

Analytische Chemie.

Ueber die Beurtheilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser, von F. Mylius und F. Foerster (*Zeitschr. f. Instrumentenk.* 1891, 311—330). Glasgefäße sollen sich bei chemischen Operationen widerstandsfähig erweisen gegen Wasser, gegen Alkalien und gegen Säuren. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich ausschliesslich mit der Angreifbarkeit von Glasgefäßen durch Wasser. Bisher vermochte man nicht, dieselbe nachzuweisen oder zu messen (ausser durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens), wenn die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur geschah; den Verfassern gelang dies mit Hilfe der in *diesen Berichten* XXIV, 1482 beschriebenen Methode, bei welcher das in Lösung gegangene Alkali durch Schütteln mit ätherischer Eosinlösung an Jod-Eosin gebunden und seiner Menge nach an der entstandenen Farbenintensität erkannt wird. Unter der Bezeichnung »Alkali« sind hier auch die kleinen in Lösung gehenden Mengen Kalk (Magnesia-Bleioxyd-Zinkoxyd) mit inbegriffen. Es wird die Voraussetzung gemacht, dass die »Brauchbarkeit« der Glasgefäße sich umgekehrt verhält wie die Mengen der in Lösung gehenden Alkalien; diese Voraussetzung ist jedoch insofern einseitig, als dabei die gelöste Kieselsäure ausser Acht gelassen ist.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Sorten Kolben und Flaschen angestellt, welche als besonders gut aus dem Handel bezogen waren. In der ersten Versuchsreihe wurden die Mengen Alkali festgestellt, welche bei 24stündiger Behandlung der Glasgefäße mit neutralem Wasser von 20° in Lösung gingen. Während die einzelnen Exemplare derselben Lieferung sich gleich verhielten, zeigten sich bei den verschiedenen Lieferungen sehr beträchtliche Unterschiede; die folgenden Zahlen bedeuten die von 100 qcm Oberfläche abgegebenen Mengen Alkali, ausgedrückt in tausendstel Milligramm Natron.

A) Kolben.	B) Flaschen.
No. 1 = 5	No. I = 23
» 2 = 10	» II = 30
» 3 = 12	» III = 31
» 4 = 14	» IV = 42
» 5 = 25	» V = 76
» 6 = 53	» VI = 189
» 7 = 66	» VII = 201
» 8 = 66	» VIII = 339
» 9 = 83	» IX = 498
» 10 = 309	
» 11 = 435	

Versuchsreihe II. Durch successive Behandlung der Gefässe mit neutralem Wasser an vielen hintereinander folgenden Tagen, und jedesmalige Prüfung, wird festgestellt, dass die in gleichen Zeiten in Lösung gehenden Mengen Alkali zunächst sehr schnell abnehmen, um sich bei längerer Dauer der Digestion einem constanten Werthe zu nähern; so ergibt z. B. die Flasche No. VII die auf 24stündige Einwirkung berechneten Zahlen:

Digestionsdauer	1 Tag	2 Tage	4 Tage	11 Tage	18 Tage	25 Tage
	202	65	20	11	8.8	4.5

Die Unterschiede der verschiedenen Glassorten sind auch nach langer Digestionsdauer noch sehr deutlich ausgeprägt. Zur Erklärung dieses Verhaltens genügt es anzunehmen, dass das Glas in allen Schichten gleichartig zusammengesetzt sei, und dass, nachdem die oberste Schicht ausgelaugt ist, der weitere Uebergang von Alkalien in die Lösung durch Diffusionsvorgänge erschwert wird. In den Versuchsreihen III und IV wird die Wirkung des Wassers von 80° studirt; auch hier erfolgt mit der Dauer der Digestion allmählich eine Abnahme der Angreifbarkeit. Das Verhältniss der Angreifbarkeit durch kaltes und heisses Wasser ist für die einzelnen Glassorten verschieden. Die Versuchsreihen V und VI zeigen, bis zu welchem Grade die Gefässe durch längere Einwirkung von kaltem und heissem Wasser für den Gebrauch verbessert werden; es wird festgestellt, dass die Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Glassorten durch längere Einwirkung heissen Wassers wesentlich verringert werden, jedoch gelingt es nicht, sehr alkalireiche Gläser für Wasser unangreifbar zu machen. Versuchsreihe VII behandelt den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Glases; derselbe ist sehr beträchtlich, da bei 18° schon 3mal so viel Alkali gelöst wird als bei 0°. Ein besonderer Abschnitt ist den Verwitterungs- und Absorptionserscheinungen gewidmet. Die aus dem Handel bezogenen Glasgeräthe sind ohne Ausnahme bereits verwittert; die Verwitterung äussert sich in zweierlei Weise, erstens in der »Auswitterung« von Alkalicarbonaten, welche sich leicht durch Wasser abspülen lassen, und zweitens in der Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases, wodurch die Angreifbarkeit der Oberfläche erleichtert wird. Auch Glasoberflächen, welche durch Behandlung mit Wasser alkaliärmer gemacht worden waren, sind wiederum der Verwitterung ausgesetzt.

Um die Methode zu einer vergleichenden Prüfung neuer Gefässe zu verwenden, ist es zweckmässig, den Einfluss der Verwitterung zunächst durch eine dreitägige Vorbehandlung der Glasoberflächen mit Wasser zu beseitigen und darauf eine dreitägige Behandlung mit

Wasser von 20° vorzunehmen; die so behandelten Gefässe werden dann andererseits eine Stunde lang mit Wasser von 80° digerirt. Die bei den beiderseitigen Verfahungsweisen in Lösung gegangenen Bestandtheile können, auf 100 qcm Oberfläche bezogen, in $\frac{1}{1000}$ mg Natron ausgedrückt und mithin zur Aufstellung einer Vergleichstabelle benutzt werden. Bei der Prüfung von 22 Gefässen aus verschiedenen Glasarten schwankten die erhaltenen Werthe für die dreitägige Behandlung mit Wasser von 20° von 1 bis 100, für die einstündige Digestion mit Wasser von 80° von 6.7 bis 472. Die ganze Untersuchung befindet sich in Uebereinstimmung mit einer soeben erschienenen umfangreichen Arbeit von Pfeiffer (Wiedemann's Annalen XLIV, 239—264), nach welcher die Bestimmung der aus dem Glase gelösten alkalischen Bestandtheile auch durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung geschehen kann.

Mylius.

Verfahren zur Bestimmung des Antimons und seiner Oxydationsstufe, von F. A. Gooch und H. W. Gruener (*Americ. Journ. of science* [3] 42, 213—220.) Die Grundlage des Verfahrens bildet die Oxydation des Antimontrioxydes durch Jod und die Reduction der Antimonsäure beim Kochen mit Jodwasserstoff. (Siehe auch die entsprechende Arsenbestimmung *diese Berichte* XXIII, Ref. 703.) Das Antimonsalz, welches nicht mehr Antimon enthalten soll, als 0.2 g Antimontrioxyd entspricht, wird in Gegenwart von 1 g Natriumtartrat und überschüssigem Natriumbicarbonat mit Jodlösung titrirt, welche auf Brechweinstein gestellt ist. Dadurch erfährt man die Menge des vorhandenen Antimontrioxydes. Zur Lösung fügt man nun 4 g Weinsäure und, wenn nöthig, noch soviel verdünnte Schwefelsäure, als zur Neutralisation erforderlich ist, hierauf 10 ccm halbverdünnter Schwefelsäure und genug Jodkalium, so dass die Menge der Jodwasserstoffsäure etwas mehr als 1 g Jodkalium entspricht. Man verdünnt auf 100 ccm und kocht in einer Erlenmeyer'schen Flasche auf 50 ccm ein. Um Stossen zu verhindern, wirft man eine Platinspirale ein, zur Verhütung von mechanischen Verlusten setzt man eine kurz abgeschnittene Kugelhöhre auf. Ist die Lösung nach der Concentration gefärbt, so nimmt man die Farbe mit einigen Tropfen stark verdünnter Schwefligsäure hinweg. Man neutralisirt nahezu mit Natriumhydroxyd, giebt eine gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat im Ueberschusse zu, und titrirt die völlig abgekühlte Flüssigkeit mit Jod. Dadurch erfährt man die Gesammtmenge des anwesenden Antimons. Die beigefügten Belege sind befriedigend.

Schertel.

Verfahren zur Bestimmung der Chlorate, von F. A. Gooch und C. G. Smith (*Amer. Journ. of science* [3] 42, 220—223). Erhitzt man ein Chlorat in saurer Lösung mit einer bekannten Menge Jod-

kalium, welche etwas grösser ist, als zur Zersetzung des Chlorates erfordert wird, und in Gegenwart eines Ueberschusses von Arsensäure, so wirkt die Arsensäure erst dann jodausscheidend, wenn das Chlorat völlig zersetzt ist und die Menge der arsenigen Säure dient als Maass für das vom Chlorate nicht angegriffene Jodkalium (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 703.). Zur Ausführung der Bestimmung ermittelt man zunächst den Gehalt einer etwa $\frac{1}{10}$ normalen Lösung von Jodkalium, indem man Theile derselben in eine Erlenmeyer'sche Flasche abmisst, eine Lösung von etwa 2 g reinen Monokaliumarsenates und 20 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure zufügt, die Lösung mit Wasser auf etwas mehr als 100 ccm bringt und in früher beschriebener Weise bis auf 35 ccm einkocht. Das zur Oxydation der entstandenen arsenigen Säure verbrauchte Jod ist der Menge der ausgetriebenen gleich. Zur Bestimmung der Chlorsäure wurde genau verfahren wie oben beschrieben, nur wurden noch abgewogene Mengen reinen Kaliumchlorates in die Flasche gebracht und in jedem Falle Sorge getragen, dass die Menge Jodkalium mindestens das 8.5fache des Kaliumchlorates betrug. Die mit sehr verschiedenen Mengen des Chlorates angestellten Versuche ergaben befriedigende Resultate.

Schertel.

Ueber die Anwendung des Metaphenylendiamin zur Erkennung des activen Sauerstoffes, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 855—857). Nach Versuchen des Verfassers eignet sich das von Denigès (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 334) als Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd empfohlene *m*-Phenylendiamin zur Bestimmung der Form des activen Sauerstoffes. Leitet man durch eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte 1 proc. Lösung des Diamins in 93 grädigem Alkohol einen anhaltenden Strom von Sauerstoff oder lässt man dieselbe längere Zeit an der Luft stehen, so tritt erst nach sieben Stunden eine schwache Blaufärbung ein. Auf 300 Atmosphären comprimirt Sauerstoff ist ohne Wirkung auf das Reagens. Wird aber Platinschwarz, Blutkohle, Kokspulver mit dem Reagens geschüttelt, so färbt sich dasselbe sofort deutlich indigblau. Vom Platinschwarz genügt schon ein Milligramm, um 10 ccm der Lösung, die mit etwa 20 Tropfen Ammoniak versetzt sind, deutlich zu bläuen. Holzkohle ist ohne Wirkung. Wenige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd färben 10 ccm der Diaminlösung in der Kälte nach einigen Minuten tiefblau. Ozon aber, sei es durch elektrische Entladung oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumhyperoxyd oder Permanganat erhalten, färbt das Reagens deutlich braun. Das *m*-Phenylendiamin bietet sonach die Möglichkeit, einerseits die Analogie zu erweisen, welche zwischen dem Sauerstoff des Platinschwarz, der entfärbenden Kohle und des Wasserstoffhyperoxydes besteht und andererseits den davon verschiedenen Charakter des Ozons.

Schertel.

Ueber die jodometrische Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten, von G. Mc. Gowan (*Chem. Soc.* 1891, I, 530—536). Das Princip der Methode ist dasselbe, wie das von de Koninck und Nihoul (*diese Ber.* XXIII, Ref. 705) angewandte; nur in Einzelheiten und hinsichtlich der Einrichtung des Apparates, welches im Original eingesehen werden mag, weichen die beiden Methoden von einander ab.

Schotten.

Zur Frage der Constitution des Butterfettes, von Alf. Allen (*Analyst* XVI, No. 185, S. 161). Verfasser wendet sich zunächst gegen die Isoglycerin-Theorie von Wanklyn und Fox und spricht dann über Glycerinbestimmungsmethoden in der Butter. Wanklyn und Fox nehmen ein hypothetisches Isoglycerin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_3$ an. Dasselbe soll nur in chemischer Bindung existenzfähig sein, in Freiheit gesetzt, in Propionsäure und Wasser zerfallen. Als Beweise führen sie an 1. dass bei der Verseifung von Fett mit einer zur vollkommenen Verseifung unzureichenden Menge von Alkali Aethylbutyrat gebildet wird, 2. dass die Glycerinausbeute unter der theoretischen liege. Dagegen bemerkt Verfasser: 1. wird nach Hehner durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf synthetisches Butyrin (das gewöhnliches Glycerin enthält) ebenfalls Aethylbutyrat gebildet, 2. sind die Beträge an Glycerin, wie sie durch Analyse und in der Technik erhalten werden, wesentlich grössere, als von Wanklyn angegeben. Zur Glycerinbestimmung. Die Methode von Hehner, Umwandlung des Glycerins in Oxalsäure mittels saurer Bichromatlösung (*Analyst* XII, S. 44) und Zurücktitriren mittels Eisensalzlösung giebt mit der Permanganatmethode (Benedict und Zsigmondy) übereinstimmende Resultate, ebenso mit der Alkoholfällungsmethode. Die Buttersäure wird nicht in Oxalsäure umgewandelt. Die Permanganatmethode giebt gute Resultate, vorausgesetzt, dass neben Glycerin keine anderen Oxalsäure liefernden Substanzen vorhanden sind, z. B. Alkohol. Es ist daher zweckmässig nach Allen, nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Lösung zu verseifen. Bei Anwesenheit von Leinölsäure soll die Permanganatmethode nicht anwendbar sein. Dagegen geben, entgegen den Angaben (*Journ. Soc. Chem. Ind.* X, S. 93), dass Buttersäure bis zu 94 pCt. in Oxalsäure übergeführt werden soll, Hehner sowohl wie Allen an, dass keine Spur von Oxalsäure bei der Permanganatmethode (aus Buttersäure) gebildet werde. Folgende Schlüsse zieht Verfasser: 1. die Buttersäure liefert bei der Permanganatmethode keine Oxalsäure. 2. Die Menge des nach der Permanganat- (sowie der Bichromat- und der Alkoholfällungs-) Methode gefundenen Glycerins beträgt 11—12 pCt., 3. die Isoglycerin-Theorie von Wanklyn und Fox ist hinfällig.

Virchow.

Notiz über Reaction von Acetin (Glyceryl-Acetat) mit alkoholischem Kali, von Allen und Homfrey (*Analyst* XVI, No. 185,

S. 167). Verfasser werfen die Frage auf, ob Glyceryl-Acetat (Acetin) ähnlich gegen alkoholische Kalilauge reagire, wie Glyceryl-Butyrat (Butyrin). Darstellung des Acetin. 5 Thl. Glycerin, 6 Thl. wasserfreies Natriumacetat und 15 Thl. Eisessig am Rückflusskühler 1 Stunde kochen, dann mit Wasser behandeln, Natriumcarbonat zufügen bis zur dauernd alkalischen Reaction, mit Aether schütteln, trennen, Aether abdestilliren: der Rückstand ist Acetin. Dasselbe wurde auf Reinheit geprüft durch Verseifen mit überschüssiger gestellter alkoholischer Lauge, und ergab an Essigsäure 76.03 pCt. gegen Theorie 76.8 pCt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Menge Acetin wiederholt mit kleinen Mengen einer 8procentigen alkoholischen Lauge (0.5—1.0 ccm) und Alkohol destillirt, das Destillat (der gebildete Essigäther) mit überschüssiger Lauge auf dem Wasserbad verseift, und mit gestellter Salzsäure und Phenolphtaleïn zurücktitirt wurde. Aus der so gefundenen Essigsäure wurde der Procentgehalt des (in Essigäther umgewandelten) Acetins berechnet. Es wurden gefunden zwischen 69.41 und 70.8 pCt. Essigsäure, woraus sich berechnen lässt zwischen 84.4 und 86.34 pCt. Acetin. Verfasser schliessen mit der Bemerkung, dass es merkwürdig sei, dass nach der Theorie etwa die 10fache Menge alkoholischer Lauge zum Verseifen des Acetins erforderlich sei, wie durch die Versuche gefunden.

Virchow.
