

617. Carl Engels: Quantitative Bestimmung von Mangan und Zinn durch Elektrolyse.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 23. December.)

Mangan.

Während es A. Classen gelungen ist, durch Anwendung mattirter Schalen Bleisuperoxyd in Mengen bis zu 4 g in wenigen Stunden haftend abzuschneiden, ist beim Mangansuperoxyd ein gleich günstiger Einfluss der rauhen Oberfläche der Schale auf das Haften des Niederschlages nicht vorhanden. Die Menge Mangan, die nach den verschiedenen Methoden mit Sicherheit haftend abgeschieden werden kann, überschreitet nicht 0.05 g. Bezüglich der Zeitdauer der Analyse zeigt die von Classen angegebene Methode die günstigsten Verhältnisse, indem bei Anwendung einer Stromstärke von $ND_{100} = 0.16$ bis 0.19 Ampère die Analyse in 3 Stunden beendet ist, jedoch ist auch nach dieser Methode die Fällung grösserer Mengen ausgeschlossen, da festhaftende Niederschläge nicht zu erhalten sind.

Viel günstiger als die Essigsäure verhält sich sowohl für die Dauer der Analyse als auch für die Menge des haftend abzuschneidbaren Mangansuperoxyds eine Lösung von Ammoniumacetat. Mit einer Stromdichte $ND_{100} = 1$ bis 1.2 Ampère lassen sich sowohl in der Kälte als in der Wärme Mengen bis 0.18 g Mangansuperoxyd in einer Stunde quantitativ abscheiden. Die Lösung des Mangansalzes muss mit 25–30 g Ammoniumacetat, etwa 5 ccm Wasserstoffsperoxyd und mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt werden. Die Analysenresultate zeigen unter sich und mit dem verlangten Werthe eine gute Uebereinstimmung, das Haften ist jedoch nicht immer ein vollkommenes, indem manchmal ganz kleine Flitterchen sich beim Auswaschen lösen.

Bei Versuchen, aus einer Ammoniumacetat-haltigen Lösung Mangan von Eisen zu trennen, setzte ich zu der Lösung Chromsäure, um eine Reduction des Eisensalzes und die damit verbundene Auflösung des Mangansuperoxyds zu verhindern. Da das in dieser Weise abgeschiedene Mangansuperoxyd stets eisenhaltig war, löste ich dasselbe in Essigsäure und Wasserstoffsperoxyd, zerstörte das überschüssige Wasserstoffsperoxyd durch Chromsäure und wiederholte die Fällung nach Zusatz von Ammoniumacetat. Der so erhaltene Ueberzug unterschied sich vortheilhaft von den früheren; er war nicht spröde, haftete stets vollkommen und nahm nach dem Glühen eine hellbraune bis rothe Färbung an. Nach vielen Versuchen erkannte ich den Grund dieser veränderten physikalischen Beschaffenheit des

Mangansuperoxydüberzuges darin, dass sich bei der Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure ein Theil derselben in Chromoxyd verwandelt hatte, welches von unveränderter Chromsäure in Lösung gehalten wurde. Weiterhin zeigten dann Versuche mit Chromalaun und Chromoxalat, dass die günstige Einwirkung auf die Art der Abscheidung und das Haften des Mangansuperoxyds allen Chromoxydsalzen zukommt.

So gelangte ich zu einer Methode der Manganbestimmung, die, auf der Wirkung eines Chromoxydsalzes in einer mit Ammoniumacetat versetzten Lösung des Mangansalzes beruhend, es gestattet, Mengen bis 0.7 g Mangansuperoxyd in der Zeit von $\frac{3}{4}$ Stunden quantitativ und vollständig haftend abzuscheiden.

Bei der Ausführung der Analysen verfährt man folgendermassen: Man löst das Mangansalz in der Schale in etwa 50 ccm Wasser, fügt 10 g Ammoniumacetat und $1\frac{1}{2}$ –2 g Chromalaun hinzu. Die Flüssigkeit wird dann auf 150 ccm ergänzt und auf 80° erwärmt. Die Fällung wird vorgenommen mit einem Strom von $ND_{100} = 0.6$ bis 1 Ampère. Der Strom wurde von 4 hinter einander geschalteten Accumulatoren geliefert; die Stromstärke kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Eine Erhöhung derselben über $ND_{100} = 0.9$ bis 1 Ampère hat auf die Dauer der Analyse keinen Einfluss; bei dieser Stromstärke wird man sich in der Regel schon nach einer Stunde durch Aufgiessen von Wasser überzeugen können, dass keine Abscheidung mehr erfolgt. Die Spannung an den Elektroden schwankte bei den verschiedenen Stromstärken zwischen 3 und 4 Volt.

Wesentlich ist zur Erzielung eines vollkommen haftenden Ueberzuges, dass die Schale auf das Sorgfältigste gereinigt ist und dass die Temperatur während der Analyse über 80° gehalten wird.

Die angegebenen Mengen von Ammoniumacetat und Chromalaun haben sich am günstigsten erwiesen für Lösungen, die 0.2 bis 0.25 g Mangan enthalten. Ist der Mangangehalt grösser oder geringer, so empfiehlt es sich, etwas mehr oder weniger zu nehmen; für Ammoniumacetat sind die äusseren Grenzen 5 g und 15 g; für Chromalaun 1 g und 3 g.

Ist die Ausfällung beendet, so giesst man die Flüssigkeit nach Stromunterbrechung aus, wäscht einige Male mit Wasser und Alkohol und trocknet in der bekannten Weise. Der Superoxyd-Niederschlag haftet so fest, dass sich beim Auswaschen mit einem kräftigen Strahle der Wasserleitung nichts löst; der Ueberzug ist nicht im Geringsten spröde, besteht vielmehr aus einem äusserst feinen Pulver, welches mit grosser Festigkeit in einander gefügt ist und der Schale anhaftet; durch Reiben mit dem Finger wird an den geriebenen Stellen die Oberfläche der Schale freigelegt. Das getrocknete Superoxyd wird bei möglichst hoher Temperatur gegläht und ist in wenigen

Minuten in Oxyduloxyd umgewandelt. Der Umwandlungsprocess ist beendet, sobald die Farbe eine gleichmässige, rothbraune, von bald hellerem, bald dunklerem Farbenton geworden ist.

Im Anfange ergaben die Analysen stets zu hohe Resultate. Der Grund hiervon lag darin, dass der poröse Mangansuperoxydüberzug geringe Mengen Chromsäure mit grosser Hartnäckigkeit festhält, so dass man nur durch lange fortgesetztes Waschen mit warmem Wasser die letzten Spuren entfernen kann. Mit Leichtigkeit wird dies jedoch erreicht, wenn man das Superoxyd nach dem Glühen, wodurch das Haften desselben in keiner Weise beeinträchtigt wird, noch einige Male mit kaltem Wasser und Alkohol ausspült. Man hält die getrocknete Schale noch einmal einen Augenblick in die Gebläseflamme und kann dann nach dem Erkalten wägen. Ein wiederholtes Glühen ist nicht nothwendig, da nach meinen Beobachtungen die Gleichmässigkeit der Farbe für die Vollständigkeit der Umwandlung bürgt.

Das Gewicht der Schale nimmt nach jeder Analyse um etwa 1 mg ab. Dass die Abnahme während der Analyse erfolgt, nicht etwa beim Auflösen oder Glühen, wurde dadurch festgestellt, dass zwei Schalen, mit einer Lösung von Ammoniumacetat und Chromalaun gefüllt, ohne Gegenwart eines Mangansalzes nach einstündigem Durchleiten eines Stromes von $ND_{100} = 1$ Ampère in der Wärme einen Gewichtsverlust von 0.001 und 0.0013 g zeigten. Es muss daher das Gewicht, welches die gereinigte Schale nach der Analyse hat, der Berechnung des ausgeschiedenen Superoxydes zu Grunde gelegt werden.

Zu den Analysen wurde das Doppelsalz $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6aq$ verwandt. Dasselbe war durch wiederholtes Krystallisiren gereinigt und an der Luft getrocknet. Zwei Bestimmungen ergaben einen Gehalt an Wasser von 27.83 und 27.82 pCt.; dem entspricht ein Gehalt an Mangan von 14 pCt. und an Oxyduloxyd von 19.43 pCt., während die Formel verlangt 14.04 und 19.49 pCt.

Bei den im Folgenden angegebenen Bestimmungen betrug der Zusatz an Ammoniumacetat 10 g und an Chromalaun $1\frac{1}{2}$ bis 2 g.

Mn. $(NH_4)_2(SO_4)_2$ + 6aq g	Stromdichte ND_{100} Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur °C.	Zeit Std.	Gefunden Mn_2O_4 g	pCt.
1.1522	0.6—0.5	2.8—3.1	80	$\frac{5}{4}$	0.2235	19.39
1.2554	0.6—0.5	2.8—3.1	80	$\frac{5}{4}$	0.2436	19.40
1.2994	0.6	3	83	$\frac{5}{4}$	0.2520	19.39
1.8099	1.1	3.7—4.1	80	$\frac{5}{4}$	0.3513	19.40

Die angewandten Mengen des Mangansalzes sind zur Erreichung eines genauen Resultates vollkommen hinreichend; ich habe jedoch, um zu constatiren, wie weit man gehen dürfe, auch grössere Mengen eingewogen. Bei den folgenden Analysen wurden der Lösung des Mangansalzes 15 g Ammoniumacetat und 3 g Chromalaun zugefügt.

Mn. (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6 aq g	Stromdichte ND ₁₀₀ Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur °C.	Zeit Std.	Gefunden Mn ₂ O ₄ g	pCt.
2.0313	1.2	4—4.4	86	1	0.3941	19.40
3.0299	1.1—1.2	3.4—3.7	81—84	5/4	0.5871	19.38
4.7706	1.3	3—3.5	85—90	5/4	0.9248	18.38

Bei Mengen von Mangan, wie sie in den beiden letzten Analysen zur Anwendung gelangten, kommt es vor, dass der Ueberzug sich blasig wirft; das Haften ist kein sicheres, und namentlich beim Glühen lösen sich Teile von der Schale ab; jedoch immer in grösseren derben Stücken, so dass ein Auswaschen in der Schale ohne Verlust mit Leichtigkeit vorgenommen werden kann.

Alle Analysen wurden in mattirten Schalen ausgeführt. Das Mangan muss als Sulfat in Lösung sein; bei Anwendung der Chlorverbindung haftet das Superoxyd nicht. Versuche, das Ammoniumacetat durch andere Substanzen zu ersetzen, namentlich durch verdünnte Mineralsäuren, hatten ein negatives Ergebnis. Ein Zusatz von 5 ccm Essigsäure (50 pCt.) schadet der Analyse nicht.

Das Chromoxyd geht in der Lösung mehr oder weniger vollständig je nach der Dauer und Stärke des Stromes und der angewandten Menge in Chromsäure über. Man erkennt das sowohl an der von Grün nach Gelb sich ändernden Färbung als auch an der Chlorentwicklung, die eintritt, wenn man die abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt. So erklärt sich auch die erwähnte Tatsache, dass der Superoxydniederschlag geringe Mengen Chromsäure einschliesst. Das Chromoxyd wirkt demnach als Reduktionsmittel; es mässigt oder verhindert vollständig die Sauerstoffabscheidung am positiven Pole und vermindert dadurch die Gefahr einer mechanischen Lockerung des Ueberzuges durch die frei werdenden Gasblasen. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass dies die einzige Wirkung sei. Vielmehr deuten Untersuchungen, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin, darauf hin, dass durch die reducirende Wirkung des Chromoxydsalzes die Zusammensetzung des Niederschlages eine Aenderung erleidet. Auf keinen Fall ist derselbe reines Mangansuperoxyd oder ein Hydrat desselben. Löst man ihn in verdünnter Salzsäure und bestimmt das frei werdende Chlor jodometrisch, so ergeben sich Schwankungen von 75 bis 95 pCt. der auf reines Mangansuperoxyd berechneten Menge, je nach den Umständen — Temperatur, Stromstärke u. s. w. — unter denen die Analyse ausgeführt wurde.

Nachdem ich erkannt, dass das Chromoxyd bei der Elektrolyse die Rolle eines Reduktionsmittels spielt, habe ich auch andere reducirende Substanzen in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Mit Kaliumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd liessen sich keine Resultate erzielen; in geringer Menge der Lösung zugesetzt, sind

diese Körper bald durch den Strom zerstört und bedürfen fortwährender Erneuerung; grössere Mengen verhindern jede Abscheidung.

Bei Gegenwart von Harnstoff scheidet sich das Superoxyd in gleicher Weise ab, wie es durch Chromoxydsalze bewirkt wird, jedoch löst sich der Ueberzug stets am Boden.

Günstige Resultate lieferte die Anwendung von Alkohol. Die Lösung des Mangansalzes wird mit 10 g Ammoniumacetat und 5 bis 10 ccm Alkohol versetzt und auf eine Temperatur von 70—80° erwärmt. Durch ein gut schliessendes Deckglas sucht man die vollständige Verdunstung des Alkohols möglichst zu verhindern. Es lassen sich nach dieser Methode Mengen bis 0.2 g Mangan haftend als Superoxyd abscheiden. Die Beschaffenheit des Ueberzuges ist die früher beschriebene; das Aussehen nach dem Glühen ist dunkelbraun. Die Analyse erfordert zu ihrer Vollendung etwas längere Zeit als bei Anwendung von Chromalaun. Die nach $\frac{5}{4}$ Stunden unterbrochenen Analysen zeigen etwas zu geringe Werthe.

Mn. $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ + 6 aq g	Stromdichte ND ₁₀₀ Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur °C.	Zeit Std.	Gefunden Mn ₃ O ₄ g	pCt.
0.7696	1.1	4	70	$\frac{5}{4}$	0.1489	19.35
1.4287	1	4.4—4.2	70—80	$\frac{5}{4}$	0.2765	19.35
1.0714	1.1	4.2	70—80	$\frac{5}{4}$	0.2075	19.36

Es wurden auch mit grösseren Mengen Analysen ausgeführt; wenn auch der Niederschlag dann meistens nicht haftete, so konnte man doch leicht ohne Verluste in der Schale auswaschen. Die Resultate dieser Bestimmungen sind 19.39, 19.42, 19.42, 19.40 pCt. Mn₃O₄.

Durch Anwendung geringer Mengen, 0.2 bis 0.3 g, von schwefelsaurem Hydroxylamin gelang es in einigen Fällen, eine schöne Abscheidung zu erzielen, meistens jedoch lockerte sich der Ueberzug am Boden, wie beim Harnstoff.

Säuert man eine wässrige Lösung des Mangansalzes an und fügt alsdann 1 bis 2 g schwefelsaures oder salzsaures Hydroxylamin hinzu, so findet keine Manganabscheidung statt. Ein gleiches Verhalten zeigt auch Kaliumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd, während jedoch diese Substanzen bald unter der Einwirkung des Stromes sich zersetzen, genügen die angegebenen Mengen Hydroxylamin, um bei mehrstündigem Durchleiten eines Stromes von ND₁₀₀ = 0.5 Ampère eine Mangansuperoxydabscheidung zu verhindern. Es scheint, dass das Hydroxylamin in der elektrolytischen Flüssigkeit zum Theil sich wieder regenerirt.

Es ist daher ein sehr geeignetes Mittel, um Mangan von anderen Metallen zu trennen. Ich habe mit Hydroxylamin mehrere Trennungen

durchgeführt, über die ich demnächst zu berichten gedenke, so z. B. die Trennung des Mangans von Kupfer und Quecksilber. Gegenüber dem Blei zeigt das Hydroxylamin das interessante Verhalten, dass es eine quantitative Abscheidung des Metalls ohne die geringste Bildung von Superoxyd gestattet, was ich zu einer Trennung von Blei und Mangan benutzt habe. Als ich Versuche anstellte, um mit Hilfe des Hydroxylamins Mangan von Zinn zu trennen, führte mich dieses Mittel zu einer neuen Methode der Zinnbestimmung, die bei grosser Sicherheit und Leichtigkeit der Ausführung sehr genaue Resultate liefert und in 2 bis 3 Stunden etwa 0.3 bis 0.4 g Zinn quantitativ abzuscheiden gestattet.

Zinn.

Wie die Ausscheidung von Blei und Mangansuperoxyd, so wird auch die Bildung von Zinnsäure durch Hydroxylamin verhindert. Man braucht nur 0.2—0.3 g schwefelsaures Hydroxylamin der Lösung des Zinnsalzes zuzufügen, um unter den verschiedensten Bedingungen der Temperatur, Stromstärke und Spannung eine quantitative Abscheidung des Zinns zu ermöglichen. Es zeigt sich jedoch, dass gleichzeitige Anwesenheit anderer Stoffe, wie Essigsäure, Ammoniumacetat und Weinsäure auf die Art und Schnelligkeit der Abscheidung von wesentlichem Einflusse ist.

Will man mit schwachem Strome arbeiten und die Analyse längere Zeit, etwa die Nacht hindurch, gehen lassen, so empfiehlt es sich, zu der klaren Lösung des Zinnsalzes weiter nichts als 0.25 g schwefelsaures Hydroxylamin hinzuzufügen. Salzsäures Hydroxylamin ist zu vermeiden, weil es dann vorkommen kann, dass nach Zerstörung der Salzsäure sich Zinnsäure ausscheidet. Die Analyse wird in der Kälte ausgeführt bei einer Stromstärke $ND_{100} = 0.2$ Ampère. Eine hohe Spannung ist für die Vollständigkeit der Ausscheidung und die Beschaffenheit des Ueberzuges günstig; ich habe meistens den Stiel der Scheibenelektrode zum positiven Pole gemacht, so dass bei der angegebenen Stromstärke fast die volle Akkumulatorenspannung an der Platinschale herrschte. Das Zinn scheidet sich bei diesem Verfahren mit weisser Farbe in deutlich krystallinischer Form ab.

Zu den Analysen wurde das Doppelsalz von Chlorzinn und Chlorammonium verwendet. Dasselbe war aus reinstem Zinnchlorid und Chlorammonium hergestellt und hatte sich aus der wässrigen Lösung nach mehrwöchentlichem Verdunsten im Vacuum in grossen Krystallen abgeschieden; es konnte als chemisch rein betrachtet werden. Bei der Lösung dieses Salzes in Wasser zeigte sich manchmal eine geringe Trübung, die durch Zusatz von 2—3 ccm Oxalsäurelösung entfernt wurde. Folgende Bestimmungen wurden in der angegebenen Weise ausgeführt.

SnCl ₄ · 2NH ₄ Cl	Stromdichte ND ₁₀₀ Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Zeit Std.	Gefunden Sn g	pCt.
1.0528	0.2	7.3	20°	13—14	0.3402	32.32
1.0871	0.19	6.8	20°	13—14	0.3508	32.28
1.1660	0.2	6.6	20°	13—14	0.3767	32.31
1.0241	0.19	7.2	20°	13—14	0.3307	32.29
0.9554	0.18	7.9	20°	13—14	0.3028	32.35

Der theoretische Zinngehalt mit Zugrundelegung des Atomgewichtes 118.8 für Zinn beträgt 32.37 pCt.; die geringen Abweichungen von diesem Werthe erklären sich wohl daraus, dass das Auswaschen nicht ohne Stromunterbrechung vorgenommen wurde. Erst später merkte ich, dass die Flüssigkeit etwas lösend auf Zinn wirkt und habe demgemäss bei den anderen Analysen ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Fügt man zu der Hydroxylamin enthaltenden Lösung des Zinnsalzes noch 2—5 ccm Essigsäure, so ist der bei schwachem Strome in der Kälte erzeugte Ueberzug von grauem Aussehen; schöner sieht er aus, wenn man bei einer Temperatur von etwa 60° mit einem Strome von ND₁₀₀ = 0.8 Ampère arbeitet. Die Analyse ist dann durchschnittlich in 3 Stunden beendet.

Zusatz von 2—5 g Ammoniumacetat wirkt ähnlich wie Essigsäure. Weinsäure übt, in Mengen von 2—3 g der Lösung zugesetzt, auf die Beschaffenheit des Zinns einen günstigen Einfluss. Am schönsten jedoch wird die Metallabscheidung, spiegelblank und silberglänzend, von überall gleichmässiger Beschaffenheit, wenn man der Lösung des Salzes ausser Hydroxylamin sowohl etwas Ammoniumacetat wie Weinsäure zufügt. Da die so erhaltenen Resultate sowohl unter sich als mit dem verlangten Werthe die beste Uebereinstimmung zeigen, so möchte ich das Verfahren in Folgendem kurz zusammenfassen.

Zu der Lösung des Zinnsalzes, die im Falle eingetretener Trübung durch einige ccm Oxalsäurelösung zu klären ist, fügt man 0.3—0.5 g schwefelsaures Hydroxylamin, 2 g Ammoniumacetat und 2 g Weinsäure. Kleine Aenderungen der angegebenen Mengenverhältnisse haben auf die Abscheidung keinen Einfluss. Man ergänzt das Volumen der Flüssigkeit auf 150 ccm, erwärmt auf 60—70° und elektrolysiert mit einem Strome von ND₁₀₀ = 0.9 bis 1 Ampère. Bei dieser Stromstärke ist bei Anwendung von etwa 1 g des Zinnsalzes die Ausscheidung in 3 Stunden beendet. Bei geringerer Stromstärke ist die Dauer etwas grösser. Während des Ganges bedarf die Analyse keiner weiteren Aufmerksamkeit; die Temperatur muss zwischen 60 und 70° gehalten werden. Durch ein gut schliessendes Deckglas ist die Verdunstung möglichst zu verhindern, da sonst ein dunkler Rand sich bildet, eventuell muss man ab und zu etwas Wasser zugiessen. Die folgenden Analysen sind nach dieser Vorschrift, und zwar die vier

ersten von mir an einem Tage, die vier folgenden von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführt.

SnCl ₄ · 2NH ₄ Cl g	Stromdichte ND ₁₀₀ Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempa- ratur	Zeit Std.	Gefunden Sn g	pCt.
0.9175	1—0.8	5.2—5.6	70°	3	0.2970	32.37
0.9859	1—0.8	4.8—5.3	63°	3	0.3195	32.40
0.9050	1—0.9	5—5.6	65°	3	0.2931	32.39
1.1879	0.5	5.1—6	45°	6	0.3847	32.38
1.0026	0.7	3.4	60°	3	0.3238	32.36
0.9940	0.7	4	60°	3½	0.3219	32.38
1.0024	0.8	4.6	60°	3	0.3250	32.42
1.0022	0.8	4.2—4.4	60°	3	0.3252	32.44

Zwei bei gleicher Zusammensetzung des Elektrolyten in der Kälte bei einem Strome ND₁₀₀ = 0.15 Ampère und einer Spannung von 7 Volt während der Nacht ausgeführte Analysen hatten nicht dasselbe schön glänzende Aussehen, ergaben jedoch ebenso gute Resultate, nämlich 32.39 pCt. und 32.39 pCt.

In wie weit diese Methode der Bestimmung des Zinns zu Trennungen des Zinns von anderen Metallen geeignet ist, müssen weitere Versuche zeigen.

Aachen, den 10. December 1895.

618. E. Drechsel: Ueber die Abscheidung des Lysins.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einigen Jahren habe ich nachgewiesen, dass bei der Zersetzung des Caseïns durch Kochen mit starker Salzsäure neben den gewöhnlichen Producten auch starke Basen entstehen, die aus der sauren Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt werden und von denen ich die eine als Lysin bezeichnet habe. Dieses Lysin hat die Formel C₈H₁₄N₂O₂ und ist aller Wahrscheinlichkeit nach als eine Diamidocaprönsäure aufzufassen. Die Isolirung dieser Base ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, und ich bin schon seit längerer Zeit mit Versuchen zur Auffindung einer guten Methode zu diesem Zwecke beschäftigt. Ich habe auch eine solche gefunden und will deren Grundzüge jetzt schon mittheilen, da in dem neuesten Hefte der Zeitschrift für physiologische Chemie Hr. S. G. Hedin ebenfalls