

experimentellen Untersuchung den Schluss gezogen, dass die blaue Jodstärke eine Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit einer jodhaltigen Substanz sei, entsprechend der Formel: $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4 \cdot HJ$. (Siehe *diese Berichte* 20, 688). Aehnliche Versuche werden angestellt und die von Mylius erhaltenen Resultate bestätigt. Le Blanc.

Analytische Chemie.

Die Zersetzung der Albuminate durch die Hydrate der Alkalien, von V. Vedrödi (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 338—340.) Es wurden Hühnereiweiss, Casein, Roh-Kleber (aus nicht keimendem Weizen) und Leim nach dem Trocknen und Entfetten längere Zeit im Dampfstrom mit Natronlauge destillirt. Dabei gingen erhebliche Mengen Ammoniak über, doch dauerte die Zersetzung geraume Zeit und war bei keiner der genannten Substanzen nach 12 Stunden beendet; auch war der Grad der Spaltung der einzelnen Stoffe nach dieser Zeit ein verschiedener. Diese Thatsachen haben ein gewisses Interesse für die Tabaksanalyse, da nach dem Verfahren von Kissling dabei die durch Ausziehen mit Aether vom Nicotin befreiten Tabaksblätter, welche ja Eiweissstoffe enthalten, alsdann noch mit Natronlauge destillirt werden. Vergl. hierzu *diese Berichte* 26, Ref. 508 und 948. Foerster.

Ueber eine einfache Aufarbeitung der Molybdänrückstände, sowie über einige Erfahrungen bei der Phosphorsäurebestimmung mittels der Molybdänmethode, von H. Borträger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 341—343). Bei der Verarbeitung der molybdänhaltigen Filtrate von der Phosphorsäurebestimmung verfährt Verf. so, dass er sie in eine grosse Flasche giesst, in welche vorher eine gewisse Menge Ammoniak gebracht ist, um den grössten Theil der in den Lösungen vorhandenen Säure zu binden. Alsdann scheidet sich nach einiger Zeit die Molybdänsäure, die ja in Wasser und schwachen Säuren unlöslich ist, aus, und die Fällung ist zumal dann eine recht vollständige, wenn man vor dem Filtriren fast neutral macht. Die so erhaltene Molybdänsäure ist genügend rein, um alsbald zu der gewöhnlichen angewandten Ammoniummolybdatlösung verarbeitet zu werden. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode hält es Verf. für zweckmässiger, wenn man das schliesslich auszufällende Ammoniummagnesiumphosphat in

Pulverform und nicht krystallinisch sich abscheiden lässt. Die näheren Angaben darüber, wie alsdann zu verfahren ist, sind in der Arbeit selbst nachzusehen.

Foerster.

Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evacuiren, von C. Schall (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 87—88). Es werden einige kleinere Abänderungen zu dem vom Verf. früher (*diese Berichte* 25, Ref. 444) beschriebenen Verfahren zur Dampfdichtebestimmung angegeben. Hat man keine Luft- und Wasserstrahlpumpe zur Verfügung, so erhält man einen genügenden Minderdruck, wenn man das zu evacuierende Gefäss mit einem geräumigen, mit heissem Wasserdampf gefüllten Gefäss verbindet und dieses abkühlt.

Foerster.

Ueber die quantitative Trennung der in Bierwürze enthaltenen, amorphen, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, von H. Schjerning (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 263 bis 299). Wenn man Bierwürze nach einander mit Natronlauge, Barytwasser, neutraler Bleiacetatlösung, Ferriacetatlösung und schliesslich mit Phosphorwolframsäure bezw. Uranylacetatlösung fällt, so werden durch jedes dieser Reagentien neue Mengen stickstoffhaltiger Substanzen abgeschieden, welche durch die vorangehenden Fällungsmittel nicht niedergeschlagen wurden. Man kann auf diese Weise verschiedene Arten von stickstoffhaltigen Körpern, z. B. die Albumine und Peptone, welche in der Bierwürze enthalten sind, von einander getrennt zur Abscheidung bringen. Die für jede einzige Fällung günstigsten Bedingungen wurden eingehend untersucht; über die Natur der in den einzelnen Niederschlägen enthaltenen Körper konnte noch nichts Sicheres ermittelt werden, nur hinsichtlich der von Natronlauge hervorgerufenen Fällung zeigte sich, dass sie im Wesentlichen aus Magnesiumammoniumphosphat nebst etwas Calcium- und Magnesiumphosphat bestand.

Foerster.

Ueber die quantitative Bestimmung der gewöhnlichsten Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels, von Th. Fleitmann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 335—338.) Etwa 5 g des zu analysirenden Nickels löst man in Salpetersalzsäure und dampft mit Salzsäure ein; man filtrirt von ausgeschiedener Kieselsäure und Kohle ab und fällt zunächst das Eisen durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Sodalösung, am besten, indem man kurz vor vollendeter Ausscheidung des Eisens einen Tropfen Essigsäure hinzusetzt. Im Filtrat fällt man nach Zusatz von ein wenig Salzsäure das Kupfer durch vorsichtiges Zutropfen von Schwefelwasserstoffwasser, wobei man jeden Ueberschuss vermeidet, da sonst Zink oder Nickel mit ausfallen. Alsdann leitet man in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein und bringt dadurch das Zink zur Abscheidung.

Schliesslich behandelt man die nun noch Cobalt und Mangan enthaltende, neutralisirte Nickellösung bei 60—80° mit schwach alkalischem unterchlorigsauerm Natron und hört auf, dieses zuzusetzen, wenn nach vollständiger Beseitigung der dunkelbraunen Mangan- und Kobaltoxyde die schwarze Farbe des Nickelsuperoxyds erscheint und gleichzeitig eine auffallende Sauerstoffentwicklung beginnt. Man löst den Niederschlag und bestimmt in der Lösung Cobalt und Mangan in der üblichen Weise. Im Ganzen ist bei diesem Analysengange darauf zu achten, dass jedes Hinzubringen von Ammoniak zu der Nickellösung vermieden wird.

Foerster.

Ein neues Ureometer mit Quecksilber, von A. G. Barbéra (*Ann. di Chim. e di Farmac.* 1894, 341—346). Das vom Verf. angewandte Ureometer besteht zunächst aus einer in Zehntelcubicentimeter getheilten Gasbürette, welche oben in einen durch einen Hahn von ihr abzuschliessenden Trichter übergeht. Auch unten kann die Bürette durch einen Glashahn verschlossen werden; ist dieser geöffnet, so verbindet er die Bürette mit einer unter ihr befindlichen kugelförmigen Erweiterung, welche oben seitlich einen Hahntrichter trägt und nach unten zu durch ein Ansatzstück mit dem Niveaurohre verbunden ist. Man füllt zunächst Kugel und Bürette ganz mit Quecksilber, saugt dann aus dem oberen Trichter nach Oeffnen des Hahnes den zu untersuchenden Harn in die Bürette und liest sein Volumen ab. Dann schliesst man den Hahn zwischen Bürette und Kugel und saugt aus dem seitlichen Hahntrichter in letztere die Hypobromitlösung ein, schliesst dann das Hahnrohr wieder ab, verbindet Kugel und Bürette, lässt Hypobromitlösung auf den Harn einwirken und findet dann den darin enthaltenen Harnstoff aus der Menge des entwickelten Stickstoffs.

Foerster.

Mittheilung über eine Bürettenform für schnelle Titration, von L. Garbutt (*Proc. chem. Soc.* 1893, 182). Ohne die in der Abhandlung gegebene Zeichnung der Vorrichtung kann dieselbe nicht gut beschrieben werden.

Foerster.

Analyse des Wassers aus dem Zem-Zem-Brunnen in Mekka, von C. A. Mitchell (*Proc. chem. Soc.* 1893, 245). Das durch die Waschungen der muhamedanischen Pilger stark verunreinigte Wasser des Zem-Zem-Brunnens in Mekka enthielt nach der Analyse einer im Jahre 1853 nach England gebrachten und seitdem in Zinfflaschen luftdicht aufbewahrten Probe sehr erhebliche Mengen Chlor, Ammoniak und Salpetersäure und gab verhältnissmässig bedeutende, an organischen Stoffen nicht arme Mengen von festem Rückstande.

Foerster.

Nachweisung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren, von G. Lunge und A. Lwoff (*Zeitschr. f. angew.*

Chem. 1894, 345—350). Der Nachweis sehr kleiner Mengen sowohl von Salpetersäure wie von salpetriger Säure geschieht am besten mit Hilfe des Diphenylamins; die von diesem anzuwendende Lösung stellt man aus 0.5 g Diphenylamin, 100 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure und 20 ccm Wasser her; sie hält sich in gut verschlossenen Flaschen längere Zeit. Die Probe auf Stickstoffsäuren mit dieser Lösung ist am empfindlichsten, wenn man mehrere ccm von ihr in ein Reagensglas giesst und diese mit der zu untersuchenden Lösung überschichtet; ist die letztere specifisch schwerer als das Reagens, so ist sie naturgemäss zuerst in das Reagensglas zu giessen. Ein an der Grenze beider Schichten auftretender kornblumenblauer Ring zeigt die Anwesenheit von Stickstoffsäuren an; er tritt noch sehr deutlich auf, wenn 1 ccm einer $\frac{1}{20}$ mg N als Nitrat oder Nitrit im Liter enthaltenden Lösung untersucht wird. Zu quantitativen Bestimmungen ist die Diphenylaminprobe nicht geeignet, hierzu dient für salpetrige Säure das Griess'sche Reagens und für Salpetersäure liess sich die mit Brucin entstehende Färbung bei einem colorimetrischen Verfahren verwerthen. Das zur Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Säure dienende Reagens wird bereitet, indem man die Lösung von 0.100 g α -Naphtylamin in 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig mit derjenigen von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser vermischt und das Ganze wohl verschlossen aufbewahrt. Sollte die Lösung eine kleine Menge salpetriger Säure aufnehmen und sich schwach röthen, so kann sie nöthigen Falles durch Zinkstaub entfärbt werden. Eine Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure geschieht so, dass man je 1 ccm des genannten Reagens etwa mit je 40 ccm Wasser verdünnt, jedesmal 5 g festes Natriumacetat zusetzt und zu der einen der Lösungen etwa 1 ccm der zu untersuchenden Lösung und zu der anderen gleichzeitig die gleiche Menge einer Lösung von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure hinzufügt und die entstandenen Färbungen nach einiger Zeit vergleicht. Die letztere Lösung soll der grösseren Haltbarkeit wegen eine solche von Nitrosylschwefelsäure sein und wird bereitet, indem man 10 ccm einer Lösung, welche in 100 ccm 0.0493 g Natriumnitrit enthält, mit reiner Schwefelsäure auf 100 ccm auffüllt. Der Zusatz an Natriumacetat ist nöthig, um die Concentration der Wasserstoffionen möglichst herabzumindern, da diese der Bildung des Azofarbstoffs hinderlich sind; derselbe entsteht ziemlich langsam und nimmt stundenlang an Menge zu; diese ist aber in gleichen Zeiten der Menge vorhandenen Nitrits vollkommen proportional. Nach diesem Verfahren kann 0.001 mg Nitritstickstoff in 100 ccm nach 10 Minuten deutlich erkannt werden. Die zur colorimetrischen Bestimmung der Salpetersäure dienende Färbung des Brucins wird nur von dieser, nicht aber von salpetriger Säure hervorgerufen, wie man verschiedentlich in der Literatur angegeben

findet, und wird auch durch Anwesenheit grösserer Mengen salpetriger Säure nicht gestört. Da die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin hervorgerufene Färbung mit der Zeit sich verändert, benutzt man zur Vergleichung die schwefelgelbe Farbe, welche schliesslich auftritt und lange unverändert bleibt; um diesen Endzustand schnell herbeizuführen, braucht man nur kurze Zeit auf 70—80° zu erwärmen. Man lässt 0.2 g Brucin in 100 ccm einer conc. Schwefelsäure, welche an sich durch das Alkaloid möglichst wenig gefärbt wird; ferner stellt man sich durch Auflösen von 0.0721 g KNO_3 in 100 ccm Wasser und Verdünnen von 10 ccm dieser Lösung mit 90 ccm reiner Schwefelsäure eine Vergleichslösung her. Je 1 ccm beider Lösungen wird angewandt, die Mischung mit reiner Schwefelsäure auf 50 ccm aufgefüllt, und auf 70—80° erwärmt, bis sie rein schwefelgelb geworden ist. Ganz ähnlich wie mit der Vergleichslösung verfährt man mit der zu untersuchenden Lösung und bestimmt schliesslich ihren Gehalt an Salpetersäure durch Vergleichung der in beiden Fällen entstandenen Färbungen. Es ist jedoch zu beachten, dass wenn die zu untersuchende Lösung eine wässrige oder verdünnt schwefelsaure ist, sie vor Anstellung der Probe durch Zusatz von Schwefelsäure etwa auf die Dichte 1.7 zu bringen ist; specifisch schwerere Schwefelsäuren aber können unmittelbar zur Untersuchung angewandt werden.

Foerster.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von Fr. Rüdorff (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 388—389). In Verfolg der früheren Versuche (*diese Berichte* 26, Ref. 828) werden Vorschriften für die elektrolytische Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen gegeben. Man verwendet zweckmässig nicht mehr Lösung als etwa 0.2 g Hg entspricht; alsdann bildet das Quecksilber einen gleichmässigen Ueberzug auf der Schale, welcher bequem abzuspülen ist. Die Elektrolysen wurden mit 2—3 Meidinger'schen Elementen über Nacht ausgeführt. Die Trennung des Quecksilbers vom Cadmium geschah in salpetersaurer, vom Zink, Eisen, Nickel und Mangan in schwefelsaurer Lösung; im letzteren Falle durften zweckmässig nicht mehr als 0.03 g Mn anwesend sein. Für die Nickelbestimmung wird angegeben, dass man sehr gute Ergebnisse erhält, wenn man durch mehrfaches Abrauchen mit Schwefelsäure jede Spur Salpetersäure entfernt, alsdann einige Gramm Natriumsulfat und 25—30 ccm Ammoniak hinzufügt und mit Meidinger'schen Elementen elektrolysiert.

Foerster.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zucker mittels Fehling'scher Lösung, von C. Killing (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 431—433). Die Bestimmung von Zuckern durch Aufsammlen des von ihnen aus Fehling'scher Lösung abgeschiedenen Kupferoxyduls im Asbestfilterröhrchen ist entgegen dem kürzlich von

Grünhut (*diese Berichte* 27, Ref. 523) ausgesprochenen Urtheil nicht ganz fehlerfrei, indem heisse Fehling'sche Lösung sowohl wie Salpetersäure, mit welcher man das auf dem Filter befindliche Kupfer löst, von den meisten Asbestsorten während des Durchfiltrirens nicht unerhebliche Mengen lösen; man kann also weder vor noch nach dem Filtriren das Gewicht des Asbestfilters sicher bestimmen. Daher schlägt Verf. vor, dass man das Kupferoxydul auf einem Papierfilter sammle, trockne, darauf möglichst vollständig vom Filter entferne und ohne Weiteres wäge, während man die am Filter haftenden Theilchen des Niederschlages durch kurzes Glühen in Kupferoxyd überführt und für sich bestimmt.

Foerster.

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken und unaufgeschlossenen, mineralischen Phosphaten, von P. Wagner (*Chem.-Ztg.* 18, 1153). Die im Handel vorkommenden Thomasschlackenmehle besitzen oft sehr wechselnde Düngewerthe, da sie nicht alle gleich vollkommen aufgeschlossen sind und einen Theil ihrer Phosphorsäure in unlöslicher Form enthalten. Zur Unterscheidung der besser wirkenden Thomasmehle von den weniger guten dient am einfachsten eine Lösung, welche 150 g Citrouensäure und 23 g Ammoniakstickstoff im Liter enthält. 5 g des Phosphatmehls werden mit 200 ccm Wasser und 200 ccm dieser Lösung im Halbliterkolben übergossen; man füllt bis zur Marke auf und behandelt das Ganze in einem Schüttelapparat eine halbe Stunde. Dann wird alsbald filtrirt und die im Filtrat vorhandene Menge an Phosphorsäure bestimmt.

Foerster.

Beitrag zur Untersuchung der Fette und Fettsäuren, von W. Thörner (*Chem.-Ztg.* 18, 1154). Es wird eine recht vollständige Zusammenstellung der die wichtigsten Fette und Oele, sowie die in diesen enthaltenen Fettsäuren kennzeichnenden chemischen und physikalischen Eigenschaften gegeben. Die mitgetheilten Zahlenwerthe sind zum grössten Theile neu bestimmt bzw. nachgeprüft worden.

Foerster.

Ueber die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse, von H. Thomälen (*Chem.-Ztg.* 18, 1121). Es werden die Vorzüge dargelegt, welche Accumulatoren ihres sehr geringen inneren Widerstandes wegen gegenüber den von Rüdorff für elektrolytische Abscheidungen und Trennungen von Metallen durchweg empfohlenen Meidinger'schen Elementen besonders dann besitzen, wenn gleichzeitig mehrere Zersetzungszellen in denselben Stromkreis eingeschaltet werden sollen. Weiterhin wird betont, dass bei allen elektrolytischen Vorgängen die Bestimmung der angewandten Stromstärke von grösster Wichtigkeit ist, und darum ihre genaue Angabe bei Beschreibung eines solchen Verfahrens niemals unterbleiben sollte.

Foerster.

Zur Analyse der Kautschukwaaren, von C. O. Weber (*Chem.-Ztg.* 18, 1003—1005, 1040—1041 und 1064—1069). Es wird zunächst darauf hingewiesen, dass wie Terry (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1892, 970) schon gezeigt hat, Kautschukharze ein wesentlicher Theil jedes Rohkautschuks sind. Die Mengen dieser als Oxydationsproducte der Kautschukkohlenwasserstoffe zu betrachtenden Körper nimmt beim Vulkanisiren in der Hitze zu. Sie gehören zu den durch verschiedene Lösungsmittel aus verarbeitetem Kautschuk ausziehbaren Bestandtheilen. Das beste Scheidungsmittel der löslichen und der unlöslichen Theile von Kautschukwaaren hat Verf. im Aceton gefunden. In dieses gehen ausser den Harzen noch alle an fetten Oelen, Harzölen und Mineralölen dem Kautschuk zugesetzten Mengen (welche im gewonnenen Auszuge nach den bei der Fettanalyse gewöhnlichen Verfahren zu bestimmen sind), sowie der freie Schwefel über. In den ungelöst bleibenden Bestandtheilen wird der Gehalt an Faktis nach Henriques (*diese Berichte* 26, Ref. 555 und 27, Ref. 342) durch alkoholisches Natron und die anwesende Menge Asphalt ebenfalls nach Henriques (*diese Berichte* 27, Ref. 342 und 521) durch kaltes Nitrobenzol bestimmt. Im Rückstande bleiben dabei wesentlich die reinen Vulkanisierungsproducte des Kautschuks und seine mineralischen Bestandtheile. Die ersteren gehen schon durch kurzes Aufkochen mit Nitrobenzol in Lösung; setzt man das Kochen noch eine halbe Stunde fort, so ist die entstehende Lösung leicht filtrirbar. Da beim Abdestilliren des Nitrobenzols auch im luftverdünnten Raum stets auch Kautschukkohlenwasserstoffe entweichen, so muss die Bestimmung des eigentlichen Kautschuks eine indirecte sein. Ausser den mineralischen Bestandtheilen enthalten die in Nitrobenzol unlöslichen Theile noch das gegebenenfalls dem Kautschuk zugesetzte Stärkemehl und freien Kohlenstoff, welche leicht gesondert bestimmt werden. Eine nach diesem Verfahren ausgeführte Analyse vermag einen Kautschuk schon hinreichend zu kennzeichnen; noch vollständiger ist dies auf Grund von Schwefelbestimmungen möglich. Die Ermittlung des Gesamtschwefels ist allein freilich nicht ausreichend; in dem mit Aceton erhaltenen Auszuge muss vor Allem der freie Schwefel und zwar mit Hilfe einer mit Natronlauge versetzten Lösung von Natriumsulfid bestimmt werden, für welche man feststellt, um wieviel dabei ihr Gesamtschwefelgehalt sich aus dem Kautschukextract anreichert. Ausser dem so zu ermittelnden freien Schwefel können auch die in Aceton löslichen Harze und Oele noch gebundenen Schwefel enthalten. Der Schwefelgehalt der durch alkoholisches Natron zu entfernenden Surrogate wird nach Henriques' Angaben bestimmt. Der eigentliche Vulkanisationsschwefel ist in das heisse Nitrobenzol übergegangen und wird gefunden, wenn man das letztere im luftverdünnten Raum abdestillirt, den Rückstand mit rauchender

Salpetersäure, darauf folgendes Schmelzen mit Kalinatroncarbonat und Lösen der Schmelze unter Bromzusatz oxydirt und mit Chlorbaryum fällt. In ähnlicher Weise ist auch der oft recht reichlich in dem zugesetzten Asphalt in Kautschukwaaren übergeführte Schwefel zu bestimmen. Schliesslich findet sich noch Schwefel in den mineralischen Bestandtheilen. Eine grössere Anzahl nach diesem Verfahren vorgenommener Analysen dürften für die Beurtheilung von Kautschukwaaren werthvolle Fingerzeige geben.

Foerster.

Zur Untersuchung des Leinöls, von F. Filsinger (*Chem.-Ztg.* 18, 1005). Es wird auf die von Aignan (*diese Berichte* 23, Ref. 603) vorgeschlagene Untersuchung von Leinölen auf ihr optisches Drehungsvermögen hingewiesen, da man dadurch leicht einen Gehalt an Harzölen entdecken kann, und es werden die Ergebnisse der Untersuchung einiger Leinöle des Handels und einiger reinen Leinöle angegeben.

Foerster.

Ein Kaliapparat und ein Absorptionsapparat, von Th. Kyll (*Chem.-Ztg.* 18, 1006). Der Liebig'sche Kaliapparat und die Cl. Winkler'sche Schlange werden leicht so eingerichtet, dass sie ohne besonderen Halt fest stehen können.

Foerster,

Bericht über Indigountersuchungen, von C. J. van Lookeren-Campagne (*Landwirthschaftl. Vers.-Stat.* 43, 401—426). Siehe die Abhandlung selbst und vergl. auch *diese Berichte* 27, Ref. 210.

Foerster.