

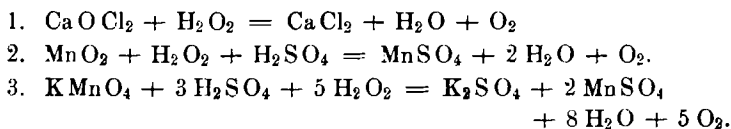
## Analytische Chemie.

**Die Citratmethode der Phosphorsäurebestimmung**, von O. Reitmair (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 89, 702). An eine vollständige Literaturgeschichte der Citratmethode knüpfen sich *Betrachtungen* über die Fehlerquellen des Verfahrens, deren practisches Resultat folgendermaassen zusammengefasst wird: Die von vielen Leuten beobachtete Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniakmagnesia beruht auf der Thatsache, dass selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Magnesiamischung das gebildete Doppelsalz,  $\left. \begin{array}{l} (\text{NH}_4)_3 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \\ \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \end{array} \right\}$ , nie ganz vollständig zerlegt wird. Doch ist der hierdurch verursachte Minusfehler ziemlich constant und kann durch Anwendung einer grossen Substanzmenge auf das procentische Ergebniss weniger Einfluss haben. Der Zusatz von Ammoniumcitrat zur Lösung der Phosphate im Ammoniak kann beliebig erhöht werden, doch muss mit dieser Erhöhung die Zugabe von Magnesiamischung Schritt halten, widrigenfalls der Verlust an unzerlegtem Doppelsalz um so grösser ist, je geringer der Ueberschuss von Magnesiamischung, welche die Zerlegung bewirkt.

F. Mylius.

**Ueber die Werthbestimmung des Chlorkalks, Braunsteins und Chamäleons auf gasvolumetrischem Wege**, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 6—11). Der Verfasser zeigt, wie man mit Hülfe des Nitrometers die in der Ueberschrift genannten Producte mit ausreichender Genauigkeit analysiren kann. Als Mittel zur Zersetzung dient Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Concentration nicht genau bekannt zu sein braucht. Der gasanalytische Apparat wird in Gestalt des früher (*diese Berichte* XVIII, 2030) beschriebenen Ureometers benutzt, d. h. eines Nitrometers, an welchem mit Kautschukverbindung der Entwicklungskolben hängt. Derselbe ist zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz bestimmt, während ein Einsatzbecher das Wasserstoffsuperoxyd enthält. Durch Umstürzen dieses Bechers und Bewegen des Kolbens wird das Zusammenfliessen der Reagentien und dadurch die Sauerstoffentwicklung bewirkt. Die Gasbürette kann an Stelle von Quecksilber auch mit Wasser gefüllt werden, da die geringe Absorption des Sauerstoffs keinen merklichen Fehler verursacht. Die Bestimmung des Chlorkalks geschieht in alkalischer, diejenige des Braunsteins und des übermangansauren Kalis in saurer Mischung. Die Methode wird besonders auch zur Titerstellung von Permanganatlösungen für die Maassanalyse empfohlen. Einzelheiten sind in der Originalmittheilung nachzulesen. Für die

Berechnung der analytischen Werthe kommen folgende Gleichungen in Betracht:



F. Mylius.

**Die Analyse des Braunsteins mittels Wasserstoffsuperoxyds**, von Anton Baumann (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 72—79). Die Analyse kann man in dreierlei Weise vornehmen, nämlich gewichtsanalytisch, maassanalytisch und gasanalytisch. 1. Der Werth des Braunsteins wird aus dem Sauerstoffverlust berechnet; die Zersetzung geschieht in einem Apparate, welcher nach dem Prinzip der Kohlensäurebestimmungsapparate von Fresenius-Will gebildet ist. Zur Erzielung genauer Werthe verwendet man von dem fein zerriebenen Braunstein wenigstens 2—3 g, 40 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und 30 ccm Schwefelsäure von 25 pCt. Die Wasserstoffsuperoxydlösung lässt man allmählich zu dem Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure fließen, bis die Zersetzung vollendet ist. 2. Bei der maassanalytischen Methode wird 0.4 bis 1 g Braunstein im Kolben mit 50 ccm einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bestimmten Gehaltes eine halbe Stunde lang digerirt und darauf das unzersetzte Superoxyd mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Die Methode ist genau und übertrifft an Schnelligkeit und Bequemlichkeit die übrigen Titrimethoden der Braunsteinanalyse. 3. Die gasvolumetrische Methode ist bereits von Lunge in Vorschlag gebracht worden (siehe das vorstehende Referat). Der Verfasser empfiehlt für genaue Bestimmungen die Anwendung der Azotometer nach P. Wagner, Knop oder Soxhlet, sowie des Dietrich'schen Apparates, und erörtert die Fehlerquellen der Methode, welche aber bei einiger Sorgfalt zu vermeiden sind. Um die Berechnung des Endresultates bequemer zu machen, ist eine Tabelle mitgetheilt, in welcher die 1 ccm Sauerstoff entsprechenden Mengen Mangansuperoxyd verzeichnet sind, wenn die Messung zwischen 10 und 25°, sowie zwischen 700 und 770 mm Druck geschieht. — Die 3 Methoden liefern ziemlich übereinstimmende und richtige Werthe; mit den nach der zuverlässigen Methode Bunsen's erhaltenen Zahlen stimmen am besten die Ergebnisse der gasanalytischen Bestimmung.

F. Mylius.

**Tabellen zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen und zur Werthbestimmung des Chlorkalks**, von L. Vanino (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 80—83). Zur Werthbestimmung wird die Zersetzung der Substanzen durch Wasserstoffsuperoxyd benutzt nach Lunge's Vorschlag (siehe die vorhergehenden Referate). Die

Analyse des Chlorkalks geschieht jedoch ohne Hinzufügung von Alkali mit der schwach sauren Wasserstoffsperoxydlösung des Handels unter Benutzung von P. Wagner's Azotometer. Die Tabellen enthalten das Gewicht von 1 ccm Sauerstoff und von 1 ccm Chlor zwischen 10 und 25° sowie zwischen 700 und 770 mm Druck. F. Mylius.

**Zur gasvolumetrischen Analyse durch Wasserstoffsperoxyd**, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 136—139). Es ist in dem Aufsätze von den Beobachtungen die Rede, welche A. Baumann und L. Vanino über den gleichen Gegenstand gemacht haben (vergl. die vorhergehenden Referate); besonders erwähnt mag werden, dass Lunge die Zersetzung des Chlorkalks durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Mischung deswegen vornimmt, weil der Chlorkalk stets etwas Kohlensäure enthält. Die Tabellen zur Reduction der Gasvolumina werden jetzt nach Lunge's Ansicht durch die Anwendung des neu construirten Gasvolumeters (*diese Berichte* XXIII, 440) überflüssig werden. F. Mylius.

**Ueber die Herstellung von Gasreductionsröhren im fertigen Zustande**, von G. Lunge (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 227—229). Der Aufsatz enthält eine Anweisung für die Mechaniker zur Herstellung transportfähiger Volumerröhren, welche 100 ccm Luft bei Normaldruck und Temperatur einschliessen. F. Mylius.

**Vorschlag zur Füllung des Lunge'schen Gasreductionsinstrumentes**, von Herm. Rey (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 229—230). Ein mit Luft gefülltes oben geschlossenes Rohr von etwa 130 ccm Inhalt wird über Quecksilber auf den Siedepunkt des Wassers erhitzt, bis keine Ausdehnung mehr erfolgt. Die Höhe der Quecksilberschicht ( $h$  in mm), in welche das Rohr eintauchen muss, damit das erkaltete Luftvolumen 100 ccm von Normaldruck und Temperatur beträgt, kann aus dem Volumen des Gefässes und dem Barometerstande mit Hülfe einer Tabelle abgelesen werden. Die Berechnung der Tabelle geschah nach der Formel:

$$h = \frac{760 \cdot 100 (1 + 0.00367 t)}{V (1 + 3 \beta t)} - (B - f).$$

Darin bedeutet  $t$  die Siedetemperatur des Wassers,  $B$  den Barometerstand,  $f$  die Spannkraft des Quecksilberdampfes,  $V$  das Volumen des Instrumentes und  $3 \beta$  den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases. F. Mylius.

**Bestimmung des Cadmiums als Sulfid durch Fällen mit Schwefelnatriumlösung**, von W. Minor (*Chem.-Ztg.* 1890, S. 439, siehe auch *diese Berichte* XXIII, 256). Kurze Angabe, wie sich diese Bestimmung sowohl gewichtsanalytisch als maassanalytisch durchführen lässt. Will

**Die Trennung des Kupfers vom Arsen mittelst des elektrischen Stromes**, von Le Roy und W. Mac Cay (*Chem.-Ztg.* 1890, 509). Die Lösung eines Alkaliarseniates, welche mit Ammoniak stark alkalisch gemacht ist, wird durch einen Strom von 6 Meidingerementen nicht verändert und enthält selbst nach tagelanger Einwirkung des Stromes keine arsenige Säure. Aus einer mit Alkaliarseniat versetzten ammoniakalischen Lösung eines Kupfersalzes fällt das Kupfer völlig frei von Arsen aus. Die für die Einwirkung des Stromes geeignete Lösung braucht keinen grossen Ueberschuss von Ammoniak zu enthalten.

Schertel.

**Ueber ein allgemein anwendbares Verfahren zur volumetrischen Bestimmung gebundener Schwefelsäure**, von Launcelot W. Andrews (*Americ. Chem. Journ.* 11, 567—571). Das Verfahren gründet sich auf folgende Reihe von Reactionen. 1. Aus der heissen Lösung des Sulfates wird die Schwefelsäure durch eine Lösung von Baryumchromat in Salzsäure gefällt. 2. Nach der Fällung wird die noch heisse Lösung zur Ausfällung des überschüssigen Baryumchromates durch reines (d. h. von Gyps sowie von Baryum und Strontium freies) Calciumcarbonat neutralisirt und heiss filtrirt. 3. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. — Das angewandte Baryumchromat muss von löslichen Chromaten und von Baryumcarbonat völlig frei sein. Ist die Schwefelsäure an Nickel, Zink oder Eisenoxyd gebunden, so muss zur Neutralisation nach der Fällung mit Baryumchromat Ammoniak angewandt werden, weil durch Kochen mit Calciumcarbonat basische Chromate der genannten Metalle ausgeschieden werden. Man setzt Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction zu und kocht den Ueberschuss weg. Das Baryumchromat scheidet sich in diesem Falle in feinerer Vertheilung aus und ist geneigt, durch das Filter zu gehen.

Schertel.

**Ein Verfahren zur Entdeckung und Bestimmung des Petroleums im Terpentinöl**, von W. M. Burton (*Amer. Chem. Journ.* 12, 102—104). Man lässt das zu untersuchende Terpentinöl aus einem Hahntrichter in das dreifache Volumen rauchender Salpetersäure, welche sich in einer mit Rückflusskühler verbundenen, mit Wasser gekühlten Flasche befindet, langsam eintropfen. Sobald die Reaction völlig vorüber ist, wird der Inhalt der Flasche in einen langen Scheidetrichter übergeführt und so lange mit heissem Wasser behandelt, bis die Oxydationsproducte der Terpene entfernt sind. Das unangegriffene Petroleum wird sodann abgetrennt und gewogen.

Schertel.

**Eine empfindliche Probe auf Unreinigkeiten im Quecksilber**, von G. Gore (*Chem. News* 61, 40). Zwei Portionen reinstes Quecksilber in einem Elektrolyt wurden durch isolirte Platindrähte mit einem astatischen Torsionsgalvanometer von 100 Ohm Widerstand verbunden und die eine dieser Quecksilberportionen mit einer so geringen Menge eines sehr verdünnten Amalgams von bekanntem Gehalte versetzt, dass eben noch eine durch die Lupe erkennbare Ablenkung der Nadel erfolgte. Als Elektrolyt dienten jedesmal 120 ccm Wasser, welche mit einer Säure oder einem Salze versetzt waren. Es erfolgte noch erkennbare Wirkung durch:

Ein Theil	(65 mg HCl oder H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in 120 ccm Wasser.) in Theilen Quecksilber	(0.650 g KCl in 120 ccm Wasser.) in Theilen Quecksilber
Mg . . .	110 274 000 000	13 430 858 806
Zn . . .	104 950 000 000	18 034 482 758
Cd . . .	184 828 432	10 404 225
Sn . . .	38 900 000	8 831 632
Cu . . .	15 484 375	1 640 160
Bi . . .	9 762 300	1 621 000
Pb . . .	5 651 149	1 050 341
Ag . . .	905	79

2000 Theile Quecksilber wurden mit 6 Theilen einer Mischung der oben genannten acht Metalle versetzt und dann das Quecksilber abdestillirt. Das Destillat, in der beschriebenen Weise mit reinstem Quecksilber zu einem Elemente verbunden, bewirkte noch eine schwache Ablenkung der Nadeln; nach einer zweiten Destillation war keine Abweichung zu bemerken.

Schertel.

**Bestimmung der Fettsäuren im Alizarinöl**, von Fred. Guthrie (*Chem. News* 61, 52). Etwa 5 g Oel werden in einem kleinen Becherglase ausgewogen, mit wenig Wasser in eine 200 ccm Flasche übergespült und mit 10 ccm Normalnatron eine halbe Stunde lang in schwachem Sieden erhalten. Man fügt dann 20 ccm Normal-schwefelsäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde lang und bringt den Inhalt der Flasche auf ein gewogenes Filter, wobei man die Flasche mehrmals mit kochendem Wasser heftig ausschüttelt und jedesmal durch dasselbe Filter filtrirt. Die Fettsäuren werden mit kochendem Wasser völlig ausgewaschen und das Filter mit dem Fette in einer gewogenen Platinschale bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet.

Schertel.

**Die Liqutation von Gold- und Platinlegirungen**, von Edward Matthey (*Chem. News* 61, 111—113). Mit Gold legirtes Platin sammelt sich beim Erstarren im Centrum der Masse an, so dass Proben von der Aussenseite eines Barrens genommen, gold-

reicher erscheinen als die ganze Legirung. Eine aus 900 Theilen Feingold mit 100 Theilen Platin geschmolzene und in eine Kugelform gegossene Legirung enthielt nach dem Erstarren im centralen Theile 845 Gold und 146 Platin.

Schertel.

**Die Bestimmung sehr geringer Mengen Goldes**, von George Tate (*Chem. News* 61, 43—46, 54—55, 67—70). Das bekannte Verfahren, geringe Mengen Goldes durch Messung des Durchmessers der ausgebrachten Körner quantitativ zu bestimmen, hat Verfasser durch Anwendung des Mikroskopes und eines angepassten Maassstabes soweit ausgebildet, dass er noch Gewichte von 0.00001 Grain = 0.00065 mg, ja selbst noch 0.000001 Grain ermitteln kann. Auch die Scheidung so geringer Goldmengen von Silber gelingt noch. Der Goldverlust bei der Scheidung von 0.065 mgr Gold von Silber beträgt 5 pCt.; mit abnehmendem Gold- und wachsendem Silbergehalte des Kornes steigert sich der Verlust. Nach Versuchen des Verfassers enthält ein langsam erkalteter güldischer Bleiregulus in allen Theilen seiner Masse das Gold so gut wie gleichmässig vertheilt. Die Einzelheiten des Verfahrens können nicht in einem Auszuge gebracht werden.

Schertel.

**Ueber die Bestimmung des gesammten Stickstoffs in den Düngern**, von E. Aubin und J. Quenot (*Bull. soc. chim.* [3], 3, 322—326). Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes, welcher in verschiedenen Formen in den Düngemitteln enthalten ist, schlagen die Verfasser folgendes Verfahren ein. Ein Gramm der Probe wird auf einem kleinen Filter mit 30—40 ccm einer 2 procentigen Tanninlösung behandelt. Dadurch werden die Nitrate und die meisten Ammonsalze gelöst, während der Stickstoff organischer Verbindungen in unlösliche Form gebracht wird. Das Filter sammt Inhalt wird nach Kjehdahls Vorschrift behandelt; bevor man jedoch zur Destillation schreitet, giebt man den wässrigen Auszug hinzu, so dass man den in Ammoniak umgewandelten Stickstoff der organischen Verbindungen und denjenigen der Ammoniaksalze erhält. Der Stickstoff der Salpetersäuren wird nach Schlösing's Methode ermittelt. Enthält der Dünger Magnesiumammoniumphosphat, so wird 1 g desselben, mit 0.5 g Tannin gemischt, fünfzehn Stunden lang mit 150 ccm Seltzerwasser digerirt, in welchem das Phosphat leicht sich löst. Man filtrirt, wäscht mit Seltzerwasser nach und behandelt den Rückstand nach Kjehdahl. Aus der Lösung erhält man durch Destillation mit Natron den Stickstoff der Ammoniaksalze.

Schertel.

**Nachweis der Benzoësäure in Nahrungsmitteln**, von E. Mohler (*Bull. soc. chim.* (3) 3, 414—416). Zur Nachweisung der als Antisepticum bisweilen verwendeten Benzoësäure im Biere und

anderen Flüssigkeiten wird in folgender Weise verfahren. 100 ccm der Flüssigkeit, die mit einigen Tropfen Natronlösung alkalisch gemacht sind, werden auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft, darauf mit Salzsäure schwach angesäuert, mit gewaschenem Sande gemengt und mit etwa 20 ccm Aether mehrere Male ausgezogen. Die vereinten Lösungen lässt man freiwillig verdunsten. Der Rückstand wird mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und bis zur Entwicklung reichlicher Dämpfe von Schwefelsäure erhitzt, wodurch die Extractivstoffe verkohlen. Dann setzt man in kleinen Antheilen einige Decigramme festen Natriumnitrates hinzu, worauf die Flüssigkeit sich klärt und farblos erscheint. Man lässt erkalten und giesst die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit in überschüssige Ammoniaklösung. Nach Zusatz eines Tropfens von Ammoniumsulfhydrat entsteht, falls Benzoësäure zugegen ist, eine rothbraune Färbung, weil die entstandene Metadinitrobenzoësäure durch Schwefelammonium zur entsprechenden Diamidosäure reducirt wird.

Schertel.

**Bestimmung des Acetons als Jodoform**, von G. Arachequesne (*Compt. rend.* 110, 642—644). Aehnlich wie Vignon (*diese Berichte* XXIII, Ref. Heft 8) haben die Verfasser beobachtet, dass die Bestimmung des Acetons im Holzgeist durch Ueberführung in Jodoform nach der von Krämer gegebenen Vorschrift nur dann zulässig ist, wenn etwa bis zu 1 pCt. Aceton vorhanden ist. Beträgt der Acetongehalt dagegen 1.5—30, so verdünnt man den betreffenden Holzgeist mit dem 100fachen Volumen Wasser und wendet 5 ccm dieser Mischung an. Beträgt der Acetongehalt über 30 pCt., so werden 5 ccm mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und 5 ccm dieser Mischung mit 2fach normaler Jodjodkaliumlösung bis zur vollendeten Fällung versetzt.

Gabriel.

**Bestimmung des Fettes der Milch**, von Lez é (*Compt. rend.* 110, 647—649). In einem Kolben mit langem, in  $\frac{1}{10}$  ccm getheiltem Hals giebt man 100 Theile Milch und 200—250<sup>o</sup> reine starke Salzsäure, erhitzt das Ganze bis zur Bräunung, fügt Ammoniak bis zur Klärung hinzu, füllt soviel warmes Wasser zu, dass das Niveau in die Theilung fällt und liest das Volumen des oben schwimmenden Fettes direct an der Theilung ab. Das Gewicht des Fettes ist gleich dem Volumen  $\times$  0.9, da die Dichte des Fettes beim Schmelzpunkt 0.9 beträgt.

Gabriel.

**Das Calciumplumbat und seine Verwerthung zur Aschenbestimmung von vegetabilischen Substanzen, Nahrungs- und Genussmitteln**, von Wilhelm Kwasnik (*Arch. d. Pharm.* 228, 1890, 178—182). Eine Reihe von Versuchen hat den Beweis erbracht, dass

die Dauer von Aschenbestimmungen sich erheblich verkürzen lässt, wenn man der zu verglühenden Substanz ein gewogenes Quantum Calciumplumbat zusetzt. Létzteres giebt einen Theil seines Sauerstoffs zur Verbrennung der organischen Substanz ab und wird durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft leicht regenerirt. Freund.

**Ein neues Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes**, von Georg Kassner (*Arch. d. Pharm.* 228, 1890, 182—186). Die maassanalytische Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes erfolgt in der Weise, dass die Lösung desselben zu Ferrocyankalium reducirt und letzteres dann mit Permanganat in das Ferrisalz zurückverwandelt wird. Verfasser schlägt nun vor, an Stelle der früher angewandten Reducionsmittel Wasserstoffsperoxyd zu gebrauchen, welches bei Gegenwart von Alkali in folgender Weise wirkt:  $\text{Fe}_2(\text{CN})_6 \cdot (\text{KCN})_6 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{KCN})_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Der Ueberschuss an Wasserstoffsperoxyd wird durch Kochen beseitigt, die Lösung dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganat titrirt. Freund.

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 23. April 1890

**Apparate.** E. Passburg in Breslau. Vacuumtrockenapparat für trockene, breiige oder krümelige Körper. (D. P. 49905 vom 13. April 1888, Kl. 82.) Der Apparat besteht aus zwei mit einander verbundenen Cylindern mit Heizschnecke; im ersteren wird das Gas vortrocknet, im letzteren fertiggestellt. Beide Cylinder stehen mit einer Evacuirungsvorrichtung in Verbindung. Die Einrichtungen für Füllung und Entleerung des Fertigtrockencylinders sind so getroffen, dass in letzterem das Vacuum dabei erhalten bleibt.

M. Körner in Dresden. Rotirender Cylinder-Trockenapparat. (D. P. 51010 vom 15. März 1889, Kl. 82.) Für den Lauf des zu trocknenden Materials ist durch eine Anzahl concentrisch in einander oder parallel zu einander angeordneter rotirender Cylinder