Destillationsapparat, dessen Ende zu einer Spitze ausgezogen ist und in eingestellte Schwefelsäure taucht. Sobald die Wasserstoffentwicklung nachlässt, erhitzt man bis fast zum Sieden, erhält bei dieser Temperatur etwa zwanzig Minuten lang und beginnt dann erst zu destillieren, so dass die Hälfte der Flüssigkeit in 30—35 Minuten übergeht. In der Vorlage bestimmt man alsdann die überschüssige Schwefelsäure durch Titration und berechnet hieraus das Ammoniak.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Ein verbesserter Apparat für die Bestimmung von Karboxylgruppen in organischen Säuren wird von W. H. Hunter und J. D. Edwards¹⁾ beschrieben.

Dieser soll eine Anzahl Fehlerquellen beseitigen, welche der von Hans Meyer²⁾ empfohlene Apparat aufweist.

Die Methoxyl- und Aethoxylbestimmung durch Maßanalyse hat Alfons Klemenc³⁾ ausgearbeitet und dadurch die Bestimmung der Alkyläther nach Zeisel⁴⁾ auch für technische Analysen geeignet gemacht. An der Methode selbst ist nichts verändert, nur die Bestimmung des abgespaltenen Jodalkyls wird anders ausgeführt. Es wird die leichte Zersetzlichkeit der Jodalkyle bei hoher Temperatur verwendet, indem diese, über glühenden Bimsstein geleitet, sich unter Abscheidung von Jod zersetzen, welches dann mit Thiosulfat titriert wird. Dadurch ist nicht nur die Silbernitratlösung ausgeschaltet, sondern auch die Zeit der Ausführung auf mindestens die Hälfte reduziert. Bei der mit einem Bunsenbrenner erreichbaren Temperatur von etwa 800° ist die Zersetzung der Alkyljodide eine vollständige.

Die aus schwer schmelzbarem Jenaer- oder Quarzglas hergestellte, 25—28 cm lange Zersetzungsrohre schliesst sich an den Wäscher an und ist mit Bimssteinstücken, Platinasbest und etwas Platin gefüllt⁵⁾.

1) 8. Intern. Kongr. f. angew. Chemie. Origin. Communications, Heft 25, S. 377; durch Chemiker-Zeitung 37, R. 326.

2) Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2 Aufl., S. 577.

3) Monatshefte f. Chemie 34, 901.

4) Diese Zeitschrift 29, 359 (1890).

5) An den Absorptionsapparat anschliessend wird etwa 1 g 25-prozentigen Platinasbests lose eingefüllt, dann folgt eine Platinquaste — aus einem Platinblech von 0,1—0,2 mm Dicke und 1—2 g Gewicht hergestellt — und nun, durch etwas Platinasbest getrennt, ausgeglühter Bimsstein von Hirsekorngrösse.

Sie wird durch zwei kräftige Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz zum Glühen gebracht. Das durch die Zersetzung der Jodalkyle sich bildende Jod sublimiert zum Teil in den kalten Ansatz der Zersetzungsröhre, zum Teil aber in den sich anschliessenden Absorptionsapparat, ein 60—70 *ccm* fassendes Erlenmeyerkölbchen mit Péligotansatz, welches am Boden ein kleines zylindrisches Gefäss von 5—6 *ccm* Inhalt besitzt. In dieses taucht der in den Erlenmeyerkolben eingeschliffene Vorstoss der Zersetzungsröhre. Das zylindrische Gefäss enthält eine konzentrierte Jodkaliumlösung zur Absorption des Jods, während sich im Erlenmeyerkolben etwas Wasser befindet, um die letzten Anteile der Jodwasserstoffsäure, welche zum geringeren Teil während der Reaktion entsteht, zurückzuhalten. Bei der Ausführung der Bestimmung wird ein mäßiger, mit Kalilauge zu reinigender Luftstrom durch den Apparat geschickt und das sich bildende Jodalkyl mit dem Luftstrom in die Zersetzungsröhre übergetrieben. Es ist wichtig, dass das Jodalkyl mit möglichst viel Luft gemischt in die Zersetzungsröhre eintritt. Bei normalem Verhalten der Substanz erfordert die Ausführung bei 0,1—0,15 *g* Einwage $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Das ausgeschiedene Jod wird mit einer $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{20}$ -Normal-Thiosulfatlösung und zum etwa notwendigen Zurücktitrieren mit einer der Thiosulfatlösung annähernd gleich normalen Jodlösung titriert. Ein Jod ist hierbei äquivalent einem OCH_3 , beziehungsweise OC_2H_5 . Nach der Titration des Jods wird die Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von 5 *ccm* einer vierprozentigen Kaliumjodatlösung als Jod bestimmt.¹⁾ Es ist notwendig, einen blinden Versuch unter denselben Verhältnissen auszuführen.

Die Fehler bei dieser titrimetrischen Methode sind etwas grösser als bei der gravimetrischen Bestimmung nach Zeisel; sie schwanken zwischen + 0,5 und — 1 %. Sollen nur Methoxylbestimmungen ausgeführt werden, so genügt es, die Zersetzungsröhre mit Bimssteinstückchen zu beschicken.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Formaldehyd beruht nach Gaillot²⁾ auf der Umsetzung der Ammoniaksalze mit Formaldehyd unter Bildung von unlöslichem Hexamethylentetramin und freier Säure.

1) Zur Vollendung der Umsetzung ist in dem zugekorkten Kolben $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde stehen zu lassen.

2) Ann. Chim. anal. appl. 18, 17; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 26, II, 356.