

unter Abscheidung gefärbter Massen sich fast völlig entfärbt. Diese Wirkungen der Olease werden durch Belichtung sehr befördert; im Lichte »altert« ein Olivenöl in ganz kurzer Zeit so stark, wie im Dunkeln erst in Jahren; ist ferner, was durch Ausschütteln mit Wasser leicht zu erreichen ist, die Olease aus dem Oele entfernt, so behält dieses auch bei langer Belichtung völlig seine Farbe bei. Foerster.

Analytische Chemie.

Ueber die quantitative Bestimmung des Kaliums, von Ch. Fabre (*Compt. rend.* 122, 1331—1333). Die übliche Methode der Kaliumbestimmung als Kaliumplatinchlorid lässt sich in der Weise beschleunigen, dass man das abfiltrirte Doppelsalz in warmem Wasser löst, mit Magnesiumpulver reducirt ($K_2PtCl_6 + 2Mg = 2KCl + 2MgCl_2 + Pt$) und die Flüssigkeit dann mit Silberlösung titrirt. Bezüglich der hierbei zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln sei auf das Original verwiesen. Täuber.

Analyse eines der am 10. Februar 1896 in Madrid niedergefallenen Meteorsteine, von S. B. Mirat (*Compt. rend.* 122, 1352). Der Meteorit besass das spec. Gew. 3.6189 und einen Feuchtigkeitsgehalt von 0.284 pCt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: Kieselsäure 58.86, Magnesia 15.95, metallisches Eisen 7.75, Schwefel-eisen 7.23, Eisenoxyd 5.11, Thonerde 2.36, Nickel 1.30, Kalk 0.51, Mangansuperoxyd 0.08 und Phosphor, Chrom, Kupfer, Natrium, Kalium, Lithium, stickstoffhaltige organische Substanz, zusammen 0.85 pCt. Täuber.

Ueber eine Reaction der Kupferoxydulverbindungen, die zum Nachweis von salpetriger Säure dienen kann, von P. Sabatier (*Compt. rend.* 122, 1417—1419). Bringt man in concentrirte Schwefelsäure, die salpetrige Säure enthält, einige Partikelchen Kupferoxydul, so lösen diese sich auf und die Flüssigkeit nimmt eine intensive Purpurfarbe an. Dieselbe Reaction giebt auch durch Reduction mittels Wasserstoff erhaltenes Kupferpulver und ferner alle Cuprosalze, die einen rascher, die anderen langsamer; dagegen rufen Cuprisalze die Reaction nicht hervor. Die Färbung verschwindet von selbst nach einiger Zeit, durch Erwärmen oder durch Wasser wird sie sofort zerstört. Täuber.

Bestimmung des Zuckers in Fruchtsäften, Syrupen, Likören, Confect und Honigen, von S. de Raczkowski (*Monit. scient.* (4) 10, 19—28). Der erste Theil der Abhandlung handelt von

der Aenderung des specifischen Drehungsvermögens von Rohrzucker, Traubenzucker, Lävulose und Invertzucker; der zweite von den reducirenden Eigenschaften verschiedener Zuckerarten, der dritte von der Berechnung der verschiedenen in Lösung befindlichen Zuckerarten aus den physikalischen Befunden und im vierten giebt Verf. einen Weg zur praktischen Untersuchung zuckerhaltiger Substanzen unter Berücksichtigung anderer beigemengter, optisch activer Stoffe.

Lenze.

Die Benutzung von Jodlösungen zum Zweck der titrimetrischen Werthbestimmung von Alkaloidlösungen [II. Mitthlg.], von C. Kippenberger (*Z. anal. Chem.* 35, 10—27; vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 796). In seiner früheren Mittheilung (l. c.) hatte Verf. gezeigt, dass bei Bildung der unlöslichen Alkaloidsuperjodidverbindung — eine Verb. von jodwasserstoffsaurem Alkaloid und Jod — nur das freie Jod der Titerflüssigkeit in Reaction tritt, während das Jodkalium der Jodlösung anfangs intact bleibt und erst durch die zur Bildung der jodwasserstoffsaueren Alkaloidverbindung hervorgerufene Zersetzung des Wassers verändert wird. Vorliegende Untersuchung hat den Zweck, über den Verlauf der Reaction, welche bei Einwirkung von Jod auf Alkaloidsalz in wässriger Lösung statt hat, näheren Aufschluss zu geben. Die Versuchsbedingungen wurden in der Weise abgeändert, dass man einerseits Alkaloidsalze in verschiedenen concentrirter wässriger Lösung, andererseits bestimmte Volumina von Jodlösungen mit verschiedenem Gehalt an Jodkalium und endlich Jodlösung in verschiedener Menge auf einander einwirken liess. Aus dem jeweiligen Verbrauch an freiem Jod und aus der Quantität des in Wirkung getretenen Jodsalzes wurden dann Schlussfolgerungen bezüglich des Verlaufs der Reaction gezogen. Der Gehalt der Titerflüssigkeit an Jodkalium und die mit dem Alkaloidsalz nicht in Reaction getretene Menge Jodkalium wurde in der Weise ermittelt, dass ein bestimmtes Volumen der Lösung beziehungsweise des Filtrates mit Kaliumbichromat und Säure versetzt und das gebildete Jod unter geeigneten Bedingungen mit Natriumthiosulfatlösung gemessen wurde. Nach Abzug der für das freie Jod nothwendigen Menge Thiosulfatlösung ergab sich die dem Jodkalium äquivalente Thiosulfatlösung. Zur Untersuchung gelangten Narcotin, Strychnin und Atropin. Bezüglich der Schlussfolgerungen aus den in verschiedenen Versuchsreihen zusammengestellten Untersuchungsergebnissen sei auf das Original verwiesen. Besonders erwähnt sei, dass nach den neuen Erfahrungen des Verf. der Jodkaliumgehalt der Titerflüssigkeit von Einfluss auf das titrimetrische Resultat ist, ferner dass bei Bildung der Alkaloidsuperjodidverbindung eine complicirtere Reaction stattfindet (nach Verf. verläuft dieselbe in 3 Phasen), dass der Grad der Verdünnung der Alkaloidlösung keinen Einfluss auf die verbrauchte

Jodmenge hat, dass dagegen die Massenwirkung des Jods eine wesentliche Aenderung des Niederschlags bewirkt und dass die Bildung einer Verbindung aus einem der 3 Alkaloide und Jod, welche weniger Jod enthält, als der Formel $\text{Alk} \cdot \text{J}_2 \cdot \text{JH}$ entspricht, nicht möglich scheint. Des Weiteren wird vom Verf. noch der Einfluss eines Zusatzes von Jodwasserstoffsäure zur Titerflüssigkeit festgestellt. Am Schluss der Abhandlung verweist er auf eine spätere Mittheilung, worin die Einwirkung von Jodlösung auch auf andere Alkaloide erörtert und seine Modification der Titrationsmethode von Alkaloïdsalzlösungen mit Jod endgiltig angegeben werden soll.

Lenze.

Die Bestimmung des Alkohols und Extractes im Wein auf optischem Wege, von E. Riegler (*Z. anal. Chem.* 35, 27—31). In der Abhandlung wird der Nachweis geführt, dass sich aus der Kenntniss der Brechungsexponenten des Weines, des von Alkohol befreiten Weines, welcher durch Verdampfen auf $\frac{1}{3}$ Vol. und Verdünnen des Rückstandes auf das ursprüngliche Volumen erhalten wird, sowie des zum Verdünnen benutzten destillirten Wassers der Extract- und Alkoholgehalt des Weines mit Genauigkeit feststellen lässt. Eine Reihe vergleichender Untersuchungen nach dem gewöhnlichen und dem vom Verf. beschriebenen optischen Verfahren zeigt, dass die Differenzen im Alkohol- und Extractgehalt sehr unbedeutend sind, sodass man in dem neuen Verfahren ein Hilfsmittel gefunden hat, Alkohol und Extract im Wein schnell zu bestimmen.

Lenze.

Eine Methode zur Bestimmung der Harnsäure, beruhend auf der Eigenschaft, Fehling's Lösung in der Wärme zu rothem Kupferoxydul zu reduciren, von E. Riegler (*Z. anal. Chem.* 35, 31—34). Verf. hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt zur Feststellung der reducirenden Eigenschaft der Harnsäure gegenüber Fehling'scher Lösung, wie dieselbe zur Zuckerbestimmung Verwendung findet. Unter den i. Orig. genau beschriebenen Versuchsbedingungen fand Verf., dass 1 g Harnsäure 0.8000 g Cu (im Mittel von 10 Bestimmungen) abscheidet, während nach der Theorie 0.7556 g Cu abgeschieden werden müsste, unter der Annahme, dass 1 Mol. Harnsäure 2 Mol. Kupfersulfat reduciren. Um die Harnsäure aus dem Harn in einer Form zu gewinnen, in welcher sie der Reduction mittels Fehling'scher unterworfen werden kann, wird das Verfahren von Tokker (*Z. anal. Chem.* 14, 206) empfohlen, nach welchem die Harnsäure in Form von harnsaurem Ammon abgeschieden wird. Bezüglich der genauen Beschreibung dieses Verfahrens, sowie der Gewinnung des Kupferoxyduls, seiner Lösung in Salpetersäure und Titrirung der neutralisirten, mit Jodkalium und etwas Stärkelösung versetzten Flüssigkeit mittels Natriumthiosulfat sei auf die Abhdlg. selbst verwiesen. Die Vortheile der beschriebenen Titrimethode

gegenüber der directen Wägungsmethode, bei der das Kupferoxydul als solches oder nach der Reduction als metall. Kupfer gewogen wird, sollen nach Verf. in der schnelleren Ausführbarkeit der ersteren bestehen.

Lenze.

Zur mikrochemischen Unterscheidung von Cinchonidin und Homocinchonidin, von H. Behrens (*Z. anal. Chem.* 35, 133—143). Die mikrochemische Untersuchung von Chinchonidin und Homocinchonidin, welche vom Verf. einerseits zur Klärung der Frage unternommen wurde, ob die beiden Modificationen des Cinchonins (welche von verschiedenen Forschern nur als verunreinigtes Cinchonidin bezeichnet worden sind) nach Form und Verhalten der freien Basen und schwerlöslichen Verbindungen (wie Chloroplatinate und Jodhydrate) in genügender Weise zu unterscheiden sind, andererseits, ob das Cinchonidin durch Zusammenbringen mit anderen Chinabasen in solcher Weise abgeändert werden kann, dass es die Eigenschaften des Homocinchonidins erhält, hat gezeigt, dass thatsächlich zwei Modificationen des Cinchonidins zu bestehen scheinen, deren Löslichkeiten, Schmelzpunkte und Drehungscoefficienten wenig von einander abweichen, die man aber dennoch an Form und Grösse der Krystalle der freien Basen, ihrer Chloroplatinate und sauren Jodhydrate sehr wohl unterscheiden kann. Im Allgemeinen zeigte das Homocinchonidin und seine Salze grössere Krystallisationsfähigkeit als das Cinchonidin und die entsprechenden Salze. — Die Behauptung Hesse's (*diese Berichte* 23, Ref. 576), dass sich das Cinchonidin in Homocinchonidin unter geeigneten Bedingungen überführen lasse und umgekehrt, findet in den Untersuchungsergebnissen des Verf. keine Bestätigung. Er erhielt hierbei nur negative Resultate. Am Schluss der Abhdlg. werden dann vom Verf. die Resultate mitgetheilt, welche er bei Untersuchung von 40 Proben Cinchonidin, Homocinchonidin, Chinatum und Nebenproducten der Amsterdamer Chininfabrik gefunden hat. — Der Abhandlung ist eine Tafel mit Abbildungen verschiedener Krystallbildungen beigelegt.

Lenze.

Eine allgemeine volumetrische Bestimmung der durch fixe ätzende oder kohlen saure Alkalien fällbaren Metalle, von Ruoss (*Z. anal. Chem.* 35, 143—158). Vorbedingung bei Anwendung dieser Methode ist, dass auf analytischem Wege die durch ätzende oder kohlen saure Alkalien fällbaren Metalle soweit getrennt sind, dass in einer Lösung je nur eines derselben vorhanden ist. Als Indicatoren dienen Methylorgane und Phenolphtalein. Eine derartige Lösung ist vorerst genau neutral zu machen, was bei Salzen wie CuSO_4 , ZnSO_4 etc., welche auf Lakmus sauer reagiren, mittels Methylorange bei Abwesenheit von Essigsäure und Oxalsäure leicht zu erreichen ist. Bezüglich ihres Verhaltens gegen Methylorange theilen sich die Salze in 2 Gruppen: I. Salze, die in neutraler Lösung gelb

färben, II. Salze, die in neutraler Lösung orange färben. Zu Gruppe I gehört die Mehrzahl der Salze; bei ihnen erfolgt von sauer zu neutral ein Farbenwechsel von rosa direct nach blassgelb oder von rosa durch orange nach gelb. Die Orangefarbe geht durch Erhitzen in Gelb über und wird beim Abkühlen wieder orange. Man hat dann tropfenweise Alkali zu der kalten Lösung zuzusetzen, bis diese ebenfalls gelb ist. Gruppe II enthält nur wenige Salze; dieselben reagiren in neutraler Lösung stark sauer auf Lakmus. Hierher gehört z. B. Alaun. Bei ihnen zeigt sich beim Uebergang von sauer zu neutral der Farbenübergang von Roth zu Orange, das beim Erhitzen aber nicht in Gelb übergeht. Danach hat man also beim Neutralisiren der sauren Lösungen 3 Fälle zu unterscheiden. — Setzt man Alkali resp. Alkalikarbonat und Phenolphthaleïn zu einer Metallsalzlösung, so zeigt sich erst dann Rothfärbung, wenn sämtliches Metall gefällt ist, wobei im Allgemeinen ein Kochen nothwendig ist. Aus der Menge Alkali, das vom Neutralpunkt bis zum Auftreten der Rothfärbung nach dem Kochen verbraucht ist, berechnet sich dann die Menge des vorhandenen Metalls. Zweckmässig setzt man einen geringen Ueberschuss von Alkali hinzu und titirt mit Säure bis zum Verschwinden der Farbe zurück. Die Menge der Phenolphthaleïnlösung ist hierbei gleichgültig, während bei Methylorange auf 100 ccm Untersuchungsflüssigkeit 2—4 Tropfen einer 0.1 procentigen Indicatorlösung erforderlich sind. — Es werden dann an einigen Beispielen die Einzelheiten der Methode erörtert und über einige Anwendungen derselben Mittheilungen gemacht: a) Bestimmung des Thonerdegehalts in Alaunen und der freien Säure in Alaunlaugen, b) Bestimmung des Zinkoxyds, c) Härtebestimmung des Wassers, d) Zuckerbestimmung mittels Kupferlösung, e) Zuckerbestimmung mittels Silberlösung und f) Gerbsäurebestimmung durch Fällung mit Kupferacetat. — Die Details der einzelnen Ausführungen siehe i. Orig.

Lenze.

Zur Gehaltsbestimmung von Benzidin und Tolidin, von W. Vaubel (*Z. anal. Chem.* 35, 163—164). Für die Gehaltsbestimmung der Benzidin- und Tolidinbase ist neben dem Schmelzpunkt, der bei ersterem nicht unter 125° C., bei letzterem nicht unter 120° liegen soll, ihr Verhalten gegen Nitrit maassgebend. Da die genannten Substanzen durch andere Basen meistens verunreinigt sind, welche durch das Nitrit mittitirt werden, so giebt die Bestimmung mit Nitrit kein brauchbares Resultat. Zur Ermittlung dieser verunreinigenden Basen, deren Diäzo- resp. Tetrazoverbindungen mit Naphtionsäure keine direct färbenden Baumwollfarbstoffe liefern, wird die salzsaure Lösung von Benzidin und Tolidin mit Schwefelsäure oder einem wasserlöslichen Sulfat versetzt, wodurch beide Basen als Sulfat gefällt werden, und im Filtrat die verunreinigenden Basen mittels Nitrit bestimmt. — Die Methode liesse sich vielleicht zu einer brauchbaren

Titrimethode ausarbeiten, wenn nicht die Löslichkeit des Benzidin- resp. Tolidinsulfats in Wasser durch Zusatz von Salzsäure bedeutend erhöht würde; sie giebt aus diesem Grunde nur annähernde Zahlen.

Lenze.

Ueber das Verhalten der Naphtole und Naphtylamine gegen nascirendes Brom, von W. Vaubel (*Z. anal. Chem.* 35, 166—169). α -Naphtol, sein Aethyläther, β -Naphtol, sein Methyl- und Aethyläther, α -Naphtylamin, α -Acetnaphtylamin, β -Naphtylamin und β -Acetnaphtylamin werden auf ihr Verhalten gegen nascirendes Brom geprüft. Dabei hat sich ergeben, dass die Gehaltsbestimmung mit nasc. Brom bei α - und β -Acetnaphtylamin, bei β -Naphtol und den Naphtoläthern gut verwendbar ist.

Lenze.

Ueber eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts, von R. Fresenius und E. Hintze (*Z. anal. Chem.* 35, 170—183). Mit Rücksicht auf die erheblichen Abweichungen in den Literaturangaben über die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser, sowie den Umstand, dass bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällung als schwefelsaurer Baryt nicht selten erhebliche Differenzen beobachtet werden, haben Verf. die Löslichkeit desselben in Wasser einer neuen Prüfung unterzogen. Gleichzeitig wurden auch, um den praktischen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wässrige Lösungen, welche Chlorammonium oder Chlornatrium, sowie freie Salzsäure und Salpetersäure enthielten, untersucht. Ausserdem wurde bei allen diesen Untersuchungen die Frage berücksichtigt, ob und wie sich die Löslichkeit des Baryumsulfats ändert, wenn Baryumchlorid oder Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist. Verf. stellt in 6 Tabellen die Ergebnisse seiner umfangreichen Versuche zusammen und theilt die sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen mit. Hiervon sei besonders hervorgehoben, dass die Löslichkeit des Baryumsulfats in reinem und in Chlornatrium und Chlorammonium haltigem Wasser grösser ist, als wenn man denselben Chlorbaryum oder freie Schwefelsäure (hierdurch in weit höherem Maasse) zusetzt. In freie Salzsäure oder Salpetersäure enthaltenden wässrigen Lösungen wurde die Löslichkeit des Baryumsulfats durch Baryumchlorid und Schwefelsäure umsomehr beeinträchtigt, je mehr von diesen Agentien zugesetzt wurde. So kann selbst aus einer 10 procentigen Salpetersäure oder Salzsäure Baryt durch relativ viel Schwefelsäure noch so gut wie vollständig ausgefällt werden, während umgekehrt Schwefelsäure durch relativ viel Chlorbaryum weit weniger vollständig aus diesen Lösungen gefällt wird. — Aus der Lösungsfähigkeit von Chlornatriumlösung (und Chlorammoniumlösung) für Baryumsulfat, welche sich mit der Concentration steigert, erklärt sich auch die Thatsache, dass muriatische Mineralwässer nicht selten gelösten schwefelsauren Baryt enthalten.

Lenze.

Ueber die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser, von G. Romijn (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 76—80.) Das früher vom Verf. mitgetheilte Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs in Wässern (*Rec. Trav. Chim.* 12, 241) wird durch ein neues ersetzt, welches sich durch seine leichte Ausführbarkeit vor dem früheren auszeichnet. Zur Bestimmung des Sauerstoffs bedient sich Verf. einer an beiden Seiten mit Einweghähnen verschlossenen Pipette, welche über ihrem oberen Hahn ein graduirtes, ca. 1 ccm fassendes Rohr trägt. Die Pipette wird mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, alsdann werden beide Hähne geschlossen, das Wasser aus der graduirten Röhre entfernt und letztere bis zur Marke mit einer Lösung gefüllt, welche in 1 ccm 120 mg Manganchlorür und 85 mgr Jodkalium enthält. Man öffnet darauf zuerst den oberen, dann den unteren Hahn und lässt die Manganlösung fast vollständig eintreten. Darauf wird das graduirte Rohr gereinigt, die Pipette geschüttelt und nun 1 ccm einer Seignettesalzlösung (10 g in 12 ccm Wasser) und 1 ccm Natronlauge (1 : 10) auf dieselbe Weise wie oben hinzugefügt. Nach dem Schütteln lässt man die Flüssigkeit 10 Min. lang stehen, fügt darauf 1 ccm einer 25-procentigen Salzsäure hinzu, bringt das Ganze in einen Erlenmeyer-Kolben und bestimmt das abgeschiedene Jod titrimetrisch mit Thio-sulfatlösung. Die Pipette fasste ca. 220 ccm. — Die nach obiger Methode erhaltenen Resultate waren genügend genau. Leuze.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 2. Juli 1896.

Allgemeine Verfahren und Apparate. R. Fleischbauer in Merseburg. Apparat zum Reinigen von Gas. (D. P. 86756 vom 16. Juni 1895, Kl. 26.) Das Gas wird in einem geschlossenen Raume in innige Berührung mit einer grösseren Anzahl von porösen oder von nicht an sich porösen, aber mit porösem Deckel abgeschlossenen Hohlkörpern gebracht, welche mit Waschflüssigkeit gefüllt werden, die die Wandung oder die Deckel der Hohlkörper durchdringt und diese äusserlich benetzt. Dadurch werden die in dem Rohgas enthaltenen Unreinigkeiten, wie Theer, Ammoniak u. s. w. ausgeschieden. Der Apparat kann in Scrubbern, Gaswäschern und ähn-