

Hornsubstanz der peptischen Verdauung unterworfen hatten, gelang es uns, ein Keratinpepton zu isolieren und dessen Eigenschaften und Konstanten zu bestimmen. Aus den Mittelwerten der für die elementare Zusammensetzung dieses Keratinpeptones gefundenen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel:



Die spezifische Drehung des Peptons ergab für einzelne Präparate konstante Werte zwischen $-15,42^\circ$ bis $-15,92^\circ$.

Aus diesen angestellten Untersuchungen geht hervor, daß die durch Spaltung von Hornsubstanzen unter Druck erhaltenen Massen die gleiche Zusammensetzung besitzen wie andere partiell hydrolysierte Eiweißkörper. Es handelt sich also um ein für die Ernährung wichtiges Eiweißprodukt.

Einen Nachteil besitzen allerdings diese abgebauten Hornsubstanzen noch, sie schmecken sehr bitter. Es sind weitere Untersuchungen im Gange, um auch diesen Übelstand zu beheben.

[A. 93.]

Alkalimetrie des Zinkammonium-phosphats.

Von J. W. SPRINGER, Aussig a. E.

(Eingeg. 7.5. 1924.)

Die Bestimmung des Zinks, sei es gewichts-, maß- oder auch elektroanalytisch, ist ein Abschnitt in der analytischen Chemie, welcher ziemlich umfangreich ist, aber bis jetzt noch keine derartige Methode aufweist, welche eine schnelle und dabei einwandfreie Bestimmung gestattet, so wenigstens, wie es beispielsweise bei anderen Metallen der Fall ist, wie die volumetrische Bestimmung des Eisens, Mangans, Silbers usw., oder gewichtsanalytisch die Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim oder elektroanalytisch die Bestimmung des Kupfers. Dies hängt wohl in erster Linie damit zusammen, daß die Reaktionsmittel beschränkt bzw. zu allgemein sind, oder aber bei Verwendung einiger eine weitgehendste Trennung von anderen Metallen notwendig wird. Bei den volumetrischen Methoden kommt außerdem noch der Übelstand des ungenauen Tüpfelverfahrens hinzu. Die elektroanalytischen Methoden sind weniger in Anwendung, obwohl hier unter geeigneten Bedingungen eine einwandfreie Abscheidung des Zinks möglich ist.

Eine schöne und auch ziemlich genaue Methode zur Bestimmung des Zinks ist die Ammoniumphosphatmethode so, wie sie von Hugo Tamme empfohlen wurde und von G. Lösekann, Th. Meyer, M. Austin, besonders aber durch die Untersuchungen H. D. Dakins¹⁾ zu einer brauchbaren Methode ausgearbeitet wurde. Die saure Zinklösung wird in einer Platin- oder Porzellanschale mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt (bei neutralen Lösungen setzt man 2—3 g Ammonchlorid zu) und nach dem Verdünnen auf 150 ccm auf dem Wasserbad erhitzt. Zu der warmen Lösung setzt man die zehnfache Menge des vorhandenen Zinks an Ammoniumphosphat zu und erwärmt weiter so lange, bis sich das zuerst amorph abgeschiedene Zinkammoniumphosphat in einen fein kristallinischen Niederschlag verwandelt hat. Die Umwandlung findet um so rascher statt, je mehr Ammonsalz vorhanden ist. Nach etwa einviertelstündigem Stehen filtriert man durch einen Platin-Gooch-Neubauertiegel oder Goochtiegel, wäscht mit 1%iger heißer Ammon-

phosphatlösung bis das Filtrat chlorfrei ist und dann einige Male mit kaltem Wasser. Nach dem Trocknen bei 100—105 ° C durch etwa 2 Stunden wähgt man den Tiegel mit Zinkammoniumphosphat ZnNH_4PO_4 . Faktor = 0,3664 Zn. Zur Bestimmung als Pyrophosphat erhitzt man den Tiegel mit dem getrockneten Zinkammoniumphosphat langsam im elektrischen Ofen auf 900—1000 ° C und wähgt als Zinkpyrophosphat $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_7$, Faktor = 0,4290 Zn.

Ist kein elektrischer Ofen vorhanden, so stellt man den Tiegel in einen großen Platintiegel und erhitzt zunächst im offenen, zum Schluß im bedeckten Tiegel mit voller Flamme eines brausenden Teclubrenners, oder vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Gut brauchbare Resultate konnte ich auch nach dem Glühen des Niederschlages im Platintiegel erhalten, wie es beim Magnesiumammoniumphosphat oft geschieht, nachdem vorher natürlich der Niederschlag auf einem gewöhnlichen analytischen Papierfilter gesammelt wurde.

Bei dieser Methode ist es natürlich ebenfalls notwendig, diejenigen Metalle vorher wegzuschaffen, welche unter denselben Umständen zur Abscheidung gelangen; dies gilt in allererster Linie dem Kalk, Magnesium, Eisen, Aluminium und Mangan. Das gestaltet sich bei dieser Methode aber besonders einfach, indem man nach K. Voigt die ammoniumsalzhaltige Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak und Ammoniumphosphat filtert. Alle genannten Metalle werden teilweise schon mit Ammoniak allein, die anderen aber mit Phosphat in ammoniakalischer Lösung zur Abscheidung gebracht, wobei das Zinkammoniumphosphat noch löslich ist und erst in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung ausfällt. Bemerkt muß jedoch werden, daß beispielsweise auch Kupfer nicht in größeren Mengen vorhanden sein darf, weil es mit Phosphat in stärkerer ammoniakalischer Lösung nicht fällt, aber dann später in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung nicht mehr ganz löslich ist und als Hydrat ausfällt. In solchen Fällen ist die Trennung mit Schwefelwasserstoff notwendig. Oder aber das Zink wird nach der Kupferelektrolyse bestimmt, wobei vorher eine schwefel- oder salpetersaure Lösung vorliegt, was der Genauigkeit jedoch keinen Eintrag tut.

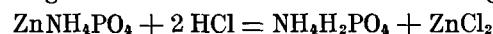
Um nun die zeitraubenden Glühoperationen, besonders bei mehreren gleichzeitig auszuführenden Analysen zu ersparen, versuchte ich, das Zinkammoniumphosphat ähnlich den Vorschriften für die Alkalimetrie des Magnesiumphosphats nach Dr. Hundeshagen²⁾ zu titrieren, und erhielt sehr gute Resultate, natürlich ohne dabei behaupten zu wollen, daß die Methode allen Anforderungen entspricht, sondern es soll eben nur eine Abkürzung oder Erleichterung einer schon bestehenden Arbeitsweise sein und unser Bestreben muß auch weiterhin noch darauf gerichtet sein, das ideale Reaktionsmittel zu finden, welches die Abscheidung eines Metalles gestattet, ohne dabei andere entfernen zu müssen, wie es beispielsweise unter gewissen Bedingungen beim Nickel mittels Dimethylglyoxim der Fall ist.

Bis auf einige kleine Abänderungen ist die Arbeitsweise so, wie eingangs beschrieben und gestaltet sich wie folgt: Die saure Zinklösung mit etwa 0,1—0,25 g Zink wird in einem geräumigen Becherglas (500 ccm) mittels Ammoniak und Methyloange neutralisiert oder bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, auf dem Wasserbad erwärmt, und zu dieser Lösung wird die zehnfache

¹⁾ Z. analyt. Ch. 39, 273 [1900].

²⁾ Z. öff. Ch. 1911.

Menge vom anwesenden Zink, also 1—2,5 g an Ammoniumphosphat zugesetzt und weiter erwärmt, bis sich der Niederschlag feinkristallinisch abgesetzt hat. Darauf filtriert man durch ein doppeltes Papierfilter (Weißband, Schleicher u. Schüll), wäscht mit heißer 1%iger Ammoniumphosphatlösung und zum Schluß mit kaltem Wasser gut aus und bringt den Niederschlag samt Filter in das Fällungsgefäß zurück. Nun titriert man entweder direkt mit halbnormaler Säure nach dem Aufschlämmen des Niederschlages mit Wasser, oder man setzt einen Überschuß an halbnormaler Säure zu und titriert mit halbnormaler Lauge zurück, welche Arbeitsweise unbedingt vorzuziehen ist. In beiden Fällen dient Methylorange als Indicator. Nach der Gleichung:



oder

$2 \text{ZnNH}_4\text{PO}_4 + 4 \text{HCl} = \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{ZnCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$

entsprechen zwei Äquivalente Säure einem Atom Zink und somit 1 ccm halbnormaler Säure ($O = 16$ Zn = 65,37) 0,0163425 g Zink. Der ganze Vorgang ist auch praktisch genau nach der Gleichung in Rechnung zu stellen, so daß sich ein zeitweises Einstellen mit chemisch reinem Zink, wie es bei anderen Methoden notwendig wird, erübrigst. Durch folgenden Vorgang konnte dies ohne weiteres bestätigt werden. 0,25 g chemisch reines Zink wurden in genannter Weise gefällt, filtriert und titriert. Nach Zusatz von 25 ccm Halbnormalsäure wurde mit 9,7 ccm Halbnormallauge zurücktitriert. 0,25 g Zink verbrauchten daher 15,3 ccm Halbnormalsäure. Nach der Formel entspricht 1 ccm halbnormale Säure 0,0163425 g Zink, folglich 15,3 ccm 0,25044 g Zink, also eine ziemliche Genauigkeit, welche einige Male in diesen Grenzen sich bewegend festgestellt werden konnte.

Zu beachten ist, daß bei der Titration das Volumen der zu titrierenden Lösung mindestens 300 ccm beträgt, da in konzentrierteren Lösungen infolge bestimmter Dissoziationserscheinungen der Indicatorumschlag von Rot auf Orange oder Gelb nicht scharf genug verfolgt werden kann.

Vorgeschilderte Methode wurde in einigen Fällen praktisch erprobt und zeigte sehr gute Resultate im Vergleich zur Gewichtsanalyse (Zinkammoniumphosphat, Zinkpyrophosphat) und Ferrrocyanalkali um m e t h o d e .

So konnte z. B. das Zink im Messing nach der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers bestimmt werden, indem die restliche saure Lösung mit Ammoniak übersättigt, und die entsprechende Menge Ammoniumphosphat zugesetzt wurde. Je nachdem ob Blei, Eisen und Aluminium schon vorher entfernt wurde und die Lösung klar bleibt oder ob es mit Phosphat, auch mit eventuell anderen anwesenden Metallen fällt, wird das Zink direkt oder in einem aliquoten Teil des Filtrates durch Neutralisation mit Salzsäure gefällt. Oder aber es wurden Kupfer, Blei, Cadmium in Zinkaschen vorher mit Schwefelwasserstoff gefällt, und in einem bestimmten Teil des Filtrates nach der Oxydation mit Bromwasser die Fällung des Zinks in genannter Weise durchgeführt. Am besten und einfachsten gestaltet sich der Vorgang bei Anwesenheit geringerer Mengen von Kupfer, so z. B. in einem Zinkerz, indem nach dem Lösen in Säure (Königswasser) mit Ammoniak übersättigt wurde und nach Zusatz von Ammoniumphosphat im Sinne K. Voigts in einem aliquoten Teil des Filtrates das Zink gefällt wurde. [A. 89.]

Bemerkungen zu der Veröffentlichung von E. Berl und E. Wachendorff:

„Die Bestimmung organischer Dämpfe in Gasgemischen mittels aktiver Kohle, insbesondere die Benzolbestimmung in Leucht- oder Kokereigas¹⁾.“

Von FRANZ FISCHER und CARL ZERBE.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.
(Eingeg. 10.5. 1924)

Im Verlaufe einer Untersuchung²⁾ über die Eignung von Lignitkoks als aktive Kohle haben wir des Vergleiches halber auch Bay e r s che A-Kohle herangezogen. Unsere Arbeitsweise bestand darin³⁾, daß wir die A-Kohle in einen kleinen Absorptionsturm füllten und die Gewichtszunahme feststellten. Die Kohle wurde dann in einen Aluminium-Schwelapparat geschüttet und mit Dampf von 120° abgeblasen. Es gelang uns dabei nicht, das Benzol restlos der Kohle zu entziehen. Während unsere Werte bei 120° Dampftemperatur ganz unregelmäßig waren, wurden sie bei 180° besser und schwankten nur noch zwischen 80 und 100 %. Temperaturen von 160—170° oder 250° sind auch von anderer Seite⁴⁾ als notwendig angesehen worden.

Unsere Versuche, die damals von Herrn R e i n h a r d ausgeführt waren, wiederholten wir auf die Mitteilung von Berl und W a c h e n d o r f f hin und erhielten bei 120° wiederum stark schwankende Werte. Hierauf arbeiteten wir genau nach den Angaben von Berl und W a c h e n d o r f f, indem wir das Ausblasen des Benzols in demselben U-Rohr vornahmen, in welchem auch die Adsorption stattgefunden hatte, also ohne das Umschütten in den Aluminium-Schwelapparat. Dabei haben wir nun gute und mit denen von Berl und W a c h e n d o r f f übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die Vermutung letzterer, daß unsere schwankenden Resultate an einer nicht einwandfreien Arbeitsweise gelegen sein müssen, scheint uns berechtigt. Unsere Ergebnisse sind offenbar dadurch beeinflußt worden, daß die benzolhaltige A-Kohle beim Umschütten in den Aluminium-Schwelapparat vorübergehend Benzol an die Luft abgeben konnte; vor allem aber dürfte die Durchspülung der im Aluminium-Schwelapparat in flacher Schicht ausgebreiteten Kohle durch den Dampf auf dem gesamten Querschnitt nicht so gründlich gewesen sein, wie in dem U-Rohr von Berl und W a c h e n d o r f f, wo die Kohle in einer Schicht von geringem Querschnitt aber großer Länge ausgeblasen wurde. In unserer seinerzeitigen Veröffentlichung gingen wir nicht von der Absicht aus, die Berlschen Versuche anzugreifen, aber wir sahen auch keinen Grund, unsere Ergebnisse besser darzustellen als sie waren. Sie haben auf alle Fälle den Vorteil gehabt, daß Berl und W a c h e n d o r f f nunmehr die genauen Arbeitsbedingungen angegeben haben, unter denen nun wohl jeder Experimentator befriedigende Resultate erhalten wird.

[A. 91.]

Auslandsrundschau.

Der IV. internationale Kongreß für Bodenkunde, Rom, 12.—19. Mai 1924.

Von Ernst Behrie, Berlin-Wilmersdorf.

Nachdem drei Konferenzen, 1909 zu Budapest, 1910 zu Stockholm und 1922 zu Prag, voraufgegangen waren, tagte vom 12.—19. Mai der 4. internationale Kongreß für

¹⁾ J. prakt. Ch. 50, 472.

²⁾ Brennst.-Ch. 4, 353 [1923].

³⁾ Brennst.-Ch. 3, 241 [1922].

⁴⁾ Gas- u. Wasserfach 65, 608 [1922]; 65, 474 [1922].