margarine in Butter mittels des Phytosterinacetatprobe gibt Bömer¹¹¹⁾ folgende Leitsätze: Man bestimmt von dem zu untersuchenden Butterfett die Reichert-Meißsche Zahl (event. auch daneben die Köttsdorfersche Zahl) und prüft dasselbe außerdem mittels der Furfurolprobe auf Sesamöl, mittels der Halphenschen Reaktion auf Baumwollsaamenöl und mittels der Welmanschen Reaktion auf sonstige Pflanzenöle. Liegt die Reichert-Meißsche Zahl unter 27, oder fällt — auch bei höherer Reichert-Meißscher Zahl — eine der vorgenannten drei Pflanzenreaktionen positiv aus, so unterwirft man 50—100 g des Fettes der Phytosterinacetatprobe¹¹²⁾. Fällt diese Probe positiv aus, d. h. beträgt der korrigierte Schmelzpunkt der letzten Kristallisation 117° und darüber, so ist dem Butterfett bestimmt Pflanzenfett, oder solche enthaltende Margarine zugesetzt. Liegt bei der Phytosterinacetatprobe der korrigierte Schmelzpunkt der letzten Fraktion zwischen 116 und 117°, so ist ein Zusatz von Pflanzenfetten oder solche enthaltender Margarine anzunehmen, und zwar um so eher, wenn gleichzeitig eine der Pflanzenreaktionen auf Pflanzenfette positiv ausgefallen war. Fällt dagegen die Phytosterinacetatprobe völlig negativ aus, so ist durch die chemische Analyse bis jetzt ein Nachweis von Margarine und sonstigen fremden Fetten in Butter nicht mit vollkommener Sicherheit zu erbringen, es sei denn, daß das Butterfett ganz auffallend, niedrige Reichert-Meißsche Zahlen (etwa solche von 10—15 und darunter) zeigt.

¹¹⁰⁾ Chem. Centralbl. 1903, I, 256.

¹¹¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1018.

¹¹²⁾ Siehe hierzu Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, 95; 1899, 48; 1901, 1095 und 1902, 459.

(Fortsetzung folgt.)

Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums.

Von ENGELBERT KETTLER.

(Eingeg. d. 15.2. 1904.)

Meist ist es üblich, das Calcium als Oxalat mit oxalsaurem Ammonium zu fällen und den Niederschlag über einem Gebläse zu glühen, wobei das Calciumoxalat zunächst in Carbonat übergeht, welches bei weiterem starken Glühen die Kohlensäure vollständig verliert und schließlich als reines Calciumoxyd zurückbleibt, das als solches gewogen wird.

Ich hatte oft Gelegenheit, Kalksteinanalysen auszuführen, und da mir nur Spiritusbunsenbrenner zur Verfügung standen, die nicht die erforderliche Temperatur geben, wie sie ein Leuchtgasgebläse liefert, um den oxalsauren Kalk vollständig in Calciumoxyd überzuführen, so versuchte ich, das Gemisch von Calciumcarbonat und Calciumoxyd, welches bei nicht ausreichendem Glühen des Oxalats erhalten wird, durch Anfeuchten mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Calciumsulfat überzuführen und ihn in dieser Form zur Wägung zu bringen. Beim Abrauchen der Schwefelsäure mußte sehr vorsichtig ans Werk gegangen werden, da die entweichenden Schwefelsäuredämpfe leicht kleine Teilchen des Tiegelinhalts mitrissen, wodurch nicht unbedeutende Verluste entstanden. War nun beim sorgfältigsten Arbeiten diese Operation glücklich gelungen, so konnte des öfteren doch nicht verhindert werden, daß beim Erkalten infolge des ungleichmäßigen Zusammenziehens des Inhalts und des Platintiegels Teilchen von Calciumsulfat sich von den Tiegewandungen löst und herausspritzt.

Um allen diesen Übelständen aus dem Wege zu gehen, wandle ich folgende Methode an, die in den mir bekanntesten analytischen Lehrbüchern nur wenig Beachtung findet, meinen Untersuchungen nach aber zu sehr befriedigenden Resultaten führte, und möchte daher den Fachgenossen, die mit Spiritus-Bunsenbrennern zu arbeiten gezwungen sind, diese Arbeitsweise empfehlen.

Die von Eisenoxyd und Tonerde befreite ammoniakalische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, worauf das Calcium siedend heiß mit einer Lösung von oxalsaurem Ammonium als Calciumoxalat gefällt wird. Der Niederschlag wird auf einem aschefreien Filter gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und dann mit dem Filter im Platintiegel so lange verascht, bis das Filter gänzlich verbrannt ist. Der erkaltete Tiegel wird sodann samt Inhalt in einem Becherglase mit wenig verdünnter Salzsäure übergossen, indem man durch ein überdecktes Uhrglas ein Verspritzen des Inhalts verhindert. Ein größerer Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden, da das Calciumsulfat darin löslich ist. Ebenso wirken die Ammoniumsalze. Ist das Gemisch von CaO und CaCO₃ in der Säure gelöst, so nimmt man den Tiegel mittels einer mit angesetzten Elfenbeinspitzen versehenen Pinzette heraus und spritzt ihn sorgfältigst mit destilliertem Wasser ab und ver-

dampft wieder einen Teil des Wassers, um eine möglichst konzentrierte Lösung von Calciumchlorid zu bekommen. Diese Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt und das vierfache Volumen absoluten Alkohols der vorhandenen Flüssigkeitsmenge zugefügt, worauf das Calciumsulfat als gelatinöser Niederschlag ausfällt; nun läßt man das Ganze etwa 10 Stunden stehen, in welcher Zeit sich der Niederschlag zu Boden setzt. Die klare, alkoholische Flüssigkeit gießt man durch ein quantitatives Filter ab und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Dekantieren mit absolutem Alkohol und Abgießen der Flüssigkeit durch das Filter aus und bringt ihn erst dann selbst auf das Filter. Nach voll-

ständigem Trocknen bringt man den Niederschlag in einen Platintiegel und erhitzt ihn bei aufgelegtem Deckel längere Zeit bei dunkler Rotglut, eine Temperatur bei der das Calciumsulfat unverändert bleibt. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlag befreit hat, verbrennt man auf dem Tiegeldeckel, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, glüht nochmals bei dunkler Rotglut, läßt erkalten und wägt.

Noch sei erwähnt, daß man die freie Schwefelsäure aus dem Filter durch Auswaschen mit Alkohol gänzlich entfernt, da sonst beim Trocknen die Schwefelsäure das Filter verkohlt und ein Entfernen des Niederschlages von dem Filter sehr erschwert.

Referate.

I. I. Analytische Chemie.

Stanley Benedict und J. F. Snell. Eine neue Methode zur Bestimmung von Chloriden, Bromiden und Jodiden. (J. Am. Chem. Soc. 25, 1138—1141. Nov. 1903. [3./9. 1903.] Cincinnati.)

Die Bestimmung der Gesamthalogene geschieht nach einem der üblichen gewichts- oder volumetrischen Verfahren.

Für die Bestimmung des Jods wendet man Mengen an, welche 0,5 g Jod oder 0,15 g Chlor nicht überschreiten. Diese Mengen löst man mit 50 ccm Wasser und bringt die Lösung in einen 100 ccm-Zylinder mit Glasstopfen. Dann fügt man neutrales Kaliumjodat hinzu — etwa die doppelte Menge, welche nötig wäre, um mit allem vorhandenen Brom und Jod zu reagieren —, säuert die gut gemischte Lösung mit 4—5 ccm fünfmal normaler (30%iger) Essigsäure an und schüttelt mit 30—40 ccm Schwefelkohlenstoff, bis alles freigemachte Jod von letzterem aufgenommen ist. Darauf trennt man die wässrige Schicht vom Schwefelkohlenstoff durch Filtration, wäscht den Schwefelkohlenstoff mit kaltem Wasser und hebt die Filtrate für die Chlorbestimmung auf. Den jodhaltigen Schwefelkohlenstoff bringt man in ein Becherglas, indem man das Filter durchsticht, fügt 20—25 ccm 75%igen Alkohol hinzu, wäscht auch das Filter mit Alkohol nach und titriert das Jod mit Thiosulfatlösung. Stärke als Indikator ist nicht erforderlich.

Für die Bestimmung des Chlors versetzt man das Filtrat mit 5 ccm fünfmal normaler Salpetersäure (D. 1,18) und kocht das freigeordnete Brom fort. Zur Zerstörung des noch vorhandenen Kaliumjodats fügt man nun Jodkalium hinzu — wenig mehr als nötig ist, um mit allem vorhandenen Jodat zu reagieren —, kocht das Jod fort, fügt noch 2—3 ccm Salpetersäure hinzu und kocht wieder, bis die Flüssigkeit farblos ist. Hierauf kühlt man die Flüssigkeit ab, neutralisiert mit Soda und titriert das Chlor mit Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator.

Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen die

Brauchbarkeit der Methode. Die vorhandene Menge Brom ergibt sich aus der Differenz.

—br—

Julius Stieglitz. Die Theorie der Indikatoren.

(J. Am. Chem. Soc. 25, 1112—1127. Nov. 1903. [10./8. 1903.] Chicago.)

Der Verf. liefert eine eingehende kritische Betrachtung zweier Theorien der Indikatoren, nämlich der Ionisationstheorie Ostwalds und der „Chromophortheorie“. Dieselben behandeln die Fragen nach dem chemischen Vorgange, welcher den Farbenwechsel der Indikatoren veranlaßt, und nach dem Grunde der so bedeutenden Unterschiede solcher Indikatoren wie z. B. Phenolphthalein und Methylorange in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Säuren und Basen.

—br—

E. Kuklin. Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl und im Ferrowolfram. (Stahl u. Eisen 24, 27; 1./1.)

Die Methode beruht darauf, daß Metawolframsäure, welche bei Einwirkung von Säuren auf Wolframate in Gegenwart von Phosphorsäure entsteht, durch überschüssiges Zink bis zu WO_2 reduziert wird, dieses wieder mit Kaliumpermanganat zu WO_3 oxydiert werden kann, gemäß der Gleichung: $5WO_2 + Mn_2O_7 = 5WO_3 + 2MnO$. Man löst 2 g Stahl in einem Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelsäure (1,84) und Phosphorsäure (1,70) und der dreifachen Wassermenge, setzt zeitweilig je 3 ccm $KMnO_4$ -Lösung zu und erwärmt zur Vervollständigung der Lösung. Die Hälfte der erkaltenen Lösung wird mit 200 ccm H_2SO_4 (1,3) und 40 g Zinkspänen versetzt, erhitzt, bis die Lösung die Farbe von Portwein annimmt, und man läßt nun im Kohlensäurestrom erkalten. Nach der Filtration des Zinks wird mit Permanganat bis zur Rosafärbung titriert, auf diese Weise Eisen und Wolframoxyd zusammen bestimmt; in der anderen Hälfte bestimmt man das Eisen allein, aus der Differenz ergibt sich das Wolfram. Der Eisentiter, mit 2,0754 multipliziert, gibt den Wolfram-titer. Zur Wolframbestimmung im Ferrowolfram trägt man 0,5 g der fein zerriebenen Substanz in einen Platintiegel ein, in welchem