b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Eine neue Analysenmethode für Zitronensäure, respektive Kalziumzitat, schlagen G. Romeo und S. Di Palma¹⁾ vor. Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Baryumzitrats in 63-prozentigem Alkohol; die Azetate des Kaliums, Natriums und Baryums sind dagegen darin löslich. 2 g des feinst gemahlenen Kalziumzitrats werden in einem Messkolben von 200 ccm Inhalt mit einer Lösung von 4 g Kaliumkarbonat in 50 ccm Wasser 30 bis 40 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden nach Zusatz von 1 ccm Essigsäure in einer Porzellanschale auf ein Volumen von 5 ccm eingedampft. Dazu setzt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung, neutralisiert mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge bis zur schwach rötlichen Färbung, und fügt 10 ccm einer neutralen Baryumazetatlösung und dann 20 ccm 90-prozentigen Alkohol hinzu. Nach 1 bis 2 Stunden langem Stehen wird filtriert und das Baryumzitat mit 63-prozentigem Alkohol ausgewaschen. In einem Platintiegel verascht man den getrockneten Niederschlag und behandelt ihn dann mit Schwefelsäure; das erhaltene Baryumsulfat entspricht dem Gehalt an ursprünglich vorhandener Zitronensäure. Durch Multiplikation der erhaltenen Gramme Baryumsulfat mit

$$\frac{140 \cdot 200}{233,3} = 120$$

ergibt sich der Prozentgehalt an kristallisierter Zitronensäure $C_6H_8O_7 + H_2O$.

Bei der volumetrischen Bestimmung des Phenols²⁾ nach Koppeschaar wird der Endpunkt der Titration des durch das überschüssige Brom in Freiheit gesetzten Jodes mittels Natriumthiosulfats ungenau durch die Anwesenheit des ausgefällten Tribromphenols. Bringt man dieses durch Zusatz von 1 ccm Chloroform in Lösung, so ist das Ende der Titration, auch ohne Zusatz von Stärkelösung, scharf zu erkennen.

Eine Fraktionierung der Naphta in der Kälte schlägt K. V. Charitchkoff³⁾ vor. Die in Amylalkohol gelöste Naphta fällt man

¹⁾ Rendiconti Soc. chim. Roma **3**, 21; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 1146.

²⁾ Journal de Pharm. d'Anvers **1905**, 150; durch Pharm. Zentralhalle **46**, 531.

³⁾ Journal Soc. phys. chim. R. **35**, 1287; durch Bull. Soc. chim. de France **43**, 233.

mit Äthylalkohol aus; die ausgefällte Naphta löst man wiederum in Amylalkohol und fällt wieder mit Äthylalkohol aus. Man fährt so fort, bis man zuletzt ein Produkt von gleich bleibenden Eigenschaften erhält, das den Charakter eines chemischen Individuums hat. Auf die Weise wurden aus der Naphta von Grosnyi folgende Verbindungen erhalten.

1. $C_{19}H_{36}$	fest unterhalb -20°	spezifisches Gewicht (d_{15}^{15})	= 0,8935
2. $C_{21}H_{40}$	< < 12°	< <	= 0,905
3. $C_{24}H_{46}$	< < 12°	< <	= 0,913
4. $C_{35}H_{68}$	< < 6°	< <	= 0,916

Diese gehören zur Gruppe der Dinaphtene. Andere Naphtasorten (kaukasische) gaben dieselben Verbindungen, jedoch in anderen Verhältnissen. — Diese Fraktionierungsmethode gestattet eine Beurteilung der Naphta in Bezug auf ihren Gehalt an Schmier-Ölen.

Über die Handelsanalyse der Ferrocyanide berichtet Harold G. Colman¹⁾. Vor der eigentlichen Analyse werden 30 bis 40 g des gut gemischten Rohprodukts in einer Reibschale mit überschüssigem Natriumhydroxyd und zirka 100 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Kristallen Ferrosulfat verrieben. Die Mischung wird nun entweder filtriert und das Filtrat zum Liter verdünnt oder in einen Literkolben gespült und dann unter Berücksichtigung des Volumens des unlöslichen Teils mit Wasser aufgefüllt. Die filtrierte Lösung verwendet man in aliquoten Teilen zur Analyse.

Die eigentlichen Analysenmethoden zerfallen in 3 Gruppen. Man bestimmt entweder das Ferrocyanid direkt oder berechnet es nach dem Eisen-, respektive dem Blausäuregehalt. Die direkte Bestimmung geschieht durch Titration mit Kupfer- oder Zinksulfat in schwefelsaurer Lösung²⁾. Der Endpunkt der Titration wird durch Tüpfeln mit Ferrisalzlösung erkannt. Die Kupfer-, respektive Zinksulfatlösung muss auf dasselbe Ferrocyanidsalz (Kalium-Natrium- oder Kalziumferrocyanid) eingestellt werden, für dessen Bestimmung sie Verwendung finden soll. Ferner muss die zur Einstellung verwendete Ferrocyanidlösung ungefähr dieselben Mengen von anderen Salzen enthalten wie die zu untersuchende. Da man gewöhnlich die Einstellung mit reinem Kaliumferrocyanid vornimmt, so muss auch das zu bestimmende Ferrocyanid eventuell in das Kaliumsalz übergeführt werden. Dies geschieht bei dem Kalziumsalz leicht durch Fällung des Kalziums mit Kaliumkarbonat; die weit

¹⁾ The Analyst **33**, 261.

²⁾ Knublauch, Journal f. Gasbeleuchtung **33**, 450.