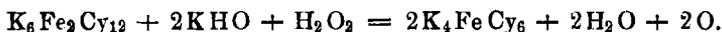


gang durch den Organismus verändert war. — Aus *Bryonia dioica* wurden auf ähnlichem Wege hauptsächlich alkoholunlösliche, flache Nadeln, *Bryonan* $C_{20}H_{42}$, vom Schmp. 69° und Sdp. 400° gewonnen. — Die genannten Substanzen sind zweifellos in den Extractivstoffen, welche man zuweilen als »Blattwachs« bezeichnet hat, enthalten.

Gabriel.

Analytische Chemie.

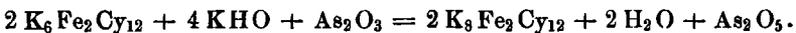
Ueber gasvolumetrische Alkalimetrie und über die Anwendung des Ferridcyanallums in der Gasometrie, von Julius Quincke (*Zeitschr. für analyt. Chemie* 30, 1—43). Roth's Blutlaugensalz setzt sich mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von freiem Alkali in folgender Weise um:



Diese Zersetzung wird vom Verfasser zur gasometrischen Bestimmung jeder der drei reagirenden Bestandtheile benutzt. Zum Messen des Sauerstoffs dient das Azotometer von Knop.

1. Bestimmung des Ferridcyanalliums. Die Lösung des Salzes, welche überschüssige Kalilauge enthält, wird plötzlich mit überschüssiger Wasserstoffsperoxydlösung zusammengebracht und geschüttelt; die Umsetzung ist schon nach einer Minute beendet. Die Reaction ist unabhängig von der Menge der Reagentien und entspricht der angeführten Gleichung. — 2. Die Aetzalkalien und alkalischen Erden lassen sich in ähnlicher Weise gasvolumetrisch bestimmen, wie es von A. Baumann mit Hilfe von Jodlösung geschehen ist (*diese Berichte* XXIV, Ref. 789); es wird sowohl das Blutlaugensalz als die Wasserstoffsperoxydlösung im Ueberschuss angewandt; beide müssen aber neutral sein; man verfährt so, dass man das Wasserstoffsperoxyd zu der Mischung von Alkali und Blutlaugensalz fügt und kräftig schüttelt; in verdünnter Lösung wird die Umsetzung etwas verzögert. Ein Atom Sauerstoff entspricht ziemlich genau einem Aequivalent Alkalihydrat. Man kann in dieser Weise Natron, Kali, Baryt und Kalk bestimmen; bei letzterem erhält man freilich etwas zu wenig Sauerstoff. Aus dem Ferridcyanallium entstehen hierbei Doppelsalze vom Typus $K_6BaFe_2Cy_{12}$. Ammoniak ist nach dieser Methode nicht bestimmbar, da es selbst mit dem Wasserstoffsperoxyd reagirt unter Entwicklung von Sauerstoff und Stickstoff; auch die Carbonate der Alkalien bewirken eine langsame Zersetzung des Superoxyds in Wasser und

Sauerstoff, wodurch eine Vermehrung des Gasvolumens eintritt; die kleine Menge von Carbonaten in den Alkalilösungen wirkt aber noch nicht nachtheilig. — 3. Bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds ist es gleich, in welcher Reihenfolge man die Reagentien mit einander mischt, wenn nur Alkali und Blutlaugensalz im Ueberschuss sind; das Wasserstoffsuperoxyd wird vollständig zersetzt; man kann daher auch Baryumsuperoxyd gasanalytisch bestimmen, nachdem man es in verdünnter Salzsäure gelöst hat. — 4. Benutzt man die oxydirende Wirkung des Ferridcyankaliums, so kann man indirect oxydable Stoffe gasanalytisch bestimmen; bei Traubenzucker ist dies nicht gelungen; derselbe verhält sich gegen rothes Blutlaugensalz folgendermaassen: »I. Das Reductionsvermögen des Traubenzuckers für alkalische Ferridcyankaliumlösung nimmt mit steigender Temperatur beständig zu. II. Je grösser der Ueberschuss des Ferridcyankaliums ist, um so mehr von demselben wird reducirt. III. Bei Anwendung von concentrirter Ferridcyankaliumlösung ist das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers zu derselben grösser als bei verdünnter«. Arsenrioxyd und Antimonoxyd lassen sich bestimmen, indem man eine Ferridcyankaliumlösung von bekanntem Sauerstoffwerthe benutzt und damit die stark alkalische Lösung des Metalloxyds und die Superoxydlösung kräftig schüttelt; diejenige Sauerstoffmenge, welche man weniger erhält als dem Gehalte der Blutlaugensalzlösung entspricht, ist zur Oxydation des Metalloxyds verbraucht worden und dient zur Berechnung desselben. Dabei gilt die Gleichung:



Endlich gelingt auch auf diesem Wege die Bestimmung des Antimontrisulfids, wenn man dasselbe zunächst durch Kochen in Salzsäure löst und die Lösung stark alkalisch macht; Arsensulfid kann man nicht in eine geeignete Lösung bringen. Der ausführlichen Abhandlung sind Tabellen eingefügt, welche die Berechnung der einzelnen Stoffe nach den direct gemessenen Raummengen Sauerstoff erleichtern.

Mylius.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks, von L. Blum (*Zeitschr. für analyt. Chemie* 30, 60—61). Bei der titrimetrischen Bestimmung des Zinks nach Donath und Hattensaur (*diese Berichte* XXIII, Ref. 256) oder nach Moldenhauer (*diese Berichte* XXIV, Ref. 407) mit Hülfe von Ferrocyankalium ist die Gegenwart des Mangans störend. Da es auf die Abwesenheit der Magnesia nicht ankommt, so empfiehlt sich vor der Titration ein Zusatz von Bromwasser, Ammoniak und Ammoniumcarbonat, wodurch Eisen, Mangan und die alkalischen Erden gefällt werden, während das Zink in Lösung bleibt.

Mylius.

Studien über das Reifen der Kirschfrucht, über die Producte der Gährung des Kirsch- und Johannisbeersaftes und über den Farbstoff von Ribes nigrum und Ribes rubrum, von Wilhelm Keim (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 401—427). Im Anfang der Entwicklung der Kirschfrucht sinkt der Wassergehalt, während sich die Trockensubstanz vermehrt; später tritt mit dem starken Wachsthum der Früchte eine vermehrte Wasserzufuhr und grosse Production von Zucker ein; im letzten Stadium ist wieder ein Sinken des Wassergehaltes zu constatiren. Der Säuregehalt nimmt in progressivem Maasse zu, in den letzten Entwicklungsstadien etwas langsamer; in den ersten Stadien der Entwicklung wurde Bernsteinsäure nachgewiesen; der Verfasser spricht die Ansicht aus, dass die bei dem Reifezustand vorhandenen Säuren (Aepfelsäure und Citronensäure) im Laufe der Entwicklung der Frucht synthetisch aus Oxalsäure und Bernsteinsäure aufgebaut werden; die Bernsteinsäure verschwindet später in der That wieder. Der Zuckergehalt wird in dem Stadium der plötzlichen Vergrösserung der Kirsche von 4.42 auf 10.29 pCt. vermehrt; auch die Blätter zeigen in diesem Stadium einen Zuckergehalt, welcher nach dem Reifen der Frucht verschwindet; und zwar tritt derselbe hier als Rohrzucker auf; auch in der Frucht ist anfangs Rohrzucker vorhanden; derselbe verschwindet mit der Zunahme der Säure und tritt dann erst wieder bei der Reife auf; während des Reifens wurde eine rege Wanderung von Stärke in den Fruchtsielen beobachtet. Die Aschenbestandtheile zeigen, soweit sie basischer Natur sind, im Ganzen eine der Säurezufuhr entsprechende Vermehrung. Das Studium der Gährungserscheinungen von Kirsch- und Johannisbeersaft hat als besonders interessant ergeben, dass bei der Gährung der Säuregehalt beträchtlich abnimmt, zumal bei dem Kirschsafte, welcher namentlich Aepfelsäure enthält; die Citronensäure des Johannisbeersaftes zeigt eine geringere Abnahme. Die chemische und optische Untersuchung der Säfte von Ribes rubrum und nigrum zeigt, dass die darin enthaltenen Farbstoffe mit einander nahe verwandt, jedoch wesentlich verschieden von denjenigen des Rothweins sind. Die Einzelheiten sind in der Originalabhandlung nachzulesen. Mylius.

Universal-Gasometer (Gasometer, Gebläse, Druckpumpe, Saugapparat, respective Verdünnungsapparat), von Eichhorn (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 446—450). Die verschiedenartige Verwendung des abgebildeten Gasometers soll durch die verschiedene Einstellung eines besonderen Hahnes ermöglicht werden. Mylius.

Neue Glasgefässe zu wissenschaftlichen Zwecken, von E. Leybold's Nachfolger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 30, 450—452). Man ist jetzt im Stande, Kästen und Prismen zu optischem Gebrauche

aus ebenen Platten mit Hilfe einer besonderen Glasmasse so zusammenzukitten, dass sie, ohne Schaden zu nehmen, auch bei höherer Temperatur mit den Reagentien in Berührung sein können. Mylius.

Zur Frage der Einführung des wahren oder der Beibehaltung des Mohr'schen Liters in der Maassanalyse, von W. Fresenius (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 461—465). Der Verfasser spricht sich in dem Sinne aus, dass die Einführung richtiger Liter, also ein Abgehen von dem eingebürgerten Mohr'schen System, entweder eine wesentliche Erschwerung oder eine Ursache für Ungenauigkeiten in der Maassanalyse sein würde. Mylius.

Klotzhalter für Wasch-, Trocknungs- und Absorptionsröhren, von A. Gawalowski (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 581—582). Die Apparate werden der Reihe nach zwischen zwei starke Holzleisten eingeklemmt, sodass das ganze System transportabel ist. Mylius.

Ueber die Trennung des Baryts vom Kalk. II. und III., von R. Fresenius (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 452—460 und 583—595). Fortsetzung der in *diesen Berichten* XXIV, Ref. 476, mitgetheilten Arbeit: 3. Die Trennung des Baryts vom Kalk, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Sulfate beruht, giebt in jedem Fall ungenaue Ergebnisse. Wirkt auf eine, Baryt und Kalk enthaltende, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung eine Menge Schwefelsäure, welche zur Bildung von schwefelsaurem Baryt erfordert wird oder um ein Geringes grösser ist, so wird der Baryt nicht vollständig gefällt, weil dabei zugleich Calciumsulfat entsteht; ist die Schwefelsäure in starkem Ueberschuss, so ist die Fällung des Baryts vollständig; in jedem Fall aber enthält der Baryumniederschlag Calciumsulfat, welches sich durch Behandlung mit Wasser nicht auswaschen lässt. In stark salzsaurer Lösung ist schwefelsaurer Baryt sehr merklich löslich; durch Hinzufügen eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure wird er vollständig gefällt; (in einer mit wenig Schwefelsäure versetzten barythaltigen verdünnten Salzsäure erhält man daher sowohl mit Chlorbaryum als mit Schwefelsäure einen Niederschlag). Bei einer Trennung von Baryt und Kalk durch Fällen mit Schwefelsäure aus stark salzsaurer Lösung hat man also mit zwei entgegengesetzt wirkenden Fehlerquellen zu rechnen, nämlich einerseits mit der unvollständigen Fällung des Baryts, andererseits mit dem Kalkgehalt des Baryumniederschlages; häufig ist das Resultat dann scheinbar richtig, weil das Deficit des Baryts später mit dem Kalk gefällt wird.

4. Die Trennung, welche auf das verschiedene Verhalten der Sulfate zu unterschwefligsaurem Natron beruht, führt ebenfalls zu ungenauen Ergebnissen. Calciumsulfat ist in einer

Lösung von Natriumthiosulfat löslich, Baryumsulfat darin unlöslich. Man kann auch durch Digestion mit dieser Lösung die beiderseitigen Sulfate von einander trennen, jedoch nur, wenn dieselben einzeln gefällt und dann gemischt worden sind; geschieht die Fällung des Baryt- und Kalk-Niederschlages aber aus der gemeinsamen Lösung, so bleibt bei der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron bei dem Baryumsulfat ziemlich viel Calciumsulfat, und die Trennung ist daher unvollständig.

5. Trennung des Baryts und Kalks durch Behandlung der Sulfate mit kohlen-sauren Alkalien. Hierbei wird das Calciumsulfat in Carbonat übergeführt, während das Baryumsulfat sich nicht umsetzt; nach dem Auswaschen mit Wasser nimmt man dann die Trennung durch Behandlung mit Salzsäure vor. Verwendet man kohlen-saures Ammonium zur Digestion des Niederschlages, so wird in jedem Falle zu wenig Baryt gefunden, weil sich immer ein kleiner Theil des Baryumsulfats in Carbonat verwandelt; andererseits enthält das unangegriffene Baryumcarbonat immer etwas Kalk. Etwas bessere Werthe erhält man, wenn man den Sulfatniederschlag mit Kaliumcarbonat behandelt; jedenfalls ist die Methode hier eher anwendbar als bei der Trennung des Baryts vom Strontian. (Vgl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 212).

6. Methode von E. Fleischer; dieselbe unterscheidet sich von der unter 5 angegebenen im Wesentlichen darin, dass die alkalischen Erden sogleich mit einem Gemisch von Kaliumsulfat und Carbonat aus der Lösung gefällt werden und dass die Bestimmung des Calciumcarbonats maassanalytisch geschieht. Bei vorsichtiger Ausführung dieses Verfahrens erhält man befriedigende Resultate.

7. Methode von Siderski; diese beruht darauf, dass aus einer Lösung, welche beide Basen enthält, durch eine Mischung von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat der Baryt als Sulfat, der Kalk als Oxalat gefällt wird; das Letztere lässt sich mit Salzsäure in Lösung bringen und mit Hilfe von Permanganat bestimmen. Die Resultate sind nicht unbefriedigend, jedoch findet man stets etwas zu wenig Kalk.

8. Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfate zu schwefelsaurem Ammonium beruht. 287 Theile einer Lösung von einem Theil Ammoniumsulfat in vier Theilen Wasser lösen in der Kälte einen Theil Calciumsulfat auf, während Baryumsulfat nicht aufgelöst wird; eine Trennung beider Basen lässt sich nach dieser Methode aber nicht ausführen, weil das zurückbleibende Baryumsulfat stets Kalk enthält.

Nach den Versuchen des Verfassers wird die Trennung des Baryts vom Kalk am vollständigsten bewirkt a) durch das Verfahren

der doppelten Fällung mit Chromsäure und b) durch die Fällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure (combinirte Methode).
Mylius.

Darstellung einer unveränderlichen Normallösung zur Härtebestimmung, von H. Couronne (*Monit. scientif.* [4], 6, 23—26). Da reine Oelseifen gegenwärtig schwer aus dem Handel zu bekommen sind, empfiehlt Verfasser, die Seife selbst darzustellen. 28 g Olivenöl oder Oel der süßen Mandeln werden mit 10 cc Natronlauge von 36° Bé und 10 cc 90° Alkohol verseift und die Seife mit 60grädigem Alkohol zu etwa 1 Liter gelöst. Solche Lösungen gelatiniren nicht.

Schertel.

Ueber den Nachweis des Eisens in Chromatin nach mikrochemischer Methode, von A. B. Macallum (*Proceed. Roy. Soc.* 50, 277—287). Es wird Anweisung gegeben, in Zellkernen, Geweben und anderen thierischen und pflanzlichen Gebilden durch farbloses Schwefelammonium unter dem Mikroskope die Gegenwart von Eisen darzutun.

Schertel.

Flüchtige organische Substanzen im Trinkwasser und ein einfaches Verfahren, gelöste fixe und flüchtige organische Substanz im Wasser zu bestimmen, von W. C. Young (*Soc. Chem. Ind.* 10, 883—889). Um die Gesamtmenge organischer Substanz im Wasser zu ermitteln, wird 1 Liter mit 0.5 g geglühtem Natriumcarbonat versetzt und aus einer eisernen, mit einer zinnernen Kühlschlange verbundenen Retorte destillirt. Man lässt etwa 970 cc übergehen, bringt den Retorteninhalte in der Retorte sammt den Spülwässern in eine Platinschale und dampft ein. Der Rückstand wird in wenig destillirtem Wasser gelöst, durch ein Asbestfilter in eine Platinschale filtrirt, eingedampft, bei 150° getrocknet und gewogen, darauf gelinde geglüht und nochmals gewogen. Der Glührückstand wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und Permanganatlösung bis zur dauernden Färbung hinzugegeben. Man erfährt hierdurch den Sauerstoffverlust, welchen der Rückstand beim Glühen erlitten hat (durch Reduction von Sulfaten?), zieht denselben vom Glühverluste ab und hat sodann das Gewicht der gesammten organischen Substanzen. Um die flüchtige organische Substanz zu bestimmen, wird wieder 1 Liter Wasser ohne Zusatz von Natriumcarbonat, welches die flüchtigen Bestandtheile bindet, destillirt und das Destillat nach Zusatz von 0.5 g Natriumcarbonat eingedampft, getrocknet, gewogen und geglüht.

Schertel.

Mittheilung über die Fällung des Phosphors aus Lösungen von Eisen und Stahl, von Robert Hamilton (*Soc. Chem. Ind.* 10, 904—906), Gegen Finkener, Blair und Tamm glaubt Verfasser festgestellt zu haben, dass kohlenstoffhaltige Substanzen die Fällung:

der Phosphorsäure durch Molybdänsäure nicht beeinträchtigen, dass vielmehr unvollständige Fällung des Phosphors stets die Folge von unvollständiger Oxydation desselben sei.

Schertel.

Quantitative Trennung des Strontiums von Calcium durch Einwirkung von Amylalkohol auf die Nitrate, von P. E. Browning (*Americ. J. of science* [3] 43, 50—56). Versuche zeigten, dass 30 cc kochender wasserfreier Amylalkohol etwa 0.002 g Strontiumnitrat (0.001 g SrO) lösen. Calciumnitrat wird von kochendem Amylalkohol leicht gelöst bis auf eine geringe Spur, vielleicht von Calciumnitrit. Zur Trennung der beiden wird folgendes Verfahren eingeschlagen: Die Lösung der Nitrate wird in einem Becherglase eingedampft, sodann mit der möglich geringsten Menge Wasser gelöst, mit 30 cc Amylalkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird das Glas von der Flamme entfernt und die Lösung des Calciumsalzes in Amylalkohol durch ein Asbestfilter in einen siebartig durchlöchernten Platintiegel abgegossen. Der Rückstand des ungelösten Strontiumnitrates wird gelinde erhitzt, um den Amylalkohol abzudunsten, dann mit wenigen Tropfen Wasser gelöst, mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt und zur Trockniss gedampft. Nachdem das Salz wieder in der geringsten Menge Wassers gelöst worden ist, werden nochmals 30 cc Amylalkohol zugegeben und das Kochen wiederholt. Der Rückstand von Strontiumnitrat wird nun auf das bereits benutzte Asbestfilter filtrirt und mit geringen Mengen Amylalkohol gewaschen, sammt dem Tiegel im Luftbade bei 150° getrocknet und gewogen. Die Filtrate werden auf ein geringes Volumen eingedampft, in einen gewogenen Platintiegel übergeführt, zur Trockne gebracht und nachdem die organische Substanz durch Glühen zerstört ist, das Calciumsalz in Sulfat verwandelt und als solches gewogen. Als Correction für die Löslichkeit des Strontiumnitrates in Amylalkohol werden bei Anwendung der bezeichneten Mengen des Alkohols dem Gewichte des Strontiumoxydes 0.0020 g zugezählt und von dem ausgewogenen Calciumsulfate 0.0035 g abgezogen.

Schertel.

Bemerkung zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle als Amalgame, von Wolcott Gibbs (*Americ. Chem. J.* 13, 570). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die in der Ueberschrift genannte Methode zuerst von ihm (1883) angegeben worden ist, dass er aber zu jener Zeit nur qualitative Versuche angestellt hatte.

Schertel.

Die Trennung des Eisens, Mangans und Calciums nach dem Acetatverfahren und durch Brom, von R. B. Riggs (*Americ. J. of science* [3] 43, 135—141).

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure, von Arthur Green und F. Evershed (*Chem. News* 65, 100). Das Verfahren beruht auf der Diazotirung einer Normallösung von Anilinchlorhydrat. 93 g reines Anilin werden mit 450 cc Chlorwasserstoffsäure (etwa 30 pCt.) gelöst und mit Wasser zu 1 Liter verdünnt. 25 cc dieser Lösung werden in einer kleinen Stöpselflasche in Eiswasser gesetzt und unter beständigem Schütteln mit der Nitritlösung, welche von entsprechender Stärke sein soll, titriert. Von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen auf einer weissen Platte mit Jodzinkstärke vermischt, bis die blaue Farbe einen Ueberschuss von salpetriger Säure anzeigt. Das Ende ist erreicht, wenn der Ueberschuss noch besteht, nachdem der Inhalt der Flasche eine Stunde gestanden hat. In dieser Ausführung soll das Verfahren sehr gute Resultate geben, wenn die Gegenwart organischer Substanzen die Anwendung des Permanganatverfahrens beeinträchtigt. Lunge hat ungünstige Ergebnisse erhalten, weil er der Vorschrift von Schultz gefolgt ist, welcher statt Anilinchlorhydrat die sehr langsam reagirende Sulfanilsäure anwendet.

Schertel.

Das Gravivolumeter, ein Instrument, bei welchem das beobachtete Volumen eines einfachen Gases direct das Gewicht desselben angiebt, von F. Japp (*Chem. Soc.* 1891, I, 894—903). Der Apparat, eine Abänderung des Lunge'schen Gasvolumeters ist von Lunge in *diesen Berichten* (XXIV, 1656) besprochen worden. Gegenüber dieser Besprechung macht der Verfasser geltend, dass das Neue seines Apparates bezw. seiner Methode darin bestehe, dass das absolute Gewicht des Gases angegeben werde, während man mit Hilfe des Lunge'schen Apparates die Gewichtsprocente, bezogen auf das Gewicht der angewendeten Substanz, erfahre; eine Abweichung, welche übrigens Lunge loc. cit. anerkennt, nicht ohne aber vorher gesagt zu haben, dass Japp's Apparat mit dem seinigen vollkommen identisch sei.

Schotten.