baryumlösung ($81,7284 \text{ BaCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 1000 cc Wasser), V_0 das auf 0° und 760 mm Druck reducirte Stickstoffvolumen bedeutet.

Ich will folgenden Versuch anführen. Aus 50 cc einer schwefelsaure Magnesia enthaltenden Lösung wurde dieselbe als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt; dieser Niederschlag wurde dann, wie früher beschrieben, in Ammoniumphosphomolybdat verwandelt. Die Lösung dieses Körpers in Ammoniak erforderte 20 cc titrirter Chlorbaryumlösung bis zum Ueberschusse ($81,7284 \text{ BaCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 1000 cc). Die Menge Baryumjodat, welche aus dem Ueberschusse entstand, entwickelte aus Hydrazinsulfat, bei der Temperatur von 23° und 758 mm Druck, $82,4 \text{ cc}$ Stickstoff. Dieses Volum auf 0° und 760 mm reducirt macht $0,8912 \times 82,4 = 73,4 \text{ cc} = V_0$; daraus berechnet sich die Magnesiummenge $\text{MgO} = 20 - (73,4 \times 0,0445 + 0,23) = 16,5 \text{ mg}$. Andererseits wurde der betreffende Barytniederschlag nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt und gewogen; die Differenz der beiden Wägungen $= 1,6795 \text{ g}$, multiplicirt mit dem Factor $0,0099$, gibt als Product $0,0166 \text{ g} = 16,6 \text{ mg}$ MgO , welche Menge mit der auf gasometrischem Wege gefundenen, $16,5 \text{ mg}$, gut übereinstimmt.

Nach der gewöhnlichen Methode (als Magnesiumpyrophosphat) wurde in 50 cc derselben Magnesialösung gefunden $0,0164 \text{ g}$ MgO .

In Folge des verhältnissmässig enorm grossen Barytniederschlags, welcher nach dieser Methode entsteht, ist es zweckmässig, dass die zu einer Bestimmung gelangende Magnesiummenge nicht über $0,020 \text{ g}$ beträgt.

Jassy, den 20. August 1902.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

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

Von

W. Schranz.

Extractionsapparate sind in grosser Zahl angegeben worden. Ich muss darauf verzichten, in nachstehender Besprechung überall die Aehnlichkeiten mit früher bereits besprochenen Apparaten hervorzuheben.

Eine von Kornauth vorgeschlagene Modification des Soxhlet'schen Apparates beschreibt Wilh. Bersch¹⁾.

Figur 59 gibt eine Abbildung des Apparates. Wie daraus ersichtlich, besteht derselbe aus einem etwa in der Mitte mehrfach durchlöcherten und mit Heberrohr versehenen inneren und dem damit verschmolzenen äusseren Cylinder.

Das Extraktionsgut kommt in den inneren Cylinder, die Dämpfe treten zwischen beiden Cylindern aufwärts, umspülen also den inneren und treten durch die Löcher in den Kühler.

Statt Papierhülsen empfiehlt Bersch solche aus Aluminium, als säurefeste Hülsen solche aus Porzellan, beide mit perforirtem Boden.

Einen mit dem eben besprochenen Apparat im Princip völlig übereinstimmenden hat auch A. Philips²⁾ angegeben. Nur hat er eine birnförmige statt cylindrische Gestalt.

Fig. 60.

Christ. Kob und Co.³⁾ beschreiben eine Modification des Soxhlet'schen Apparates, die wesentlich darin besteht, dass am Boden des weiten Extraktionsrohres über der Einmündung des Heberrohrchens ein Glassieb eingeschmolzen ist.

Eine von Donner⁴⁾ angegebene Form eines Extractors, die in Fig. 60 dargestellt ist, gestattet in einfacher Weise ein und dieselbe Substanz nach einander mit verschiedenen Extraktionsmitteln aus-zuziehen und, wenn wünschenswerth, dazwischen zu trocknen.

Aus der Abbildung ist die Einrichtung ohne weiteres ersichtlich. Bei d ist ein kleiner Zwei-

1) Zeitschrift f. landwirthschaftliches Versuchswesen in Oesterr. 4, 30; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs-u. Genussmittel 5, 22.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 28, 1475.

3) Chemiker-Zeitung 25, 379.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 1088.

weghahn angebracht, der gestattet Proben der Extractionsflüssigkeit zu entnehmen, um sich zu überzeugen, ob sie noch etwas aus der Substanz aufnimmt.

Will man die in A befindliche Substanz trocknen, so bringt man in H Wasser und setzt den Kugelkühler so auf A, dass C durch die Oeffnung des Stopfens a geht, während D über einem kleinen untergestellten Gefässchen steht, in welchem etwa aus A ausgetriebene Extractionsflüssigkeit nach Condensation in K sich sammeln kann.

Ein Fettextractionsapparat, den Dr. Louise¹⁾ empfiehlt, unterscheidet sich vom Soxhlet'schen dadurch, dass etwa in der Mitte des Heberrohres ein Hahn angebracht ist, der geschlossen wird, wenn die Extraction beendet ist und der Aether den Extractionsraum gefüllt hat, so dass nur ein geringer Antheil des Aethers im Kölbchen bleibt.

H. Weller²⁾ bemerkt zu dem eben beschriebenen Vorschlag, dass er bereits im Jahre 1890 den gleichen Apparat habe herstellen und dass er den Hahn später am unteren Theil des Heberrohres habe anbringen lassen, so dass die Zerbrechlichkeit dadurch verringert werde. Der modificirte Apparat ist in dem Preisverzeichniss der Herren Ehrhard und Metzger vom Jahre 1890 abgebildet.

Um zu vermeiden, dass beim Soxhlet'schen Extractionsapparat die Entleerung eine vollständige ist, hat C. Schweitzer³⁾ an der oberen Biegung des Heberrohres eine Erweiterung angebracht, so dass nur immer so viel Aether abfließt, als zufließt.

Der Verfasser gibt damit gerade das Princip auf, welches dem Soxhlet'schen Apparate wesentlich zu Grunde liegt (W. S.).

Um eine grössere Anzahl Fettbestimmungen in Milch, Butter etc. ausführen zu können und um dadurch die weniger genaue volumetrische Bestimmung, welche sonst den Vorzug rascherer Ausführbarkeit besitzt, zu verdrängen, bedient sich Ch. L. Penny⁴⁾ eines Apparates, dessen wesentlicher Theil aus einem cylindrischen Messinggefäss besteht, in das eine Rinne eingeschoben wird, die durch eine grössere Zahl runder, quer stehender Metallscheiben in viele kleine Räume getheilt ist. Jeder dieser Räume kann eine mit Sand oder Asbest in dünner Zinnschale eingedampfte Probe aufnehmen. Die Rinne wird durch eine zweite

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 160.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 580.

3) Pharm. Zeitung 1898, S. 389; durch Pharm. Centralhalle 39, 740.

4) American chemical Journal 24, 242.

Rinne bedeckt; dieselbe gestattet jedoch ein bequemes Eindringen der Extractionsflüssigkeit, zum Beispiel Aether oder Petroläther. Die Extractionsflüssigkeit wird durch einen Heber automatisch in ein grösseres Siedegefäss abgeführt.

Die Fettbestimmungen werden durch Differenzwägungen ausgeführt, man hat also die eingedampfte Probe zuerst nach vollkommenem Trocknen, dann später nach der Extraction zu wiegen. Auf eine nähere Beschreibung des Kühlers und des Siedegefässes kann ich nicht eingehen. Ich verweise daher hinsichtlich dieser Punkte auf das Original.

Ed. van Melckebeke¹⁾ beschreibt die in Fig. 61 dargestellte Extractionsvorrichtung. Ein cylindrisches, unten stark verjüngtes Glasrohr ist oben mit einer Kühlschlange versehen und unten auf den Siedekolben aufgesetzt. Der untere Theil des cylindrischen Rohres ist mit einer Leder- scheibe und einer Filzscheibe abgeschlossen, welche von einem mit dem Ablaufrohre verschmolzenen Glasröhrchen A durchsetzt sind. Ueber diesem ist ein in die Filzscheibe C fest eingesetztes weiteres Glasrohr B angebracht, das oben hakenförmig umgebogen ist. Fig. 62 zeigt eine kleine Modification des unteren Theiles. Hier sind die Röhrchen A und B aus Metall. Oben sind sie mit einem nicht dicht aufsitzenden Dach D versehen.

H. J. Wheeler und B. Hartwell²⁾ empfehlen die in Fig. 63 (Seite 690) skizzirte Einrichtung. Dieselbe ist die Abänderung einer von Knorr³⁾ angegebenen Vorrichtung, bei welcher der Siedekolben oben am Hals von einer Quecksilberrinne umgeben war, in die der Extractionsapparat eingesetzt wird.

A ist das Siedegefäss, B ein dessen Hals umgebender grosser Gummistopfen, welcher einen mit Quecksilber gefüllten Canal C ent-

Fig. 61.

Fig. 62.

¹⁾ Bull. de l'assoc. belge des chimistes **13**, No. 5; vom Verfasser eingesandt.

²⁾ The Journal of the American chemical Society **23**, 338.

³⁾ Bull. 28. U. S. Dept. of Agriculture, Div. of Chemistry 1890, S. 96.

Fig. 63.

hält, in diesen ist das Mantelrohr des Extractors eingesetzt. D ist ein auf A aufgesetzter Trichter, E das zur Aufnahme der Substanz bestimmte, unten mit Filtrirpapier überbundene Extractionsrohr. Es ruht mit den Enden des das Filtrirpapier befestigenden Drahtes auf D. K ist die zu entfettende Substanz, L eine Schicht entfetteter Baumwolle, M condensirter Aether. H das untere Ende des Kühlers, in welchen die Dämpfe aus F durch ein seitliches Loch G gelangen.

W. Büttner¹⁾ hat den von ihm früher angegebenen Apparat²⁾ in der Weise abgeändert, dass er das äussere Gefäss mit drei nach innen vorstehenden Narben versieht, auf denen der Einsatzcylinder ruht. Hierdurch wird der Mantelraum zwischen beiden Gefässen so weit, dass der längere Schenkel des Heberrohres nicht mehr gebogen zu sein braucht, sondern grade sein kann.

Eine von Barthé³⁾ vorgeschlagene Form des Extractionsapparates unterscheidet sich von der üblichen Form des Tollens'schen⁴⁾ Apparates nur dadurch, dass das innere, unten verjüngte Röhrchen, welches die Substanz aufnimmt, durch einen seitlich angebrachten Glasstab etwas schief in das äussere Mantelrohr gestellt wird.

W. Jerwitz⁵⁾ gibt den in Fig. 64 dargestellten Apparat an, bei welchem alle Kork- und Kautschukverbindungen vermieden und nur Glasschliffe verwandt sind. Die Einrichtung und Benutzung ist aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich.

Einen von C. F. Parker⁶⁾ beschriebenen Apparat, bei welchem das die zu extrahirende Substanz enthaltende Gefäss gleichfalls seitlich angeordnet ist, kann ich hier nur erwähnen.

¹⁾ Pharm. Centralhalle **40**, 781.

²⁾ Diese Zeitschrift **34**, 69.

³⁾ Rép. de Pharm. 1897, S. 498; durch Pharm. Centralhalle **39**, 288.

⁴⁾ Diese Zeitschrift **17**, 320.

⁵⁾ Chemiker-Zeitung **25**, 437; Chem. News **83**, 229.

⁶⁾ The Journal of the soc. of chem. industry **13**, 1117.

Das gleiche gilt von einem für präparative (nicht analytische) Zwecke bestimmten grösseren Apparat von Gust. Christ¹⁾.

Unter dem Namen Universal-Multi-Extractor empfiehlt Ferdinand Kryz²⁾ eine Combination mehrerer Extractoren mit einem Kühler, in welchem sich die aus den einzelnen Kölbchen aufsteigenden Dämpfe sämtlich condensiren. Diese Flüssigkeit vertheilt sich dann gleichmässig in alle Extractoren.

Unter den zur Extraction von Flüssigkeiten bestimmten Apparaten, den sogenannten Perforatoren, erwähne ich zunächst den von J. Katz³⁾ angegebenen. Derselbe ist in Fig. 65 dargestellt. Er ist ein modificirter Soxhlet'scher Apparat, dessen Heberrohr durch ein Ablaufrohr ersetzt ist. Dasselbe ist etwa in halber Höhe des Extractors mit seinem oberen Ende verschmolzen, während es nach unten in der von Soxhlet angegebenen Art in den weiteren Ansatz einmündet. In dem Extractor steht ein Trichterrohr, dessen unteres Ende bis zum Boden reicht, so dass das vom Kühler eintropfende Lösungsmittel in dem Extractor aufzusteigen gezwungen wird und — nachdem es eine gewisse Höhe über der zu extrahirenden Flüssigkeit erreicht hat — durch das Ablaufrohr abfließt.

Zwei Extractionsapparate, die H. Göckel⁴⁾ angegeben hat, sind in Figur 66 und 67 (Seite 692) abgebildet; sie haben die Form des Soxhlet'schen Apparates ohne Heber und sind nach e

Fig. 64.

Fig. 65.

¹⁾ Chemiker-Zeitung **19**, 236.

²⁾ Oesterr. Chemiker-Zeitung **5**, 2.

³⁾ Pharm. Zeitung **42**, 708; durch Chem. Centralblatt **68**, II, 1041.

⁴⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **1897**, S. 683.

Fig. 66.

Fig. 67.

hin offen. Die cylindrischen Röhren B sind mit kleinen Oeffnungen d versehen und gestatten bei der Extraction von Flüssigkeiten den Ablauf des Lösungsmittels, sobald dasselbe sich in einer gewissen Menge angesammelt hat. In Figur 66 muss das Lösungsmittel durch den Trichter, um in der Flüssigkeit aufzusteigen, in Figur 67 ist statt des Trichters ein unten offenes Rohr D eingesetzt; diese Vorrichtung dient zur Extraction mit Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind. Beide Vorrichtungen können auch zur Extraction fester Stoffe benutzt werden.

R. Jabota¹⁾ beschreibt ebenfalls einen Extractionsapparat, und zwar zum Ausziehen mit solchen Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser

Fig. 70.

Fig. 69.

Fig. 68.

sind, wie zum Beispiel Chloroform. Der Apparat ist in Figur 68 dargestellt und daraus ohne weiteres verständlich.

Das gleiche gilt von der in Fig. 69 dargestellten, von J. J. L.

von Rijn²⁾ angegebenen Form und der von F. Baum³⁾ vorgeschlagenen Construction, die in Figur 70 dargestellt ist, sowie von einem von Joseph Nerking⁴⁾ construirten Extractor, den Fig. 71

(S. 693) darstellt, und bei dem entsprechend dem Soxhletextractor der Aether periodisch abgehoben wird.

¹⁾ Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **50**, 889.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2387.

³⁾ Chemiker-Zeitung **23**, 249. ¶

⁴⁾ Circular von Dr. H. Geisslers Nachf. Bonn.

Ein von A. E. Taylor¹⁾ angegebener, von Max Kähler und Martini beschriebener Extractionsapparat für Flüssigkeiten hat ganz die Form eines Soxhlet'schen Extractors, nur dass der mit Schliffflächen eingesetzte Kühler mit seinem inneren Rohre bis auf den Boden des die Substanz aufnehmenden weiteren Theiles geht. Das äussere, die Aetherdämpfe emporführende Rohr steht durch ein seitlich in das innere Rohr des Kühlers mündendes Rohr mit diesem in Verbindung.

Fig. 71.

Einen Universalperforator zur Extraction von Flüssigkeiten beschreibt J. Gadamer²⁾. Die Vorrichtung ist eine Abänderung des einfacheren Apparates, welchen van Ledden-Hülsebosch construirt hat, und unterscheidet sich von letzterem vortheilhaft dadurch, dass man als Extractionsmittel auch solche Flüssigkeiten verwenden kann, die specifisch schwerer als Wasser sind. Figur 72 zeigt den Apparat. Das schräg abgeschnittene Rohr a ist mit dem Siedekolben zu verbinden, Rohr b mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler. Die zu extrahirende Flüssigkeit (etwa 30—40 cc) werden bei geschlossenem Hahn f durch den Trichter in das Schlangenrohr eingefüllt, dessen toten Raum (das heisst die Strecke vom Hahnschlüssel bis zum Eintritt von d in e) man vorher mit Quecksilber ausgefüllt hat. Der siedende Aether condensirt sich im Kühler und fliesst in das Trichterrohr e. Sobald der hydrostatische Druck den der zu extrahirenden Flüssigkeit übertrifft, durchdringt der Aether die letztere, sammelt sich über derselben an und fliesst durch Rohr a in das Siedgefäß zurück. Die Verwendung des Schlangenrohres zwingt den Aether eine

Fig. 72.

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 518.

²⁾ Archiv d. Pharmacie 237, 68.

möglichst grosse Flüssigkeitssäule zu durchdringen; die Geschwindigkeit des Aufsteigens wird durch die sanften Neigungen des Rohres verlangsamt, wodurch eine bessere und schnellere Extraction erzielt wird.

Bei Verwendung von solchen Extractionsflüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, dreht man den Apparat vollkommen um, öffnet Hahn f und verschliesst Rohr a durch einen Stopfen. Das erweiterte Rohr b wird mit dem Siedekolben verbunden, g dagegen mit dem Kühler.

Verwendet man nun zum Beispiel Chloroform, so giesst man von diesem so viel durch g, dass es in den Siedekolben abfließt, gibt nun, zweckmässig durch einen dünnen langhalsigen Trichter, die zu extrahirende Flüssigkeit zu und beginnt zu destilliren. Die Chloroformdämpfe gehen durch d nach g und in den Kühler, alsdann fallen nach der Condensation die einzelnen Tropfen langsam durch die Flüssigkeit, dabei den zu lösenden Theil in sich aufnehmend.

Fig. 73.

Bei Emulsionen wird leicht etwas in den Kolben übergerissen, man übergiesst zur vollkommenen Trennung alsdann den Kolbeninhalt mit Wasser und extrahirt von Neuem.

C. Th. L. Hagemann¹⁾ hat den in Figur 73 abgebildeten Apparat zur selbstthätigen Extraction grösserer Flüssigkeitsmengen mit möglichst geringem Aufwand an Lösungsmitteln construiert. Das Kölbchen B dient zur Aufnahme des Lösungsmittels und wird auf einem Wasserbade erwärmt. Die Dämpfe gelangen durch R₂ in die vielfach perforirte Spirale R₃ und steigen als zahllose kleine Tröpfchen in der durch die Kältschlange K kalt gehaltenen Flüssigkeit des Gefässes A auf und lagern sich über dieser. Sobald das Lösungsmittel, meistens Aether, eine bestimmte Höhe erreicht hat, hier zum Beispiel die Linie b . . . b, fliesst jede weiter hinzutretende Menge durch R nach B zurück. Für ein ruhiges, die Flüssigkeit nicht zu stark in Bewegung bringendes Extrahiren ist es unerlässlich, das Sieden des Aethers genau zu beobachten, weil sonst die Gefahr vorhanden ist, dass beide in A

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 1975.

befindlichen Flüssigkeitsschichten sich nicht quantitativ trennen und eine Verunreinigung des Aethers in B herbeigeführt wird. Der Apparat lässt sich auch zum Extrahiren mit specifisch schwereren Flüssigkeiten, wie Chloroform, verwenden, indem man Spirale S in dem oberen Theil der Flüssigkeit und darüber einen Schlangenkühler anbringt. Ueber R schiebt man ein weiteres, beiderseits offenes Rohr und giesst ausserdem vor Beschickung des Ganzen etwas Extractionsmittel auf den Boden des Gefässes A.

Einen anderen, gleichfalls zum Extrahiren von Flüssigkeiten (bis zu 300 cc) dienenden Apparat, beschreibt C. A. Neufeld¹⁾. Die Vorrichtung besteht aus einem inneren und äusseren Gefäss. Letzteres ist unten verjüngt und mit dem Siedekolben, oben durch seine weite Oeffnung und Stopfen mit dem Kühler verbunden. Das innere Gefäss ist durch einen Stopfen mit Trichterrohr verschlossen; dieses besitzt an seinem unteren, beinahe zum Boden reichenden Ende eine kugelige Erweiterung mit vielen feinen Oeffnungen, durch welche das Lösungsmittel hindurch fliesst, in der zu extrahirenden Flüssigkeit aufsteigt und dann durch ein ebenfalls im inneren Gefäss befindliches, mit dem Boden desselben verschmolzenes Röhrchen in den Siedekolben zurück gelangt.

Fig. 74.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zum qualitativen Nachweis des Baryums, Strontiums und Calciums benutzt E. Dumesnil²⁾ die verschiedene Löslichkeit der Erdalkalichromate in siedendem Wasser und in einer heissen, kalt gesättigten Chlorammoniumlösung.

Während Baryumchromat in siedendem Wasser und in heisser Chlorammoniumlösung nahezu unlöslich ist, wird Strontiumchromat von etwa 4000 Theilen siedendem Wasser gelöst und von einer heissen Chlorammoniumlösung unter Bildung von Strontiumchlorid und Ammoniumchromat leicht aufgenommen. Durch Dissociation des Chlorammoniums

¹⁾ Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 15.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique (7. sér.) **20**, 125.