

## Analytische Chemie.

**Erkennung des Jodes bei Gegenwart von viel Brom** von Philip S. Brito (*Chem. News* 50, 210). Werden Brom und Jod durch Chlor in Freiheit gesetzt und die Lösung mit Chloroform geschüttelt, so wird die Violettfärbung des Jodes von der Braunrothfärbung des in grösserer Menge vorhandenen Broms verdeckt, tritt aber sofort hervor, wenn man Eisenvitriol hinzufügt. Gabriel.

**Eine Modifikation der Dumas'schen Methode zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffes** von G. Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 50, 191). Verfasser bringt die Substanz in einem 10—12 cm langen Porcellanschiffchen in die Verbrennungsröhre, welche in ihrem vorderen Theile wie gewöhnlich mit Kupfer und Kupferoxyd beschickt ist. Die Substanz befindet sich nur in der vorderen Hälfte des Schiffchens, in der hinteren Hälfte, durch einen Asbestpfropf von der Substanz getrennt, liegt geschmolzenes und gepulvertes Kaliumchlorat. Wenn im Laufe der Analyse die Substanz durch vorsichtiges Erhitzen in stickstoffhaltige Kohle verwandelt ist, welche kein Gas mehr abgibt, wird das Kaliumchlorat zum Schmelzen gebracht und dadurch der kohlige Rückstand verbrannt. Die während der Operation nöthige Kohlensäure wird nicht aus einer Schicht von Natriumbicarbonat, sondern mit Hilfe eines Hipp'schen Apparates entwickelt. Beleganalysen lässt die Abhandlung vermissen.

Schertel.

**Bestimmung der schwefligen Säure** von C. L. Reese. Mitgetheilt aus dem *Laboratorium der Universität von Virginia* durch F. P. Dunnington (*Chem. News* 50, 218). Das abgemessene Volum der Lösung von schwefliger Säure wird in einer Flasche mit Glasstöpsel mit einigen Tropfen von schwefelsaurem Titanoxyd versetzt und dann mit Wasserstoffhyperoxydlösung titirt, bis die gelbe Färbung — hervorgerufen durch die Wirkung des Hyperoxydes auf das Titanoxyd — beim Schütteln beständig bleibt. Die Lösung des Wasserstoffhyperoxydes ist auf Chamäleon eingestellt. Die Resultate sind nicht sehr scharf.

Schertel.

**Oxydation von Lösungen der schwefligen Säure und des Natriumsulfites** von C. L. Reese. Mitgetheilt von F. P. Dunnington (*Chem. News* 50, 219). Lösungen von schwefliger Säure und von Natriumsulfit wurden in offenen, von Staub geschützten Flaschen der freiwilligen Oxydation überlassen und das Fortschreiten derselben von Zeit zu Zeit nach der vorher beschriebenen Methode bestimmt. Aus den Resultaten ergibt sich: dass die schwächeren

Lösungen der beiden Verbindungen raschere Oxydation erfahren, und dass die Lösung des Natriumsulfites schwerer oxydirt wird als die der schwefligen Säure.

Schertel.

**Eine rasche Bestimmung des gebundenen Ammoniak**s von J. W. Pratt (*Chem. News* 50, 192). Statt die Ammoniaksalze der Lösung mit kaustischem Alkali zu zersetzen und das Ammoniak in Säure aufzufangen, verjagt der Verfasser das Ammoniak durch Kochen mit einer titrirten Lösung von Natriumcarbonat ( $\frac{1}{10}$  normal) und titirt den Rest des freien Alkalis.

Schertel.

**Nachweis des Arsens als Schwefelarsen mittelst Natriumthiosulfates** von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1884, 527). Der Nachweis ist nur bis auf  $\frac{1}{1500}$ fache Verdünnung möglich, wobei man nur einige Tropfen der Thiosulfatlösung zu der etwa 80° warmen sauren Arsenlösung geben darf.

Schertel.

**Prüfung der concentrirten Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. auf Arsengehalt nach der Kramatomethode** von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 25, 551). Das Verfahren ist dem (*diese Berichte* XVII, Ref. 446) zur Prüfung der Salzsäure beschriebenen ganz analog. Zur Prüfung der Phosphorsäure ist Zusatz von etwas Ameisensäure oder Concentriren der Säure und Erhitzen bis auf etwa 150° vorgeschrieben. Substanzen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung lösen, dürfen zugegen sein. Nitrate sind ausgeschlossen.

Will.

**Zur Ausmittlung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen** von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 22, 653). Nach eingehender Besprechung der für die Isolirung des Arsens bei gerichtlichen Analysen vorgeschlagenen Methoden wird folgendes auf E. Fischer's Vorschrift (*diese Berichte* XIII, 1778) sich gründendes Verfahren empfohlen:

Die zu untersuchenden Substanzen werden nach der Zerkleinerung mit 20 — 30procentiger, arsenfreier Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt, mit 20 g einer 4procentigen arsenfreien Eisenchlorürlösung vermischt und aus einer geräumigen, tubulirten Retorte, deren Hals schräg emporgerichtet, unter einem stumpfen Winkel mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, so abdestillirt, dass etwa 3 ccm in der Minute übergehen. Organische Substanzen, welche grössere Mengen von Wasser enthalten, werden vor dem Vermischen mit Salzsäure event. nach annähernder Neutralisation mit kohlensaurem Natron eingedampft.

Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Arsen ist die Destillation zu wiederholen, jedesmal sind nur  $\frac{2}{3}$  der Lösung überzutreiben. Das Destillat kann direkt im Marsh'schen Apparat geprüft werden oder

das Arsen nach Bunsen mittelst Schwefelwasserstoff oder nach E. Fischer mittelst Jodlösung bestimmt werden. Das Arsen, welches als Arsensäure oder arsenige Säure vorhanden ist, findet sich vollständig im Destillat, von etwa vorhandenem Schwefelarsen wird schon bei der ersten Destillation eine grosse Menge zersetzt, dieselbe aber durch wiederholte Destillation noch vermehrt, von etwa vorhandenem metallischen Arsen geht bei der Operation nur ein kleiner Theil in Form von Chlorarsen über.

Will.

**Zur Anwendung von Salzsäure im Marsh'schen Apparate** von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 22, 681). Die Anwendung von Salzsäure zur Entwicklung von Wasserstoff im Apparate von Marsh ist vielfach, so auch von Dragendorff und Otto, besonders unter Bezugnahme auf eine Arbeit von Wackenroder beanstandet worden, in welcher die Möglichkeit der Verflüchtigung von Zinkchlorid für nicht ausgeschlossen erklärt wurde. Der Verfasser fand, dass sich in diesem Apparate das Arsen in Folge der stürmischeren Gasentwicklung in Salzsäure viel schneller und in kleineren Mengen nachweisen lässt, als in kalter verdünnter Schwefelsäure.

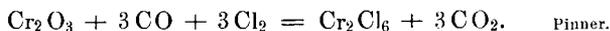
Während kleinere Mengen arsenige Säure als  $\frac{1}{100}$  mg mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure (1:4) ohne Erwärmen nicht oder nur undeutlich nachgewiesen werden konnten, war es bei Ersatz der Schwefelsäure durch 15 procentige Salzsäure leicht noch  $\frac{1}{500}$  mg arsenige Säure aufzufinden. Gleich günstige Resultate ergab die Anwendung von 10 — 20 procentiger Salzsäure, auch wenn die Trockenröhre nur mit Chlorcalcium, nicht mit Aetzkali gefüllt war. Otto beobachtete die Bildung von Spiegeln in der Reduktionsröhre nach den Einbringen stark salzsaurer Flüssigkeiten in den Marsh'schen Apparat, welche sich bald nach Beendigung des Versuches, wenn Luft in den Apparat eindrang, in einen weissen, kaum sichtbaren Anflug verwandelten. Er hielt dieselben für Zinkspiegel. Nach der Ansicht des Verfassers entstehen solche Spiegel nur, wenn kein Arsen vorhanden ist und nur, wenn eine sehr stürmische Wasserstoffentwicklung statt hat. Er hält sie nicht für metallisches Zink, weil die Oxydation derselben in Berührung mit Luft zu leicht von statten geht, eine Verwechselung derselben mit den beständigen Arsenspiegeln jedenfalls für ausgeschlossen.

Will.

**Trennung von Zink und Nickel** von Thomas Moore (*Chem. News* 50, 151). Die beiden Metalle werden aus möglichst säurefreier Lösung durch Ueberschuss von Schwefelammoniak gefällt und der Niederschlag der Sulfide durch Erwärmen mit Cyankalium gelöst. Die Lösung wird verdünnt, mit einigen Cubikcentimetern Natriumacetat versetzt, mit Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Hierdurch

wird das Zink völlig nickelfrei als Sulfid abgeschieden und mit heissem, etwas Natriumacetat und Schwefelwasserstoff haltendem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Königswasser zur Trockne gedampft und das Nickel nach einer der bekannten Methoden bestimmt. Verfasser rühmt den Ergebnissen Genauigkeit nach. Schertel.

**Ueber einige Reaktionen der Chlorchromsäure** von Quantin (*Compt. rend.* 99, 707). Verfasser hat durch Ueberleiten eines Gemenges von Chlor und Kohlenoxyd über rothglühendes Chromoxyd Chromchlorid erhalten, ebenso beim Leiten eines Gemisches von Chlorchromsäure, Kohlenoxyd und Chlor durch ein auf 500—600° erhitztes Rohr. Die Reaktion erfolgt in der Weise, dass durch das Kohlenoxyd die Chlorchromsäure zu Chromoxyd und Chromchlorid reducirt wird und letzteres wird dann durch die gemeinschaftliche Wirkung von Kohlenoxyd und Chlor in Chromchlorid verwandelt:



**Schnelle Bereitung titrirter Flüssigkeiten von Schwefelkohlenstoff** von Ach. Livache (*Compt. rend.* 99, 697). Die Methode beruht darauf, dass eine mit etwas Petroleum versetzte Seifenlösung mit Schwefelkohlenstoff eine Emulsion giebt, die man verdünnen kann, ohne dass der Schwefelkohlenstoff sich abscheidet. Pinner.

**Ueber die Bildung des Salpeters in den Pflanzen** von Berthelot und André (*Compt. rend.* 99, 683). Die Verfasser recapituliren zunächst die in ihren früheren Abhandlungen veröffentlichten Resultate ihrer Untersuchungen über obigen Gegenstand. Die grösste, sowohl relative, wie absolute Menge des Salpeters kommt in den Stengeln vor, nächst dem in den Wurzeln; die Wurzelfasern, die Blüten, die Blätter namentlich enthalten am wenigsten davon, letztere weil die in ihnen durch das Chlorophyll vermittelten Reduktionsvorgänge die Nitate zu zerstören streben. Die relativ grösste Menge Salpeter findet sich in der Pflanze kurz vor der Blüthezeit, vermindert sich alsdann während der Blüthe- und Fruchtzeit, um wieder zu steigen, wenn die Reproduktionskraft abnimmt und beträgt am Ende des Wachstums zwar relativ weniger, aber absolut mehr als beim Beginn der Blüthezeit. Die Abnahme des Salpeters während der Blüthe- und Fruchtzeit kommt daher, dass die Pflanze den Stickstoff zur Erzeugung der Proteinsubstanzen der Blüthe und des Samens verbraucht. Eine zu starke Ernährung der Pflanze, welche die Bildung der grünen Theile zu sehr fördert, vermindert den Gehalt der Pflanze an Salpeter. — Die Frage, ob der Salpeter in der Pflanze erzeugt oder als solcher aus dem Boden aufgenommen werde, haben die Verfasser

durch vergleichende Analysen des Salpetergehalts des Bodens und der salpeterreichen Pflanzen dahin entschieden, dass das erstere der Fall ist.

Pinner.

**Der Wirkungswerth des künstlichen und sublimirten Indigotins** von Skälweit (*Repert. anal. Chem.* IV, 247). Der vom Verfasser früher aufgestellte Satz (*diese Berichte* XVII, Ref. 86) dass Indigotin in grosser Verdünnung auf Wasserstoffhyperoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure im Verhältniss des disponiblen Sauerstoffes dieser Verbindungen wirke, ist bezüglich der salpetrigen Säure nicht immer zutreffend. Dagegen wird Indigotin in verdünnter Lösung 1:10000 durch Chamäleon nicht weiter als zu Isatin oxydirt. Ein Vergleich eines von Baeyer künstlich dargestellten Indigotins mit mehreren im Handel vorkommenden zeigte, dass die letzteren noch verschiedene fremde auf Chamäleon wirkende Substanzen enthalten. Eine Lösung von reinem Indigotin 1:5000 ist so stark, dass 10 ccm derselben nach der Marx'schen Methode der Salpeterbestimmung im Trinkwasser fast genau 4.4 mg Salpetersäure anzeigen.

Schertel.

**Bemerkungen über das Phenolphtalein** von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* 22, 605). Die Arbeit enthält eine Reihe von Angaben über die Empfindlichkeit der Phenolphtaleinlösungen, die Anwendbarkeit von Phenolphtaleinpapier und das Verhalten des Farbstoffs gegen Kohlensäure, hinsichtlich dessen die Angaben von Warder und Thomson bestätigt werden. Auch Flückiger findet, dass zur Titrirung von Ammoniak Phenolphtalein unbrauchbar ist, weil die Ammoniaksalze (und ebenso die Salze der Alkaloide) gegen dasselbe wie freie Säuren reagiren. Die freien Alkaloide, wenigstens die festen vermögen weder in wässriger noch in weingeistiger Auflösung das Phenolphtalein zu röthen.

Will.

**Einfluss des Wassers auf die genaue Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig** von M. Luzzatto (*Gazz. chim.* XIV, 251—256), Bekanntlich verlangen beim Bestimmen des Harnstoffs nach Liebig verdünnte Harnstofflösungen eine grössere, concentrirtere eine geringere Menge Quecksilbernitrats bis zum Eintritt der Endreaktion. Man ändert daher beim Anstellen der einzelnen Proben, besonders wenn man es mit geringen Flüssigkeitsmengen zu thun hat, durch Hineinspritzen der Probetropfen in die Gesamtflüssigkeit das Endresultat, worauf schon Pflüger aufmerksam gemacht hat (Siehe E. Pflüger, *Arch. f. d. ges. Physiol. d. Menschen*, Bd. 21, 248 und 249 und Bd. 23, 128). Ueber den Einfluss der Verdünnungen stellt Verfasser quantitative Versuche an und zieht aus denselben den Schluss, dass für je 20 ccm zugefügten Wassers zu 1 oder 2 ccm der Harnstofflösung beliebiger Concentration, wenn dieselbe nur nicht 6 pCt. übersteigt,

0.3 ccm. der angewandten Quecksilbernitratlösung abgezogen werden müssen; 0.15 ccm dagegen wenn die Quantität der Harnstofflösung 5 oder 10 ccm beträgt. — Will man ferner bei Titrirung einer Quecksilbernitratlösung eine Harnstofflösung anwenden, welche 2 ccm übersteigt, so darf der Titre derselben nicht höher als 1 pCt. sein; will man aber einen höheren Titre anwenden, so darf die Harnstofflösung 2 ccm nicht übersteigen. — Was die Beantwortung der Frage, welches die Ursache sei, dass die Quantität des nöthigen Quecksilbernitrats mit dem Concentrationsgrade der Lösungen variire, so weist Verfasser die Pflüger'sche Erklärung, (siehe l. c.) nicht vollständig zurück, findet aber eine Erklärung auch darin, dass die Endreaktion bei übermässiger Verdünnung in einem Tropfen nicht mehr erkannt werde.

Dennstedt.

---

## Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

William Jones Menzies in St. Helens, County of Lancaster, England. Verfahren zur Concentration bezw. Reinigung der Schwefelsäure. (D. P. 28768 vom 25. Januar 1884.) Man geht von der gewöhnlichen, rohen, salpetersäurehaltigen Kammersäure von nicht weniger als 58° B. aus, oder man nimmt Schwefelsäure ziemlich gleicher Stärke, der man Salpetersäure oder ein sonstiges Oxydationsmittel zusetzt, um Eisensalze von niedriger in solche von höherer Oxydationsstufe und arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln. Die Säure wird in eine eiserne Pfanne oder Blase gebracht, die mit einem Condensationsapparat aus gewöhnlichen Eisenrohren communicirt. Durch Einleiten von Heizgasen in die die Seiten der Pfanne oder Blase, aber nicht deren Boden umgebenden Heizkanäle wird die Säure bis zum Kochen erhitzt. Sobald die Säure aus den in den Condensator überdestillirenden Dämpfen etwa 60° B. zeigt, stellt man die Erhitzung ein, lässt abkühlen und absitzen und zieht die eisen- und arsenikfreie klare Säure von dem niedergeschlagenen Eisenoxyd und der Arsensäure ab.

Walter Weldon in Burstow. Fabrikation von Soda. (Engl. P. 5605 vom 3. December 1883.) Durch dies Verfahren soll der Leblanc-Process mit dem Ammoniaksodaprocess vereinigt werden.