neben Leim etc. auch geringe Mengen von Albumose zu enthalten pflegt. Von dem dort gefundenen Albumose-Stickstoff ist der nach Abschnitt II ermittelte Stickstoff in Form coagulirbarer Eiweissstoffe selbstverständlich in Abzug zu bringen, weil letztere Substanzen in Alkohol unlöslich sind.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Auf zwei kleinere neu erschienene Werkchen, welche specielle Anleitungen zu gewissen für den Chemiker wesentlichen Operationen geben, seien die Leser dieser Zeitschrift hingewiesen.

Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetisch ist von D. Djakonow und W. Lermantoff¹⁾ in einem »Handbuch für Studierende, welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen«, in ausführlicher Weise beschrieben. Man erkennt an allen Punkten, dass, wie dies namentlich durch die Vorbildung des einen der Autoren, des verstorbenen D. Djakonow ermöglicht wurde, die Angaben auf eigener praktischer Erfahrung beruhen.

Die Darstellung ist eine so anschauliche, dass das Buch Allen, die sich die zum Glasblasen erforderliche Fertigkeit aneignen wollen, als Anleitung empfohlen werden kann.

Die Mikrophotographie und die Projection behandelt Dr. R. Neuhauss in dem Heft 8 der Encyclopädie der Photographie²⁾ in kurzer, aber das für die praktische Anwendung wirklich Wesentliche enthaltender Weise. Hervorzuheben sind namentlich die Angaben über die Zusammenstellung von mikrophotographischen Apparaten aus einem gewöhnlichen Mikroskop und einer Touristencamera.

Eine Methode zur Bestimmung des wirklichen Gehaltes von Lösungen, welche Niederschläge in Suspension enthalten, hat E. Lenoble³⁾

1) Berlin. Verlag von R. Friedländer & Sohn. 1895.

2) Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1894.

3) Bull. de la Soc. chim. de Paris [3. Série] **11**, 336.

angegeben. Während man in solchen Fällen, in welchen es sich um die Gehaltsbestimmung von Flüssigkeiten, die suspendirte Körper enthalten, bisher meist entweder das Volumen des Niederschlags vernachlässigte, oder dafür eine mehr oder weniger willkürliche und höchstens annähernde Correctur anbrachte, bestimmt der Verfasser das Volumen des suspendirten Körpers und erfährt nach Abzug desselben von dem Gesamtvolumen das wirkliche Volumen der zur Gehaltsbestimmung benutzten Lösung. Zu diesem Zweck bringt er das obere Ende einer Mohr'schen Bürette mit einer Luftpumpe in Verbindung, das untere dagegen mit einem weiteren Rohr, dessen unteres offenes Ende durch Filtrirpapierlagen verschlossen wird. Die Vorrichtung bringt man nun in die zu untersuchende Flüssigkeit, deren Gesamtvolumen (incl. Niederschlag) bekannt ist, saugt und bestimmt in einem genau abgemessenen Volumen der klaren aufsteigenden Lösung deren Gehalt. Das Volumen der filtrirten Lösung betrage $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ des Ganzen.

Die Bürette wird nun innen und aussen mit frisch ausgekochtem Wasser gut abgespült und das Waschwasser sammt Niederschlag in den geaichten Kolben gebracht. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und eine neue Filtration und Bestimmung ausgeführt. Aus beiden Resultaten lässt sich das Volumen des Niederschlags, respective der richtige Gehalt der Lösung, finden.

Um die Methode auch bei einfacher Filtration ohne Anwendung einer Saugvorrichtung anwenden zu können, ist eine dritte Bestimmung, die Feststellung des Volumens des benutzten Filters nothwendig. In diesem Falle bedarf man zweier genau gleich grosser Filter und filtrirt zunächst durch eines derselben ein gewisses Quantum Flüssigkeit ab, in welchem man eine Bestimmung ausführt. Nun bringt man das Filter sammt Inhalt zu dem Rest der Flüssigkeit sammt Niederschlag, spült den Trichter gut ab, füllt auf das alte Volumen auf, schüttelt gut um und filtrirt durch das zweite Filter wieder einen Theil der Lösung, den man zur Ausführung einer zweiten Bestimmung verwendet. Auch das zweite Filter wird in den Hauptmesskolben zurückgebracht und nachdem nochmals unter Einhaltung der gleichen Vorsichtsmaassregeln auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt ist, filtrirt man, diesmal durch ein beliebiges Filter, abermals ein bestimmtes Quantum und benutzt dies zu einer dritten Bestimmung.

Die Berechnung zur ersten Methode ist folgende:

- X bedeutet den gesuchten Procentgehalt,
 K die Menge der zu bestimmenden Substanz in dem vorhandenen
 Gesamt-Volumen,
 V Volumen von Lösung und Niederschlag,
 S « der Lösung,
 P « des Niederschlags,
 L « der zur ersten Analyse benutzten Lösung,
 A erstes Resultat in Procenten der abfiltrirten Lösung,
 B zweites Resultat in Procenten des zweiten Filtrates.

Wir haben dann:

$$V = S + P; \text{ ferner } \frac{A \times S}{100} = K \text{ und } S = \frac{100 K}{A}.$$

Nach Entnahme des Volumens L bleibt im Kolben:

$$K - \frac{K L}{S} \text{ der zu bestimmenden Substanz oder } \frac{K}{S} (S - L).$$

Demnach ist

$$\frac{B \times S}{100} = \frac{K}{S} (S - L)$$

und ersetzen wir S durch seinen oben abgeleiteten Werth, so ist:

$$\frac{B 100^2 K^2}{A^2} = 100 K \left(\frac{100 K}{A} - L \right)$$

woraus sich ergibt:

$$B 100 K = 100 K A - A^2 L,$$

daraus folgt:

$$K = \frac{A^2 L}{100 (A - B)} \text{ und } X = \frac{A^2 L}{V (A - B)}.$$

Die Formel ist besonders bei der Saccharimetrie von Vortheil, da man hier zur vollständigen Entfärbung einen erheblichen Niederschlag erzeugt. A und B bedeuten in diesem Falle die abgelesenen Polari-metergrade, falls man das Normalgewicht angewandt hat.

Nach der zweiten Methode erhält man, wie oben angegeben, drei Resultate und die Rechnung wird dann folgendermaassen, wobei die alten Bezeichnungen bleiben und folgende noch hinzuzufügen sind:

- F Volumen des Filters,
 L' « der zweiten Lösung und
 C drittes Resultat in Procenten oder Graden

$$V = S + P, \quad \frac{A \times S}{100} = K \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nach der ersten Analyse bleibt in der Mischung:

$$K - \frac{KL}{S} \text{ oder } \frac{K}{S} (S - L) \text{ Substanz,}$$

und das Volumen ist

$$V = S' + P + F,$$

es ist das Volumen um dasjenige des Filters kleiner geworden, demnach ist

$$\frac{B \times S'}{100} = \frac{K}{S} (S - L). \quad (2)$$

Man entnimmt nun L' und es bleibt:

$$\frac{K}{S} (S - L) - \frac{K(S - L)L'}{S S'} \text{ Substanz oder}$$

$$\frac{K(S - L)(S' - L')}{S S'} \text{ und da nun}$$

$$V = S'' + P + 2F, \text{ so ist}$$

$$\frac{C \times S''}{100} = \frac{K(S - L)(S' - L')}{S S'}. \quad (3)$$

Vergleicht man die drei Gesamtvolumina, so hat man:

$$V = S + P$$

$$V = S' + P + F$$

$$V = S'' + P + 2F,$$

woraus folgt:

$$S + P = S' + P + F, \quad F = S - S'$$

$$S' + P + F = S'' + P + 2F, \quad F = S' - S''$$

$$S - S' = S' - S''.$$

Ersetzt man in dieser Gleichung die Werthe S , S' und S'' durch die nach (1), (2) und (3) gefundenen Werthe, so haben wir:

$$S = \frac{100 K}{A},$$

$$S' = \frac{100 K - AL}{B},$$

$$S'' = \frac{100 K - AL - BL'}{C}$$

$$\frac{100 K}{A} - \frac{100 K - AL}{B} = \frac{100 K - AL}{B} - \frac{100 K - AL - BL'}{C}$$

$$K = \frac{A}{100} \left(\frac{ABL + B^2L' - 2ACL}{BC + AB - 2AC'} \right).$$

Man kann sehr leicht so arbeiten, dass $L' = L$ wird, wodurch sich die Formel folgendermaassen gestaltet:

$$K = \frac{A L}{100} \left(\frac{B(A + B) - 2A C}{B(A + C) - 2A C} \right),$$

$$X = \frac{A L}{V} \left(\frac{B(A + B) - 2A C}{B(A + C) - 2A C} \right).$$

Sind Apparate zur Herstellung eines Vacuums vorhanden, so kann man die zweite Methode auch dahin abändern, dass man das Volumen des Filters direct misst. Hierzu füllt man eine Mohr'sche Bürette mit ausgekochtem Wasser, evacuirt und liest nach Herstellung des gewöhnlichen Druckes das Volumen V ab. Nach dieser Operation bringt man das Filter in die Bürette, so dass dieses vollkommen unter Wasser ist, man evacuirt, um die an dem Filter anhaftende Luft zu entfernen und liest nach Herstellung des gewöhnlichen Druckes das Volumen V^1 ab. Durch Abzug des ersten vom zweiten Volumen erhält man dann dasjenige des Filters, die Gleichung erhält dann folgende Form:

$$V = S + P, \quad \frac{A \times S}{100} = K$$

$$V = S' + P + F, \quad \frac{B \times S'}{100} = \frac{K(S - L)}{S}$$

$$\frac{100 K}{A} = \frac{100 K - A L}{B} + F$$

$$K = \frac{A}{100} \left(\frac{A L - B F}{A - B} \right)$$

$$X = \frac{A}{V} \left(\frac{A L - B F}{A - B} \right).$$

Beiträge zur Maassanalyse hat B. Reinitzer¹⁾ geliefert. Der Verfasser gibt in seiner Publikation zunächst einen Vergleich verschiedener Indicatoren in Bezug auf Anwendbarkeit und Schärfe des Umschlages. Vor allen Indicatoren gibt er Lackmus den Vorzug, da dieser einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig sei und, was Empfindlichkeit anbelangt, sogar dem Phenolphthalein gleichkomme, Methylorange aber ungefähr um das Achtfache übertreffe, dabei kann man Lackmus auch bei Gas- und Lampenlicht anwenden und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, während im letzten Falle zum Beispiel Phenolphthalein versagt.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 547, 573 u. 643.