

Die Asche enthielt in 100 Theilen:

	im trockenen Stroh			in den Körnern		
	Cesson 1879	Cesson 1880	St. Jacques 1880	Cesson 1879	Cesson 1880	St. Jacques 1880
Kali	22.57	44.01	47.74	28.40	25.73	29.89
Natron	2.12	1.71	0.64	4.17	0.77	0.59
Kalk	34.94	21.66	12.52	6.33	10.17	4.79
Magnesia	16.22	7.49	4.61	18.10	15.06	17.48
Eisenoxyd	1.79	1.66	1.07	0.73	0.30	0.24
Phosphorsäure	3.32	8.29	12.38	38.05	43.47	44.27
Kiesel säure	4.82	0.61	1.79	Spur	0.29	0.0
Schwefelsäure	3.76	2.51	2.86	3.54	3.93	2.24
Chlor	10.44	12.06	16.39	0.67	0.63	0.62

Pinner.

Analytische Chemie.

Die Bestimmung des Stickstoffs im Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine und dergl. von C. H. Wolf (*Repert. anal. Chem.* 1881, 194—197). Zu der Stickstoffbestimmung in Explosivkörpern nach J. M. Eder (*diese Berichte XIII*, 172) fand der Verfasser auch den von ihm modifizirten Schulze-Tiemann'schen Apparat tauglich (*Correspond. anal. Chem.* 1880, No. 23), bei welchem zur Verdrängung der Luft statt des Wasserdampfs Kohlensäure angewendet wird. Diese wird durch den etwa 50 cc haltenden mit 5 cc concentrirter saurer Eisenchlorürlösung und je nach dem voraussichtlichen Stickstoffgehalt mit 0.1—0.18 g von dem zu untersuchenden Explosivstoff beschickten Zersetzungskolben geleitet, bis die Luft verdrängt ist, die Zersetzung bei sehr gelinder Wärme vollendet und erst dann zum Kochen erhitzt. Zum Auffangen der Gase kann unter anderen Apparaten auch der Apparat von C. Ludwig (*diese Berichte XIII*, 883) nach Beseitigung des Bunsen'schen Ventils benutzt werden.

Mylius.

Ueber einen neuen Apparat für Gasanalyse von J. A. Wancklyn und W. J. Cooper (*Philos. Mag.* (5) 11, 534). Zur Bestimmung kleiner Quantitäten eines Gases in einem grossen Volum bedienen sich die Verfasser als Messgefäß einer geräumigen etwa 3 Liter fassenden Flasche, in deren Hals statt eines massiven Glasstöpels der Hals eines dickwandigen etwa 60 cc haltenden Fläschchens eingeschliffen ist, welches zur Einführung der absorbirenden Lösungen dient. So wurde bei einem rohen Steinkohlengase die Kohlensäure durch Barytwasser, der Schwefelwasserstoff durch essigsaures Blei, das Ammoniak durch titrirt Salzsäure, jeder Bestandtheil aus einer neuen

Gasmenge absorbirt und in den beiden ersten Fällen der entstandene Niederschlag gesammelt und zur Bestimmung der betreffenden Gase benutzt.

Schertel.

Bestimmung der Kohlensäure von T. S. Gladding (*Chem. News* 44, 4). Verfasser publicirt die von ihm benutzte Anordnung von U-Röhren und Kaliapparaten.

Schertel.

Asbest-Stöpsel für Verbrennungsröhren von J. T. White (*Chem. News* 44, 65). Asbest, in feine Fäden zertheilt, mit Wasser befeuchtet, zu einem Stöpsel gedreht, in einem stählernen Mineralmörser durch einen Schraubstock einige Stunden lang zusammengepresst, noch im Cylinder befindlich auf einem Sandbad getrocknet, liefert einen Stopfen, welcher zur Elementaranalyse bei Verbrennungsröhren Anwendung finden kann, nachdem er über dem Gebläse geglüht, und mit Hilfe eines gewöhnlichen Korkbohrers mit einem geeigneten Loche versehen worden ist.

Mylius.

Ueber die Entwicklung von Arsenwasserstoff durch Schimmelpilze, welche in Gegenwart von Arsenik wachsen von J. Giglioli (*Gazz. chim.* 1881, 249, Auszug). Hinsichtlich der nächsten Ursache der Gesundheitsgefährlichkeit arsenikhaltiger Tapeten weichen die Ansichten insofern voneinander ab, als die Einen mechanische Verstäubung annehmen, während die Andern Entwicklung von Arsenwasserstoff durch Schimmelpilze für möglich halten. Um sich für Annahme einer dieser beiden Ansichten entscheiden zu können, machte Giglioli manchfach varierte Versuche, bei welchen er die Luft untersuchte, in welcher Schimmelpilze auf Brod bei Gegenwart von Arsenik vegetirten. Nur in einem Falle fand er in solcher Luft eine flüchtige arsenikhaltige Verbindung, welche Silberlösung reducirt. Dessen ungeachtet glaubt er sich der Ansicht derjenigen anschliessen zu müssen, welche die giftige Wirkung der arsenikhaltigen Tapeten auf Verstäubung zurückführen, entgegen der von Selmi, welcher sich für eine Entwicklung arsenigen Gases aus den stockenden Tapeten ausgesprochen hat. Aus dem Referat ist nicht ersichtlich, wie der Verfasser diesen Schluss begründet.

Mylius.

Einige Methoden der Milchanalyse hat M. Giunti vergleichend besprochen (Referat in *Gazz. chim.* XI, 250—251).

Ueber den Einfluss verschiedener Salze auf die Beschleunigung und Verzögerung der Lösung des Zinks in Schwefelsäure von F. Selmi (*Gazz. chim.* 1881, 253, Referat). Die Sulfate des Magnesiums, Eisens und Mangans beschleunigen, die des Aluminiums und des Kaliums verzögern die Reaktion zwischen Zink und Eisen.

Mylius.

Ueber die Einwirkung der Humussäure auf atmosphärischen Stickstoff von E. W. Prevost (*Chem. soc.* 1881, I, 370). Im Widerspruch mit den Beobachtungen von Dehéain (*Compt. rend.* 78) und Simon (*Landw. Versuchsstat.* 18, 457) hat der Verfasser keine Absorption von Stickstoff durch Humussäure nachweisen können. Die letztere war zum Theil nach der Vorschrift von Detmer (*Landw. Versuchsstation* 14) hergestellt.

Schotten.

Ueber Empfindlichkeitsgrenzen einiger Reaktionen auf Eisen und Kupfer von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 349). Bei Anwendung von 1 cc lässt sich in einer Eisenoxydsalzlösung noch nachweisen:

Mit gelbem Blutlaugensalz . . .	500	mg Eisen,
mit Schwefelcyankalium . . .	1600	-
mit Gerbsäure	300	-

In einer Kupferoxydlösung:

Mit gelbem Blutlaugensalz . . .	200	mg Kupfer,
mit Ammoniak	25	-
mit xanthogensaurem Kali . .	900	-

Nach Feststellung dieser Grenzen kann die annähernde quantitative Bestimmung des Eisens resp. Kupfers in der Weise ausgeführt werden, dass man zu einem bekannten Volumen destillirten Wassers aus einer Bürette so lange von der Eisen- resp. Kupferlösung zusetzt, bis in einem Cubikcentimeter die beginnende Bläuing resp. Röthung beim Versetzen mit Blutlaugensalz eintritt. Sind beide Metalle in Lösung, so kann die Eisenbestimmung mit dem Gemenge direkt, die Kupferbestimmung nach dem Auffallen des Eisens durch Ammoniak ausgeführt werden. Beide Bestimmungen lassen sich allerdings nur mit annähernder Genauigkeit in einer Viertelstunde vollenden.

Will.

Trennung und Bestimmung der Thonerde neben Eisen- und Chromoxyd von A. Carnot (*Compt. rend.* 93, 154). Zur Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd, wenn eins von beiden in sehr geringer Menge, das andere in grosser Menge vorhanden ist, schlägt Verfasser vor, das Eisen bei Gegenwart von Weinsäure als Schwefeleisen und die Thonerde als Phosphat zu fällen. Man setzt zur salpetersauren oder salzsäuren Lösung beider Oxyde circa 1 g reine Weinsäure, dann so viel Ammoniak, dass die Flüssigkeit völlig klar ist, fügt Ammoniumsulhydrat hinzu und lässt das Schwefeleisen sich absetzen. Man filtrirt und setzt zum Filtrat eine genügende Menge Natriumphosphat, säuert die Flüssigkeit zur Zersetzung der Schwefelverbindungen mit einem geringen Ueberschuss Salzsäure (etwa 1 cc nach Neutralisation) an, fügt 4—5 g Natriumacetat hinzu und kocht die Flüssigkeit 2 Stunden lang. Der abfiltrirte und nur wenig mit

kochendem Wasser gewaschene Niederschlag wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisiert, einige Tropfen Phosphorsäure und 2—3 g Ammoniumacetat zugesetzt und eine Stunde gekocht. Jetzt wird der Niederschlag abfiltrirt, etwas mit kochendem Wasser gewaschen, eingeäschert und gewogen. Seine Zusammensetzung ist Al PO_4 . — Zur Trennung der Thonerde vom Chromoxyd schlägt Verfasser vor, das Gemisch zunächst mit Kaliumhydrat und Salpeter zu schmelzen, um das Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln, die Schmelze aufzulösen, mit Salpetersäure schwach anzusäuern, Natriumphosphat und 4—5 g Natriumacetat hinzuzufügen und zum Kochen zu erhitzen. Das gefällte Aluminiumphosphat wird wieder, wie oben erwähnt, in verdünnter Salpetersäure gelöst u. s. w., während aus dem Filtrat zunächst bei Kochhitze die Phosphorsäure durch essigaure Thonerde entfernt und dann die Chromsäure durch Bleiacetat gefällt wird.

Pinner.

Zur Phosphorsäurebestimmung in Körneraschen von E. v. Raumer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 375). Bei einer Aschenanalyse von Maiskörnern, welche nach der Strecker'schen Methode (*Annal.* 73, 369) mit Barytwasser eingeäschert waren, ergab sich, dass durch die Hitze bei dem Verkohlen die sauren Phosphate in Pyrophosphate übergegangen waren und der Aetzbaryt, mit welchem die Kohle getränkt war, beim Veraschen schon bevor er zur Wirkung kam, in das Carbonat verwandelt war. Diese Pyrophosphate entgingen der Bestimmung, denn sie fielen nicht bei der ersten Ausfällung mit molybdänsaurem Ammoniak, sondern erst nach längerer Zeit, nachdem sie durch die Salpetersäure allmählich in dreibasische Phosphate übergeführt waren. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn das Barytwasser der Substanz schon vor dem Verkohlen zugesetzt wird.

will.

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure von A. Stutzer (*Chemik. Zeit.* 1881, 32). Die sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure, deren Werth als Düngmittel unzweifelhaft ist, vermag man bisher trotz der grossen Zahl der darauf gerichteten Arbeiten nicht mit Sicherheit zu bestimmen, so dass eine annähernde Uebereinstimmung in den Analysen nur zu erreichen ist, wenn eine der vielen Modifikationen des Citratverfahrens durch Uebereinkunft allgemein eingeführt wird. Hinsichtlich dieses Verfahrens hat sich als sicher herausgestellt, dass die in der Lösung enthaltene Citronensäure vor der Fällung mit Molybdänsäure zerstört werden muss, da sie die Abscheidung der Phosphorsäure theilweise verhindert. Stutzer weist nun durch Versuche nach, dass man, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, das Glühen vermeiden kann, indem man die Citronensäure in wässriger Lösung durch Brom theilweise zerstört.

Zu dem Zwecke erwärmt er die Lösung, welche er durch 2 stündige Digestion der zu untersuchenden Substanz mit der hundertfachen Menge Citratlösung bei 40° erhält, $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade mit Salzsäure und soviel Brom, dass die Flüssigkeit noch gefärbt bleibt. Das Brom wendet er in concentrirter Brom-Bromkaliumlösung an. — Bezuglich des von Tollen vorgeschlagenen Citronensäureverfahrens (*diese Berichte XIV*, 754) theilt der Verfasser mit, dass bei Anwendung desselben auf Mejillones-Guano und selbst auf Phosphorit erhebliche Mengen von Phosphorsäure in Lösung gehen. *Mylius.*

Eine neue Reaktion zum Nachweis von Schwefel resp. Nitrobenzol von Th. Brunner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 390). Man mengt die fragliche Substanz mit starker Kalilauge, Nitrobenzol und etwas Weingeist und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Gegenwart des Schwefels (oder alkalischer Sulfide) gibt sich durch eine röthliche Färbung zu erkennen. *Will.*

Neue Reaktion auf Kali von L. L. de Koningk (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 390). Eine 10 procentige Lösung von salpetricsaurem Natron mit etwas Kobaltchlorür und Essigsäure versetzt, giebt mit einer Chlorkaliumlösung noch bei einer Verdünnung von 1 : 1000 einen gelben Niederschlag. Ammoniak giebt eine ähnliche, aber weniger empfindliche Reaktion. Salze der Magnesia, des Kalks, Baryts, Strontians, Eisens, Zinks und der Thonerde werden nicht gefällt. (*Vergl. Curtmann, diese Berichte XIV*, 1951.) *Will.*

Erkennung und Bestimmung der Nitrate im Brunnenwasser von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 329—349). Eine eingehende Prüfung der Empfindlichkeitsgrenzen, welche die zur Erkennung der Nitrate im Wasser vorgeschlagenen Reaktionen besitzen, führte zu folgendem Ergebniss:

- 1) Die Reaktion mittels Eisenvitriols verlangt vorhergehendes Eindampfen, wobei $\frac{1}{2}$ mg Salpeter deutlich, $\frac{1}{10}$ dagegen nicht nachweisbar ist.
- 2) Die Reaktion mittels Indigo kann ohne Eindampfen ausgeführt werden, wenn im Liter $3\frac{1}{2}$ mg KNO_3 enthalten sind. Noch $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ Salpeter ist nachweisbar.
- 3) Die auf der Bildung von Nitriten und deren Nachweisung durch Jodausscheidung beruhenden Reaktionen sind für die Prüfung des Brunnenwassers, welches ohnehin fast nie frei von Nitriten ist, nicht empfehlenswerth. Das Wasser müsste hierzu mehr als 5 mg Salpeter im Liter enthalten. $\frac{1}{10}$ mg Salpeter ist nicht mehr sicher auffindbar, Täuschungen sind leicht möglich.
- 4) Die Brucin-Reaktion ist ohne Eindampfen des Brunnenwassers anwendbar, wenn im Liter 2 mg Salpeter enthalten sind. $\frac{1}{100}$ mg

Salpeter ist noch nachweisbar. Die Reaktion ist bei weitem die empfehlenswertheste.

5) Gleich empfindlich, wie die Brucin-Reaktion ist die Reaktion mittels Diphenylamin. Wichtig ist, dass alles bei der Prüfung verwandte Material auf seine Reinheit untersucht wird. Besonders enthält die Schwefelsäure fast immer Salpetersäure, kann davon jedoch durch anhaltendes Kochen nach vorhergehender Verdünnung bis zu dem s. G. 1.5 befreit werden. Weiter werden die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Nitrate in Brunnenwässern auf Grund der Untersuchung von Eder (*Zeitschr. anal. Chem.* 16, 267) einer Kritik unterworfen.

Die Schlösing'sche Methode eignet sich mehr zur Bestimmung der Salpetersäure in an Nitraten und organischen Stoffen reichen Wässern, als in reineren. Ebenso verhält es sich mit der Reichardt'schen Methode.

Die Schulze-Tiemann'sche Methode ist sehr gut brauchbar bei Wässern, welche grössere Mengen von Nitraten und organischen Substanzen enthalten. Bei reinem Trinkwasser ist es für genaue Bestimmungen nötig, vorher grössere Wassermengen einzudampfen.

Weniger gute Resultate liefert das Marx-Trommsdorf'sche Verfahren des Titirens mit Indigolösung. Der Verfasser bringt eine von ihm schon früher angegebene Methode (*Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt* 1878, 170) in Erinnerung. — 1—2 Liter Wasser werden mit reiner Soda stark alkalisch gemacht, mit starkem Ueberschuss von übermangansäurem Kali versetzt und auf 30 cc eingedampft, filtrirt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dann lässt man 12 Stunden in einer mit einem Glasstopfen verschlossenen Flasche stehen, entfernt den Ueberschuss des übermangansäuren Kalis mit etwas schwefliger Säure, so dass die Lösung nur noch schwach rosenroth erscheint, macht mit Aetzbaryt alkalisch, giebt einen grossen Ueberschuss reiner Soda zu, und filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlags. Das Filtrat wird bis zu 25 cc concentrirt, abfiltrirt, eingedampft und der Rückstand bei 150° getrocknet. Dieser ist völlig frei von organischen Substanzen und man bestimmt darin den Salpetergehalt mittelst Chromoxyd (*Dingl. p. J.* 200, 120, *Zeitschr. anal. Chem.* 11, 91). Diese Methode empfiehlt sich zur Analyse von Trinkwasser, welches arm an organischer Substanz und an Nitraten ist. Eine rasch ausführbare, wenn auch weniger genaue Bestimmungsart der Salpetersäure hat der Verfasser darauf gegründet, dass 1 Salpeter in 500000 Wasser mit Brucin gerade noch nachweisbar ist, während bei einer Verdünnung von 1 : 600000 sich keine Reaktion mehr erkennen lässt. Es enthält also ein Wasser, welches mit Brucin gerade noch eine momentane Röthung giebt, zwischen 2 und 1.66 mg Salpeter.

Nach der Menge des zu untersuchenden Wassers, welches zu einem bekannten Volum destillirten Wassers zugesetzt werden muss, damit 1 cc gerade diese Reaktion zeigt, lässt sich daher leicht der Salpetersäuregehalt schätzen.

will.

Bemerkungen zur Wasseranalyse von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 324—328). Dampft man in einer Porzellan- oder Platinschale eine Quantität des zu untersuchenden Wassers langsam über kleingestellter Gasflamme ein, so findet man, wenigstens wenn das Gas schwefelhaltig ist, am unteren Theil der Schale einen schwarz-grauen Anflug, welcher nur aus schwefelsaurem Ammoniak und Schwefelsäure entstehen kann. Da hieraus in der Bestimmung des Rückstandes bedeutende Fehler hervorgehen können, schützt der Verfasser die Schale, indem er das sonst zwischengelegte Drahtnetz durch ein dünnes Platinblech ersetzt. Ferner wird die Unvollkommenheit der Methoden für die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser besprochen und das folgende Verfahren empfohlen: Nach der quantitativen Bestimmung aller übrigen Bestandtheile wird eine entsprechende Menge des Wassers abgedampft und der Rückstand durch destillirtes Wasser in einen unlöslichen und einen löslichen Theil getrennt. In letzterem ist die Hauptmasse der organischen Substanzen enthalten. Im unlöslichen Theil wird der Gehalt an organischer Substanz durch Glühen einer getrockneten Probe und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak in der üblichen Weise bestimmt. Der in Wasser lösliche Theil wird, wenn Nitrate nicht oder in nicht bestimmbarer Menge zugegen sind, durch Eindampfen in einem Platinschälchen getrocknet, gewogen, bis zu schwacher Rothgluth erhitzt und wieder gewogen. Sind Nitrate in grösserer Menge vorhanden, so dass die organischen Stoffe zur Umwandlung der Nitrate in die Carbonate nicht ausreichen würden, so wird vor dem Glühen etwas reine Zuckerlösung zugesetzt. Die Gewichtsabnahme ist das Gewicht der organischen Stoffe plus der Differenz zwischen dem Aequivalent der vorhanden gewesenen Salpetersäure und der an ihre Stelle getretenen Koblensäure. Diese Differenz lässt sich aus der vorher bestimmten Menge der Nitrate leicht berechnen und in Abzug bringen. Der Verfasser schlägt vor, bei Wasseranalysen die Säuren auf die Säurereste (NO_3 , SO_4 , CO_3 , PO_4) und die Basen auf die Metalle (K, Na, Ca, Mg) zu berechnen, so dass die Summe mit dem Abdampfungsrückstand stimmen würde, wenn die Menge der organischen Substanz dazu addirt würde.

wiii.

Zur Prüfung des Petroleums von C. Engler und R. Haass (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 363). Mit Rücksicht auf eine Arbeit von J. Skalweit (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 305) wurden die Brechungsindices und die Entflammungspunkte einer Reihe von Petroleumsorten bestimmt. Dabei stellte sich im Gegensatz zu der Ansicht von Skal-

weit heraus, dass die Refraktion, sowie auch das specifische Gewicht und der Siedepunkt keine genügenden Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit einer Petroleumsorte geben, und zwar

- 1) nicht bezüglich der Entzündlichkeit, weil der Entflammungspunkt meist durch einen so kleinen Gehalt an leicht flüchtigen Bestandtheilen verursacht wird, wie er durch die genannten physikalischen Bestimmungen nicht mehr entdeckt werden kann;
- 2) auch nicht bezüglich der näheren Bestandtheile, des Mischungsverhältnisses der leichter und schwerer siedenden Kohlenwasserstoffe, da hier die gefundenen Werthe der Refraktion und des specifischen Gewichts doch nur das Mittel aus den Einzelwerthen einer Reihe unbekannter Glieder sind.

Es bleibt daher als einzige rationelle Prüfung des Petroleums auf Feuergefährlichkeit nur die Bestimmung des Entflammungspunktes in Verbindung mit einer Destillationsprobe. (S. a. Engler, diese Be-richte XII, 2184.)

will.

Ueber Aschengehalt von Coke von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 387). Enthält eine Antwort auf die Kritik von Muck (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 170).

will.

Ueber veränderliche Titerwerthe von K. Brookmann (*Repert. anal. Chem.* 1881, 212—213). Die zwischen der Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung und durch Titration oft vorhandenen Differenzen werden auf Seite der Titration zum Theil dadurch verursacht, dass dieselbe unter verschiedenen Verdünnungen ausgeführt wird. Diesen Mangel kann man theilweise beseitigen, wenn man nach der Titrirung jedesmal das gleiche Flüssigkeitsvolum herstellt. Vollständiger aber erreicht man seinen Zweck, wenn man den Titer nicht als allgemein gültig betrachtet, sondern ihn sowohl für geringere als grössere Mengen Uranlösung bestimmt, indem man dem Umstand Rechnung trägt, dass bei der Titrirung von 50 ccm Phosphorsäurelösung und 12.5 ccm Natriumacetatlösung mit 5 ccm Uran ein grösserer Ueberschuss des letzteren erforderlich ist, als wenn 40 ccm Uranlösung zur Verwendung kommen. Die hierbei zu Tage tretenden Differenzen im Wirkungswert der Uranlösung sind ziemlich bedeutend. So entspricht bei 40 ccm verbrauchtem Uran 1 ccm 0.00514 P_2O_5 , wenn der Titer mit 20 ccm = 0.00498 P_2O_5 gefunden worden ist.

Mylius.

Ueber die Tanninbestimmung im Sumach von J. Macagno (*Gazz. chim.* XI, 297). Zwischen den in Italien für die Sumachproducanten ausgeführten Gerbstoffbestimmungen und den Gerbstoffbestimmungen der englischen Chemiker finden Abweichungen bis 10 pCt. statt, welche nur durch Anwendung verschiedener Methoden

verursacht sein können. In der That fand sich, dass der in Italien gebräuchliche Löwenthal'sche Process (auch in Deutschland allgemein angewendet) einen Gehalt des Sumachs an 21—30 pCt. Tannin ergiebt, während die in England angewendete Methode von Davy (Fällung mit Gelatine, Wägung des Niederschlags und Multiplikation mit 0.4) nur 11—16 pCt. finden lässt. Um die Resultate beider Methoden mit einander in Einklang zu bringen, müssen die nach Löwenthal gefundenen Werthe mit 0.5334 multiplicirt werden. Die Methode Gerland's, welche ebenfalls in England angewendet wird (Titration mit Brechweinstein), liefert nur $\frac{2}{3}$ von dem nach Löwenthal gefundenen Gehalt.

Mylius.

Neue Methode der volumetrischen Bestimmung der Molybdänsäure von F. Mauro und L. Danesi (*Gazz. chim.* 1881, 286—293 und *Zeitschr. anal. Chem.* 1881, 507). Bei Gelegenheit der Untersuchung über Molybdänverbindungen (*diese Berichte* XIV, 1379) wurde beobachtet, dass concentrirte Jodwasserstoffsäure die Molybdänsäure nach folgender Gleichung zersetzt: $\text{MoO}_3 + 2\text{HJ} = \text{J} + \text{MoO}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. Nach Wegnahme des freien Jodes durch Natriumhyposulfit behält die entstehende Flüssigkeit die Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Auf Zusatz von Ammoniak lässt sie dann das Hydrat des Molybdänbioxys fallen, während Molybdänsäure in Lösung bleibt. Die angenommene Verbindung MoO_2J verhält sich also ähnlich dem Molybdänpentachlorid. Die besprochene Reaktion lässt sich nun zur Bestimmung der Molybdänsäure folgendermassen verwerthen: In ein Rohr von 25 cm Länge werden 0.2 bis 0.5 g des zu untersuchenden Molybdats gebracht und in $2\frac{1}{2}$ ccm Salzsäure von 1.2 Volumgewicht gelöst. Nach Verdrängung der im Rohr enthaltenen Luft durch Kohlensäure wird 1 g Jodkalium zugefügt, zugeschmolzen und 1 Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser kann das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit titriert und nach obiger Gleichung für 1 Atom des selben 1 Molekül Molybdänsäure in Rechnung gebracht werden. Die angeführten Beleganalysen zeigen einen hohen Grad von Genauigkeit.

Mylius.

Ueber ununterbrochene Destillation gemischter Flüssigkeiten von B. Porro (*Gazz. chim.* 1881, 282—285). Der Apparat, dessen sich der Verfasser zur ununterbrochenen Destillation gemischter Flüssigkeiten zum Zweck der Trennung der Bestandtheile bedient, besteht im wesentlichen in einem vertikalen Liebig'schen Kühler, in dessen inneres Rohr die zu entmischende Flüssigkeit in geregeltem langsamem Strome eintritt. Durch den Mantel des Kühlers geht Dampf von einem passenden Temperaturgrade, so dass die im innern Rohr abwärts fliessende Flüssigkeit einen Theil der leichter flüchtigen Bestandtheile als Dampf abgibt, welcher nach oben durch ein Dephleg-

matorrohr entweicht, um schliesslich durch einen Kühlapparat kondensirt zu werden, während der nicht verflüchtigte Anteil in einem untergestellten Gefässe aufgefangen wird.

Mylius.

Einwirkung der Kohlensäure auf Jodkalium und auf ozonempfindliches Papier von G. Papasogli (*Gazz. chim.* 1881, 277 bis 282). Versuche ergaben, dass die Kohlensäure bei 100° aus einer Jodkaliumlösung Jodwasserstoff freimacht, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen nicht. Aus einem Gemenge von Kaliumjodid und Kaliumjodat macht sie Jod frei. Diese Abscheidung von Jod kann jedoch verhindert werden, wenn eine hinreichende Menge Natriumbicarbonat gegenwärtig ist. Durch zerstreutes sowohl, wie durch direktes Licht wird aus einer Mischung von Jodkalium und jodsarem Kali kein Jod ausgeschieden. Daraus ergiebt sich, dass das zur Herstellung von ozonempfindlichem Papier benutzte Jodkalium absolut frei sein muss von Jodat, dass es dann aber auch bei Gegenwart von Kohlensäure und im Licht zuverlässig ist.

Mylius.

Notiz über Schwefelwasserstoff von P. Casamajor (*Chem. News* 44, 44). Manche Sorten Schwefeleisen werden so schwer von Säuren angegriffen, dass sie zur Schwefelwasserstoffentwicklung untauglich sind. Dieselben entwickeln jedoch sofort Schwefelwasserstoff, wenn sie, auf flüssigem Zinkamalgam liegend, mit der Säure in Berührung treten. Das durch Contact galvanisch wirksame Zink wird hierbei von der Säure ebenfalls angegriffen, die Schwefelwasserstoffentwicklung ans dem schwer angreifbaren Schwefeleisen hört daher auf, wenn nicht für Erneuerung des in dem Quecksilber gelösten Zinks Sorge getragen wird.

Mylius.

Ueber die Bestimmung des Gerbstoffs von A. Lehmann (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 321—322). Der Verfasser gründet seine Bestimmungsmethode darauf, dass der Niederschlag, welcher durch Zusammentreffen von Leim und Gerbstoff in salmiakgesättigten Lösungen entsteht, hinreichend zusammenballt, um nach zweimaliger Filtration ein klares Filtrat zu geben. Man hat nach ihm von der tanninhaltigen Flüssigkeit (0.2 Gerbstoff in 100 cc) 20 cc mit dem gleichen Volum gesättigter Salmiaklösung zu versetzen, von einer aus 1 g Gelatine und 100 cc gesättigter Salmiaklösung bestehenden, auf ihren Wirkungswert geprüften Flüssigkeit so lange zuzufügen, als noch ein bemerkbarer Niederschlag entsteht und das klare Filtrat mit jeder der beiden Lösungen zu prüfen, ob der Punkt gerade getroffen ist, bei welchem weder ein Ueberschuss von Tannin, noch von Leim vorhanden ist. Wodurch sich die offenbar viel Zeit erfordерnde Methode vor der in Deutschland allgemein gebräuchlichen schnell und exakt ausführbaren Bestimmung nach Löwenthal vortheilhaft auszeichnen soll, sagt der Verfasser nicht.

Mylius.

Harnstoffbestimmung mittels titrirter Lösung von Natriumhypobromit von E. Quinquaud (*Monit. scient.* XXIII, 641—678). Damit die Zersetzung des Harnstoffs durch Natriumhypobromit vollständig und genau im Sinne der Gleichung:

$\text{CON}_2\text{H}_4 + 3\text{NaOBr} = 3\text{NaBr} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

verlaufe, muss man sich an folgende vom Verfasser durch eine grössere Zahl von Versuchen gestützte Angaben halten. Einen Maassstab für die Menge des vorhandenen Harnstoffs gewährt alsdann entweder der entwickelte Stickstoff oder die Menge der verbrauchten Hypobromitlösung. Zur Messung resp. Entwicklung des Stickstoffs dient ein vom Verfasser modifiziertes Urometer, welches aus einer graduirten Röhre besteht, die am unteren Ende geschlossen und etwas erweitert ist, während sie oben einen Hahn trägt, durch dessen Bohrung, wenn er geöffnet, sich der Stiel eines feinen Trichters bis in das Innere des Rohrs einführen lässt. Die Operation verläuft nun derart, dass man durch den Trichter zunächst ungefähr ein solches Volum Quecksilber, wie Stickstoff erwartet war, eingesetzt, dann die Hypobromitlösung einfließen lässt und sie mit 1—2 ccm destillirten Wassers überschichtet, welches zunächst noch die Einwirkung auf die harnstoffhaltige Flüssigkeit hintan halten soll, die man darnach in einer Menge von 1—2 ccm eintreten lässt aus einer feinen Pipette, deren Spitze ebenfalls durch die Hahnbohrung gesteckt wird. Der Stand der Flüssigkeit an der Rohrtheilung wird darauf notirt. Hierauf wird der Hahn geschlossen, der oberhalb desselben befindliche Raum der Röhre mit Wasser gefüllt, durch den Daumen geschlossen, die Röhre unter Wasser umgestürzt und darnach der Hahn geöffnet. Das Quecksilber fliesst in Folge der Gasentwicklung aus; nach einiger Zeit, wenn die Reaktion vollendet, stellt man die Flüssigkeit im Inneren mit der umgebenden ins Niveau, notirt Temperatur (t) des Wassers und Barometerstand (P), schliesst dann den Hahn, kehrt das Rohr wieder um und liest die Stellung der Flüssigkeit an der Rohrtheilung ab. Diese Ablesung um die erste vermindert, lässt das Volumen des Stickstoffs bei t^0 und P erkennen, welches, wie üblich, zu reduciren ist. (Tabelle zur Ausführung dieser Reduktion und zur Correction der Ablesungen an messinger Skala finden sich am Schluss der Arbeit.) Man erhält mit diesem Apparat die theoretische Menge Stickstoff (7.4 ccm) aus Harnstoff (0.02 g), wenn man dafür sorgt, dass während der Reaktion kein Druck im Rohr stattfindet, sondern der Hahn geöffnet ist. Ferner muss die Hypobromitlösung aus 100 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.33) und 3 ccm Brom bereitet und nicht älter als 8 Tage sein. Bei stärkerer Verdünnung mit Wasser oder Herabminderung sowie Vermehrung des Broms bleibt die entwickelte Stickstoffmenge um wechselnde Beträge hinter der theoretischen zurück, woraus sich die abweichenden Angaben verschiedener Autoren erklären. Der Zu-

satz von Zucker (vgl. *diese Berichte* XIII, 1146) ist, weil er die Kraft des Hypobromits abschwächt, zu verwerfen. Bei Anwendung der Natriumhypobromitlösung angegebener Concentration gelingt auch die titrimetrische Bestimmung von Harnstoff. Die Stärke der Lösung wird mittels $\frac{1}{10}$ normaler Arseniger Säure (in alkalischer oder saurer Lösung) unter Benutzung von Indiglösung als Indicator festgestellt. Die Titration des Harnstoffs erfolgt nun entweder so, dass man zu einer gemessenen Menge bekannter Hypobromitlösung die harnstoffhaltige Flüssigkeit setzt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung das unveränderte Hypobromit mit Arsenigsäurelösung zurückmisst, oder man lässt zur Harnstofflösung das Hypobromit aus einer Bürette im geringen Ueberschuss fliessen etc. Von der Hypobromitlösung (3 ccm Brom auf 100 ccm Natronlauge) entsprechen 11.1 ccm = 10 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Arsenigsäure = 0.01 g Harnstoff; ihr Titre war in 8 Tagen um mehr als die Hälfte gesunken, allein sie erwies sich trotzdem mit dem neuen Titre brauchbar, während sie nach längerer Aufbewahrung zu niedrige Resultate gab. Gabriel.

Zur Untersuchung von Verbandmitteln von Geissler (Pharm. Centralh. 1881, 355—359). Geissler hat die Carbolsäurebestimmung nach Koppeschaar (*Zeitschr. anal. Chem.* XV, 233, *Jahresb.* 1876, 1015) mit der von Seubert (*diese Berichte* XIV, 1581) empfohlenen Modifikation verglichen. Er spricht sich zu Gunsten des ursprünglichen Verfahrens (Anwendung eines Bromüberschusses und Zurücktitriren desselben nach Zusatz von Jodkalium durch unterschwefligsaures Natron) aus, empfiehlt aber die Anwendung der Seubert'schen Lösung. Die Ausführung des Verfahrens nach Seubert bedarf eines viermal so grossen Zeitaufwandes als die ursprüngliche Methode.

Mylius.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano von F. Rossi (Gazz. chim. 1881, 243). Bei der Analyse von Neapolitanischem Fischguano konnte der Verfasser die Beobachtung von Dietzel und Kressner (*Zeitschr. anal. Chem.* 1879, 225; *diese Berichte* XII, 1134) bestätigen, dass beim Einäschern ein Theil des vorhandenen Phosphors, etwa 0.8 pCt., verloren geht. Derselbe gelangt aber zur Bestimmung, wenn man, statt die Probe zu verbrennen, mit starker Salpetersäure kocht und das Filtrat durch Molybdänsäure fällt.

Mylius.

Ueber Fledermausguano, insbesondere den aus einer Höhle in Sant' Agata d'Esaro von M. Giunti (Gazz. chim. 1881, 248). Der Guano enthielt 74.7 pCt. Sand, 3.51 pCt. Stickstoff und 6.13 pCt. Phosphorsäure. Merkwürdig ist das Vorkommen von 0.81 pCt. Kupferoxyd. Mylius.

Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Weingeist von H. Hager (Pharm. Centralh. 1881, 225). Bei einem grösseren Ge-

halt an Alkohol als 60 pCt. wird der zu untersuchende Spiritus bis zu dieser Stärke verdünnt, mit $\frac{1}{10}$ seines Volums Glycerin versetzt und auf Filtrirpapier getropft. Nach Verdunsten des Alkohols haftet der Fuselgeruch lange am Papier. — Ganz kleine Mengen Fusel kann man nachweisen, indem man eine Rolle Filtrirpapier in ein Glasrohr von 17 bis 20 cm Länge schiebt, so dass sie an keinem Ende herausragt, mit dem glycerinhaltigen Weingeist tränkt, das Rohr zum Zweck des Ablaufens $\frac{1}{4}$ Stunde in vertikale, darauf so lange in horizontale Lage bringt, bis der Weingeist verdunstet ist (24—48 Stunden) und nun riecht, indem man die Luft durch die Röhre zieht. Man kann die Verdunstung des Alkohols dadurch beschleunigen, dass man die Röhre an einem Ort legt, dessen Temperatur 25° beträgt. Durch Vergleichen mit Spiritus, welchem man bestimmte Mengen rohes Fuselöl zugesetzt hat (nicht Amylalkohol!), kann man eine annähernde quantitative Bestimmung erzielen. — Wenn der Weingeist ätherische Oele enthält, so muss man ihn, mit 10 pCt. Glycerin versetzt, im Wasserbad abdestilliren, den Rückstand mit Wasser versetzen, durch ein genässtes Filter filtriren, mit $\frac{1}{4}$ seines Volums Weingeist vermischen und in der beschriebenen Weise im Rohr verdunsten lassen. Etwaigen Fuselgeruch kann man dann neben den in sehr geringer Menge anwesenden ätherischen Oelen noch erkennen.

Mylius.

Vergleichende Versuche bezüglich des Verhaltens von Thymol und Carbolsäure gegen gewisse Agentien von Eduard Hirschsohn (*Pharm. Journ. and Trans.* III. Ser. No. 576, 21—22).

1) Millon's Reagens giebt mit wässriger Thymolösung von der Concentration 1:1000 beim Kochen eine Trübung, dann rothviolette, beim Erkalten wieder trübe Lösung; bei einer Verdünnung von 1:16000 tritt nur noch schwache Rothfärbung ein, bei 1:32000 zeigt sich keine wahrnehmbare Reaktion mehr. Carbolsäure dagegen, welche mit demselben Reagens eine nach der Concentration mehr oder weniger prägnante Rothfärbung zeigt, lässt sich noch in einer Verdünnung von 1:2,000,000 erkennen (vgl. Almén, *Jahresbericht* 1877, 1081).

2) Chlorkalk und Ammoniak rufen in tausendstel Thymolösung beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Grünfärbung hervor, bei einer Concentration 1:2000 und 1:4000 zeigt sich nur noch Trübung; Carbolsäure zeigt unter denselben Bedingungen keine Fällung, sondern nur Grünfärbung, und zwar liegt die Grenze der Erkennbarkeit bei der Verdünnung 1:4000.

3) Von Chlorsoda (aus 1 Theil Chlorkalk, 20 Theilen Wasser, 1 Theil Soda) zeigen 5 Tropfen auf 5 ccm Thymolösung, bei einer Concentration von 1:1000 bis 1:32,000, eine Trübung, welche auf Zusatz von mehr Chlorsoda (5 ccm) in den Lösungen grosser Verdünnung (16000 u. 32000) verschwindet. Carbolsäurelösungen geben eine Trübung, welche sich beim Schütteln mit mehr oder weniger

intensiver Gelbfärbung löst. Wird mehr Reagens hinzugefügt, so vermehrt sich der Niederschlag und bleibt endlich bestehen, um schliesslich bei gesteigertem Zusatz wieder zu verschwinden.

4) Chlorwasser verhält sich gegen Thymollösung beinahe wie Chlorsoda; wird noch Ammoniak zugegeben, so färbt sich die concentrirtere (1:1000) Lösung blaugrün, die verdünnteren mehr oder weniger grün. Carbolsäure zeigt dasselbe Verhalten wie sub 3) angegeben. Thymol liess sich in einer Verdünnung von 1:10,000 bei Gegenwart von Carbolsäure entdecken.

5) Bromwasser reagirt gleichartig gegen die beiden Phenole; aber stärker gegen Thymol, welches bei 1:60,000 eine Trübung giebt, während eine solche mit Carbolsäure erst nach 24 Stunden eintritt (Almén).

6) Chlorgold (1 Tropfen auf 5 ccm der fraglichen Lösung) ruft in Thymollösungen Trübung und grünschwarze Fällung hervor, deren Erscheinung mit steigender Verdünnung sich verzögert (1 Secunde bei 1:1000, 15 Minuten bei 1:50,000). Bei Carbolsäure ist unter gleichen Bedingungen anfänglich keine Änderung, und nach $\frac{1}{2}$ Stunde nur schwache Reaktion wahrzunehmen; auch bei einer Concentration der Carbolsäure von 1:20 braucht die Reduktion des Chlorgoldes 3 Minuten. Deshalb konnte man das Reagens zur Erkennung von Thymol neben Carbolsäure (1 Volumen $\frac{1}{100}$ Lösung auf 1 Volumen $\frac{1}{100}$ Lösung) benutzen.

7) Chlorplatin wurde wie Chlorgold, aber unter Erwärmung verwendet; Thymol giebt Trübung, die selbst bei einer Verdünnung von 1:64,000 noch sichtbar ist; Carbolsäurelösung bleibt selbst bei stärkerer Concentration (1:20) unverändert. Thymol kann daher mittels Platinchlorid neben Carbolsäure in Verdünnungen bis zu ein 20000stel erkannt werden.

8) Salpetersäure (5 Tropfen mit 5 ccm fraglicher Lösung aufgekocht). Thymol von der Concentration 1:1000 und 2000 wurde gelb und trübe, 1:2000 und 4000 hellgelb und durchsichtig, 1:16000 und 32000 schwachgelb und opalisirend. Carbolsäurelösungen derselben Stärke blieben klar, nur zeigte sich bei der Concentration 1:1000 nach dem Erkalten Trübung und Gelbfärbung. Salpetersäure kann also zur Unterscheidung der beiden Antiseptica dienen. Gabriel.

Verfälschungen von Olivenöl sind nach de la Souchère (Mon. scient. 1881, 790) nach folgenden Angaben zu entdecken: Wird Olivenöl mit alkoholischem schwefelfreiem Natron verseift, so darf die Lösung Silberblech nicht schwärzen, da andernfalls das Vorhandensein eines Cruciferenöls anzunehmen wäre (Rapsöl, Leindotteröl, Senföl). Bei Anwesenheit von Sesamöl wird das Olivenöl beim Schütteln mit einer Mischung von starker Salzsäure und etwas Zucker roth gefärbt. Vorhandensein von Baumwollensamenöl wird an der Braunfärbung erkannt, welche eintritt, wenn man das Öl mit Salpetersäure von

1.38 spec. Gew. schüttelt. Um Erdnussöl zu entdecken, werden aus der Lösung des Oels in Alkali die Fettsäuren abgeschieden und in heissem Spiritus gelöst. War Erdnussöl vorhanden, so scheidet sich weisse, perlmutterartig glänzende Arachinsäure aus. Die Dichten der in Betracht gezogenen Oele sind folgende: Olivenöl 0.9153—0.916, Rapsöl 0.9142, Sesamöl 0.922, Baumwollensamenöl 0.923, Erdnussöl 0.917.

Ueber das Baumwollensamenöl von E. Scheibe (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 431). Das Oel besitzt das Volumgewicht 0.923 bei 17°, während dasjenige des Olivenöls 0.912 ist. Bei der Elaidinprobe färbt sich das Oel braun und erstarrt unvollkommen. Letztere Probe und die Bestimmung des Volumgewichts hält der Verfasser für die einzigen Mittel, eine Verfälschung von Olivenöl durch Baumwollensamenöl zu entdecken. (Vergl. *diese Berichte XIV*, 1585, C. Widemann.)

Mylius.

Zur Prüfung des Chinium muriaticum von C. H. Wolff (*Arch. Pharm.* 16, 1—12). Der Verfasser theilt die Resultate der Untersuchung von 3 Proben salzsauren Chinins nach den von Kerner, Godeffroy und Hesse für das Sulfat angegebenen Methoden und durch den Polarisationsapparat mit. Er fand neben Chinchonidinsalz einen Gehalt von 94—97 pCt. Chininsalz.

Mylius.

Automatische Quecksilberluftpumpe von Al. Schuller (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XIII, 528—534). Die Abhandlung ist im Original nachzulesen, da zu ihrem Verständniss die dazu gehörige Zeichnung erforderlich ist.

Mylius.

Ein einfaches Luftbad zu Abdampfungen, Destillationen u. s. w. stellt H. Fleck (*Repert. anal. Chem.* 1881, 197) aus Glasringen von 2—10 cm Höhe her, welche, von Glasflaschen abgesprengt, mit einem Blech bedeckt werden, das Löcher zur Aufnahme des Thermometers und der Abdampfgefässer enthält.

Mylius.

Die freien Säuren im Weine und ihre Bestimmung von R. Kayser (*Repert. d. analyt. Chem.* 1881, 14, 209). Bei den Widersprüchen, welche über das Vorkommen der Weinsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, besonders aber der Apfelsäure im Weine in der einschlägigen Literatur sich vorfinden, hat der Verfasser eine Untersuchung einiger Weinsorten auf diese Säuren unternommen, welche zu dem Resultate führten, dass die Apfelsäure nicht nur ein normaler Bestandtheil der Weine ist, sondern dass sie auch in allen Fällen der Hauptträger des sauren Geschmackes zu sein scheint. Die übliche Berechnungsweise der Acidität des Weines auf Weinsäure besitzt demnach kaum eine Berechtigung, wenngleich sie geeignet ist, verschiedene Weine resp. Moste in dieser Hinsicht mit einander zu vergleichen.

Von den Methoden, die Verfasser bei dieser Untersuchung eingeschlagen hat, seien erwähnt:

Die Bestimmung der Weinsäure; dieselbe geschah durch Ausfällen als Weinstein mittelst Aetheralkohol. Das ausgeschiedene Tartrat wurde in heissem Wasser gelöst und titriert.

Zur Bestimmung der Bernsteinsäure werden 200 ccm Wein zur Hälfte eingedampft und alsdann die Weinsäure und Phosphorsäure durch Kalkwasser herausgeschafft. Nach Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure, wurde aus der neutralen Flüssigkeit die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid als basisch bernsteinsaures Eisen gefällt, letzteres mit 70 prozentigem Weingeist gewaschen und nach dem Trocknen gegläht. Der angeführten Zersetzungsgleichung nach sollen zwei Moleküle Eisenoxyd drei Molekülen Bernsteinsäure entsprechen. Verfasser hat dieses Verfahren durch Controlversuche brauchbar gefunden.

Aepfelsäure: 100 ccm Wein werden nach dem Eindunsten auf die Hälfte mit Natriumcarbonat übersättigt, in einem graduirten Schüttelcylinder mit 10 ccm concentrirter Chlorbariumlösung versetzt, wieder auf 100 ccm verdünnt und, nachdem tüchtig umgeschüttelt worden ist, 12—24 Stunden der Rube überlassen. Von der Flüssigkeit, in welcher von den Säuren des Weines nur die Aepfelsäure und Essigsäure vorhanden sind, werden 10—20 ccm abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft, wobei die Essigsäure sich ebenfalls verflüchtigt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und titriert. Gefärbte Weine müssen vor der Titration mittelst Kohle entfärbt werden.

Die Ergebnisse (Grammen pro Liter) dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	Gesamtsäure als Weinsäure berechnet	Halb-gebundene Weinsäure	Freie Essigsäure	Freie Aepfel-säure	Freie Bernsteinsäure
Frankenwein 76er	7.40	1.50	0.20	3.96	1.10
- 77 -	6.00	1.10	0.32	3.10	0.98
Deidesheimer 76 -	6.40	1.66	0.28	2.90	1.22
Rüdesheimer 76 -	5.60	0.94	0.34	2.72	1.04
St. Julien . 76 -	6.80	1.22	0.28	3.66	1.24
- 77 -	6.40	1.00 Traubensäure	0.30	3.14	0.90
Barletta . . 78 -	6.60	1.28 Traubensäure	0.42	2.80	1.28
Bari . . . 78 -	6.80	0.80	0.38	3.24	1.08
Brauneberger 76 -	7.24	—	—	3.64	—
Zeltinger . . 76 -	7.00	—	—	3.46	—

Proskauer.

Zur Bestimmung der Essigsäure im Wein und Bier von C. H. Wolff (*Repert. der analyt. Chemie* 1881, No. 14, p. 213). Verfasser modifizirt das von Weigert (s. diese Berichte XII, 1134) angegebene Bestimmungsverfahren: Destillation des Weins im Vacuum und Titriren der Säure im Destillate — in der Weise, dass er die Flüssigkeit nicht auf einmal destillirt, sondern durch einen Tropftrichter tropfenweise in den evakuierten Kolben fliessen lässt, welcher durch eine ins Sieden gebrachte concentrirte Kochsalzlösung erwärmt wird. Im Kolben befinden sich zur Vergrösserung der Oberfläche, um dadurch eine rasche Verdunstung zu erzielen, gut ausgewaschene und getrocknete Bimsteinstücke. Statt der von Weigert empfohlenen Eprouvette zur Aufnahme des Destillates bedient sich Verfasser eines cylindrischen Recipienten mit Graduirung, welcher unten conisch zulaufend mit einem Geissler'schen Hahn verschlossen ist, und an seinem oberen Theile seitlich einen kurzen Rohransatz mit einem Dreieweghahn besitzt. Letzterer setzt den Apparat mit der Luftpumpe in Verbindung. — 250 ccm Wein werden in 5 Portionen à 50 ccm nach Evacuirung des Apparates destillirt, und zwar jede Portion so lange, bis das Destillat nahe die Marke 50 ccm im Recipienten erreicht. Das Gesammtdestillat wird mit $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge titriert.

Proskauer.

Methode zur Bestimmung der Differenz der specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten von W. Dittmar (*Chem. News* 44, 51). Zur Ermittelung der Dichtigkeitsdifferenz zweier Flüssigkeiten gleicher Art, wie verschieden grädiger Lösungen, bedient sich Verfasser folgenden Verfahrens: Ein cylindrisches Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel von capillarer Durchbohrung (Pyknometer), dessen Inhalt (v) mit Wasser genau bestimmt worden ist, wird, gefüllt mit der Flüssigkeit A , mittels eines Hakens und feinen Platindrahtes an der unteren Seite der Wageschale aufgehängt, in ein Glas mit der gleichen Flüssigkeit eingetaucht und das zur Herstellung von Gleichgewicht nötige Gewicht (p') bestimmt. Hierauf wird das Pyknometer mit der Flüssigkeit B gefüllt und das Verfahren zur Bestimmung von p'' wiederholt. Aus der Formel $v(s'' - s') = p'' - p'$ ergibt sich die gesuchte Differenz $s'' - s' = \frac{p'' - p'}{v}$. Ein Vortheil der Methode liegt darin, dass der durch Temperaturverschiedenheit mögliche Fehler relativ sehr gering wird. Ist k der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit B , so wird der Wägungsfehler, welcher dadurch entsteht, dass die Temperatur derselben um (Δt) zu hoch ist, $-v(\Delta t)s''k$ und der Fehler im spec. Gewicht $(\Delta t)s''k$ werden, während er für die Differenzbestimmung nur $(\Delta t)(s'' - s')k$ betragen kann. Die Methode leistet sehr gute Dienste bei Darstellung grösserer Mengen von Titreflüssigkeiten, wenn eine geringe Menge der richtigen Normallösung als

Vergleich zur Verfügung steht, bei Bestimmung des spec. Gewichtes von Wassern, überhaupt von verdünnten Lösungen, deren Dichtigkeitsunterschied ein sehr geringer ist. Schertel.

Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt von Thomas Moore (*Chem. News* 44, 76). Die von überschüssiger Säure befreite Lösung wird mit Ammoniumsulfat zur Bildung der Doppelsalze von Nickel und Kobalt, und dann mit grossem Ueberschuss von Oxalsäure versetzt und aus der klaren Lösung das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Einmalige Fällung soll genügen. Schertel.

Ueber die Bestimmung von Zinkstaub und über ein Gefäss, mit dem man Gase ohne Berücksichtigung von Druck und Temperatur messen kann von Jos. Barnes (*Chem. soc.* 1881, I, 462). Das beschriebene Verfahren unterscheidet sich nur durch unbedeutende nicht vortheilhafte Abweichungen von der Methode Beilstein und Jawein (*diese Berichte* XII, 947), welche der Verf. nicht gekannt zu haben scheint, da er sie nicht erwähnt. Mylius.

Ein neues Verfahren der elektrolytischen Bestimmung des Zinks von H. Reinhardt und R. Ihle (*Journ. pr. Chem.* [2] 24, 193—201). Das Verfahren ist dasselbe wie das von Classen und v. Reis (*diese Berichte* XIV, 1625) mitgetheilte. Die Verfasser bedienen sich zur Bildung der oxalsauren Zinkdoppelsalzlösung des oxalsauren Kalis, da bei Anwendung des Ammoniaksalzes das Zink sich grau und etwas pulvrig abscheidet. Mylius.

Bestimmung des Kaliums als Platindoppelsalz von David Lindo (*Chem. News* 44, 78 ff.). Verfasser gibt die minutiosesten Details seines Verfahrens bei Bestimmung des Kaliums als Chlorplatinkalium und fügt die Ergebnisse zahlreichster Analysen an. Ein Auszug ist unausführbar. Schertel.

Als einfache und sichere Titorsubstanz für Normalalkalien bedient sich H. Bornträger (*Chemiker-Zeit.* 1881, No. 29) des reinen sauren, weinsauren Kalis. Mylius.

Kürbissamenöl hat nach C. Slop von Cadenberg (*Pharm. Centralh.* 1881, 283) das Volumgewicht 0.910—0.915, löst sich in 45 Th. kalten und 12 Th. heissen Weingeists und erstarrt erst bei -17° . Mylius.

Nachweis von Harz in neutralen Fetten und fetten Oelen von W. Rödiger (*Chem.-Zeit.* 1881, Nr. 28). Die Erhöhung des spec. Gewichtes macht fette Oele eines Harzzusatzes verdächtig. Direct nachgewiesen kanu der letztere dadurch werden, dass man 100 g des Oeles mit soviel Kaliumcarbonatlösung 1:3, wie dem vermuteten Harzgehalt gleichkommt, $\frac{1}{2}$ Stunde kocht, nach Erkalten auf 50° mit 100 g Benzin (Petroleumbenzin?) mischt, die Harzseife abtrennt, in

Wasser löst, mit Säure zersetzt, die Abscheidung des noch flüssigen Harzes durch Kochsalzzusatz unterstützt und die ausgeschiedene Masse so lange bei 100° erwärmt, bis das Benzin verflüchtigt ist, worauf eine bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Harzmasse erhalten wird.

Mylius.

Notiz über die Wirkung des in Rohr- und Rübenprodukt vorkommenden Nichtzuckers auf alkalische Kupferlösung von J. H. Tucker (*Chem. News* 44, 99). Die aus Melassen und Rohzucker durch Bleiessig niedergeschlagenen Substanzen reduciren, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt sind, auf 0.1 g ihres Trockengehalts 0.017—0.03 Kupferoxyd. Der Verfasser hält es daher in den meisten Fällen für unnötig, bei Untersuchung von Zucker der Anwendung der Fehling'schen Lösung eine Ausfällung durch Bleiessig vorausgeben zu lassen.

Mylius.

Das specifische Gewicht des Bienenhonigs wurde von Schumacher-Köpp (*Chem.-Zeit.* 1881, 646), wenn das Ausschleudern der Waben nach dem Entdeckeln vorgenommen wurde, 1.39 gefunden, während es nach dem Ausschleudern gedeckelter Waben zu 1.45 gefunden wurde. Demnach ist ein unter 1.4 herabgehendes Volumengewicht des Honigs, entgegen den herrschenden Ansichten, kein sicheres Zeichen, dass der Honig mit Wasser vermischt worden ist.

Mylius.

Trichloressigsäure als empfindlichstes Reagens auf Eiweiss im Harn von A. Raabe (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1881, 445—447). Wenn in eiweishaltigem Harn (1 ccm) ein Stückchen Trichloressigsäure ohne Umschütteln geworfen wird, so dass sich am Boden des Reagensglases eine concentrirte Lösung der Säure bildet, so entsteht eine Zone von ausgeschiedenem Eiweiss, welche auch beim Erwärmen nicht verschwindet, zum Unterschied von ausgeschiedenen Uraten. Letztere scheiden sich überhaupt nicht aus, wenn der Harn auf $\frac{1}{3}$ mit Wasser verdünnt angewendet wird. 0.0295 g Eiweiss lassen sich dadurch in 250 ccm erkennen. Die Empfindlichkeit der Nachweisung von Eiweiss durch Metaphosphorsäure, Salpetersäure, Trichloressigsäure wurde im Verhältniss 1:3.7:6.2 gefunden.

Mylius.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung von Glycogen, Dextrin und Amylum von F. Kratschmer (*Pflüger's Archiv* 24, 134—164). Während die Fällung durch Eisessig für quantitative Bestimmungen ungenügend ist, liefern reine Leberglycogenlösungen bei Fällung mit Alkohol (abs. oder 95 pCt.) genaue Resultate. Zusatz von Salzsäure sowie von Jodquecksilberjodkalium, wie er nach Brücke (*Wien. Acad. Ber.* 63, II, 214) behufs Entfernung der Albuminstoffe u. s. w. angewendet wird, ergab bei längerer Einwirkung bedeutendere Verluste, bei vorsichtigem Verfahren meist solche von einigen Procenten;

in einigen Fällen wurde hier das ausgefällte Glycogen, weil jodhaltig, vor der Wägung noch einmal gefällt und nach Weiss (*Wien. Acad. Ber.* 64, II, 284) mit ammoniakhaltigem Alkohol gewaschen. Indirekte Methoden, Erhitzen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure (1 resp. 2 pCt.) im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade (24 resp. 6 Stunden) und Bestimmung als Traubenzucker zeigten bei der Titirung negative Fehler von 1—2 pCt., bei Gährungsbestimmungen etwas grössere (Anwesenheit von Eiweiss bewirkte meist positive Fehler). Die ziemlich abweichenden Bestimmungen durch Polarisation stimmten besser, wenn die Berechnung nach Hoppe-Seyler als wenn sie nach Tollens ausgeführt wurde. — Das Glycogen bildet häufig Krusten, welche dem Filter anhaften; man erhält es als weisses Pulver, wenn man mit starkem Alkohol verröhrt und decantirt. Das so gewonnene Glycogen, $C_{18}H_{30}O_{15} + 4H_2O$, enthält lufttrocken 13—15 pCt. Wasser, welches durch Schwefelsäure nicht vollständig entzogen wird, wohl aber durch Trocknen bei 115^0 , wobei allerdings das Glycogen zum Theil in Dextrin übergeht (Bernard). Aehnlich verhält sich lufttrockenes Amylum, $C_{12}H_{20}O_{10} + 3H_2O$, mit 16 pCt. Wasser. Herter.

Weitere Beiträge zur quantitativen Analyse der Chloride in salpetersaurer Harnbarytmischung von Louis Habel (*Pflüger's Archiv* 24, 406—424). Habel und Fernholz empfahlen (*diese Berichte* XIII, 2441) in der mit Salpetersäure angesäuerten Harnbarytmischung (zur Harnstoffbestimmung nach Liebig) die Chloride ohne Indicator zu titriren; sie fügen Silbernitrat hinzu bis in der vom Silberchlorid abfiltrirten Flüssigkeit Silbernitrat und Natriumchlorid gleiche Trübung geben. Controlbestimmungen im veraschten Harn stimmten mit den so erhaltenen Resultaten für normalen Harn von Menschen und Herbivoren gut überein; bei Hundeharn war wegen der eintretenden Schwärzung (Ag_2S) ein schnelles Verfahren nothwendig. Herter.

Verdunstung des Glycerins von G. Couttolenc (*Soc. Chim.* 36, 133—136). Um Glycerin, wenn es mit einem flüchtigen Lösungsmittel vermischt vorliegt, zu bestimmen, empfehlen die Einen, letzteres bei $100—110^0$ zu verjagen, bis der Rückstand nichts mehr oder höchstens 0.002 g in 2 Stunden an Gewicht verliert. Andere erhalten Trockenrückstände frei von Glycerin, indem sie 8—10 Stunden auf die genannte Temperatur erhitzen. Diesen Widerspruch aufzuklären, hat der Verfasser einige Versuche angestellt, die zu folgenden Resultaten führen.

1. Wasserhaltiges Glycerin wird bei 90^0 auf dem Wasserbade nach 5 Stunden wasserfrei.
2. Glycerin selber verdunstet bei der nämlichen Temperatur zu 0.00317 g pro Quadratcentimeter Oberfläche. Dieser Betrag nimmt mit sinkender Temperatur rapide ab.
3. Zu-

satz von Sand steigert, da er die Oberfläche vergrössert, die Menge des verdunstenden Glycerins. 4. Bei der Verdunstung von Glycerin-Wassermischungen in verschiedenen Verhältnissen ergab sich, dass bei grösserem Wassergehalt grössere Mengen Glycerin vom Wasserdampf mitgeführt werden, ohne dass die Quantität des verdunstenden Glycerins dem Wassergehalt direkt proportional wäre. 5. Eine scharfe Bestimmung des Glycerins ist mithin bei 90° nicht zu erreichen.

Gabriel.

Bestimmung der Trockenrückstände im Wein von L. de Saint-Martin (Soc. Chim. 36, 139 — 144). Verfasser sucht nachzuweisen, dass die Bestimmung des Trockenrückstandes im Wein nach der älteren Methode (Erhitzen auf 100°) nicht so ungenau ist, wie von mancher Seite angenommen wurde, sondern unter gewissen Bedingungen gute Resultate liefert; dass andererseits die neuere Methode (Verdunstung im Vacuum, Magnier de la Source, *diese Berichte* IX, 1935; Gautier, *ibid.* X, 92) ebenfalls nicht völlig vorwurfsfrei ist. Wenn man nämlich die Verdunstung bei 100° ohne poröse Mittel wie Bimstein, Asbest, Kieselsäure u. s. w., welche sicherlich nicht blos die Verflüchtigung von Wasser und Alkohol, sondern auch die der schwerer flüchtigen Substanzen (Glycerin u. s. w.) befördern, ausführte so zeigte sich nach Versuchen des Verfassers, dass der Trockenrückstand pro 1 Liter Wein nur um 0.5 g im Maximum abnahm, wenn die Trocknungsdauer von 8 auf 15 Stunden erhöht wurde.

Dagegen erhielt de Saint-Martin bereits nach 5 — 6 Stunden einen Trockenrückstand von ziemlich constantem Gewicht, wenn er die Weine durch einen Strom trockener und sehr verdünnter Luft bei 48—50° verdunstete. Bei rothen Weinen zeigt sich im letzteren Falle das Gewicht des Rückstandes höher, als wenn man nach Gautier (Verdunsten im Vacuum über Schwefel- und Phosphorsäure) und zwar bei 13—14° (Wintertemperatur) arbeitet; dieser Unterschied wird dem Weinfarbstoff zugeschrieben, dessen Wassergehalt wahrscheinlich von der Temperatur (d. h. 48—50° resp. 13—14°) beeinflusst wird, und bei ca. 35° (Sommertemperatur) vielleicht mittlere Werthe aufweisen würde. Als der Verfasser das Gewicht des Trockenrückstandes, welches von 5 ccm Wein (ohne Zusatz poröser Körper) bei 100° nach 10 Stunden erhalten war, mit dem mit demselben Wein durch Verdunsten im kühl gehaltenen Vacuum resultirenden Gewicht an Trockenrückstand verglich, fand er die Quotienten 0.8213 — 0.8575, während Gautier 0.789 — 0.759 erhielt. Aus dem Betrag des Rückstandes im Vacuum darf man mithin nicht das Gewicht des Rückstandes bei 100° berechnen wollen. Die allgemeine Annahme einer bestimmten Methode der Bestimmung des Trockenrückstandes erscheint höchst wünschenswerth; bis dahin muss, wenn Zahlen angeführt werden, auch die Methode, welche man befolgte, genannt werden.

Gabriel.

Ueber die quantitative Bestimmung des Chinins als Herapathit von A. Christensen (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1881, 581—592). Der Verfasser kommt durch Prüfung des Chininbestimmungsverfahrens von de Vry zu dem Schluss, dass der säurehaltige Weingeist um so mehr Herapathit löst, je grösser der Säuregehalt ist, dass bei Anwesenheit von viel Cinchonidin Superjodide desselben mit ausfallen, und endlich Chininsuperjodosulfate mit höherem Jodgehalte gebildet werden können, wenn man nicht in der Kälte fällt und nicht bald darauf abfiltrirt.

Mylius.

Modificirter Apparat zum Auffangen der in Wasser gelösten Gase von J. C. Thresh (*Chem. Soc.* 1881, I, 399). Der Apparat enthält zwei durch einen Gummischlauch communicirende, mit Quecksilber beschickte Röhren, in deren eine, durch Senken des Quecksilbers evakuirte, das Gas zunächst geleitet wird. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die dem Original beigegebene Figur verwiesen werden.

Schotten.

Colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure in Nahrungsmitteln von H. Pellet und J. de Grobert (*Compt. rend.* 93, 278). In dieser, einen Auszug nicht gestattenden Abhandlung beschreiben Verfasser genau die von ihnen angewandte Methode, kleine Mengen Salicylsäure im Wein auf colorimetrischem Wege mittelst Eisenchlorid zu bestimmen.

Pinner.

430. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Hugo Bornträger in Würzburg. Verfahren zur Darstellung von arsenfreier und selenfreier Schwefelsäure aus den Sodarückständen des Leblanc-Verfahrens mit Hülfe von Kiesabbränden. (D. P. 15757 vom 8. März 1881.) Die Sodarückstände des Leblanc-Verfahrens werden mit Wasser unter 5 bis 6 Atmosphären Druck ausgelaugt. Die Schwefellauge kommt in einem mit Rührwerk versehenen Behälter mit gemahlenen Kiesabbränden zusammen. Hier bildet sich Schwefeleisen. Wenn keine Reaction auf die Schwefellaugen mehr stattfindet, so kommt die Masse auf eine Reihe Filter. Der Schlamm wird im Kiesofen getrocknet und dann in den heisseren Etagen desselben geröstet. Die abgeröstete Masse dient wiederum zur Zersetzung der Sodarückstandlaugen.

Th. Richters in Breslau. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus den Gasreinigungsmassen vor der Regeneration derselben durch Auslaugen, Ausdämpfen oder durch Durchblasen von Luft durch die Reinigungsmasse.