schläge von grösserer oder geringerer Lichtempfindlichkeit. Sie müssen deshalb möglichst vor Licht geschützt bleiben.

Die Bestimmung des Silbers in diesen Verbindungen ist von H. Salkowski¹⁾ beschrieben worden. Sie kann auch nach Volhard erfolgen, nachdem man die Substanz durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in Lösung gebracht hat.

Zur Regenerierung des Thiosemikarbazons zerlegt man das Silbersalz in alkoholischer, ätherischer oder wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff oder schüttelt mit einer aus der Silbertitration berechneten Menge Salzsäure und dampft das Filtrat der Silberverbindung ein. Die Rückverwandlung in Aldehyde oder Ketone erfolgt durch Spaltung der Thiosemikarbazone oder ihrer Silbersalze mit Mineralsäuren; bei mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen mit Phtalsäureanhydrid. Neuberg und Neimann haben eine Anzahl solcher Thiosemikarbazone dargestellt. Wie es scheint, werden diese durch überschüssiges Silbernitrat quantitativ in die Silbersalze verwandelt. Unter geeigneten Bedingungen wird sich also das Verfahren zu einer sehr einfachen, nur auf einer Silberbestimmung beruhenden quantitativen Analyse mancher Aldehyde und Ketone gestalten lassen.

Zur quantitativen Bestimmung des »aktiven« Wasserstoffs in organischen Verbindungen hat Th. Zerewitinoff²⁾ mit Erfolg seine bereits für die Bestimmung der Hydroxylzahl empfohlene Methode³⁾ angewandt. Bei der Ausführung der letzteren ist noch folgendes zu berücksichtigen: Sobald die Lösung von Magnesiumjodmethyl mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz in Pyridin zusammentrifft, muss man den Inhalt des Reagensgefässes so lange energisch umschütteln, als das Quecksilber in dem Messapparat noch rasch sinkt; sobald es aber beginnt, langsam zu fallen, tauche man das Reagensgefäss in kaltes Wasser, um dadurch die Mischung rechtzeitig abzukühlen und der Reaktion zwischen Pyridin und Magnesiumjodmethyl entgegenzutreten.

Es hat sich nun herausgestellt, dass mit Hilfe dieser Methode nicht nur die Hydroxylzahl, sondern die Zahl »aktiver« Wasserstoffatome überhaupt ermittelt werden kann. Analog den Hydroxylverbindungen reagieren nämlich auch die Mercaptane (Sulphydrylverbindungen), sowie die Imido- und Amidoverbindungen mit Magnesiumjodmethyl. Auf

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 2497; vergl. diese Zeitschrift **33**, 745.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **41**, 2233.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 2023; vergl. auch diese Zeitschrift **47**, 177 und **45**, 787.

diesem Wege wurde beim Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzylmercaptan, sowie beim Thiophenol, die Anzahl der SH-Gruppen bestimmt, ferner die Anzahl der Imidogruppen beim Succinimid, Glutarimid, Diäthyl-oxamid, Phtalimid, Oxanilid, Benzoyl-o-toluidin und Diphenylharnstoff. Die Anzahl der Amidogruppen wurde bestimmt beim Azetamid, Trichlorazetamid, Thioazetamid, Oxamäthan, Benzamid, Malonamid, Urethan und Aldehydammoniak. Beim Harnstoff, Thioharnstoff und ihren Derivaten, also Verbindungen, welche zwei NH_2 -Gruppen oder eine NH_2 - und eine NH -Gruppe an einem Kohlenstoffatom enthalten, versagt die Methode, indem sich bei diesen Körpern ein »aktives« Wasserstoffatom der Einwirkung des Magnesiumjodmethyls vollkommen entzieht. Tautomere Verbindungen, welche den Atomkomplex $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ enthalten und in der Enolform $\text{CO}\cdot\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})\text{:CH}$ auftreten, reagieren mittels eines Wasserstoffatoms mit CH_3MgJ . Bei der Malonsäure treten nicht nur die beiden Wasserstoffatome der Karboxylgruppe, sondern auch ein Wasserstoff der Methylengruppe in Reaktion.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Nahrungsmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Die Bestimmung der Koksausbeute in Kohlen. E. J. Constan und R. Rougeot¹⁾ unterwarfen die verschiedenen Methoden zur analytischen Bestimmung der Koksausbeute einer vergleichenden Prüfung. Sie besprechen zunächst das als Normalprobe geltende, weit verbreitete Verfahren von F. Muck.²⁾ Zu den von diesem Autor angegebenen Versuchsbedingungen ist nach den Verfassern die weitere hinzuzufügen, dass der Durchmesser des Tiegelbodens nicht weniger als 24 mm betragen soll. In kleineren Tiegeln wurden 2 bis 3 % mehr Koks gefunden, als in derartigen Tiegeln mit grösserem Boden. Da selbst in diesen die Koksausbeute immer noch höher ausfällt als im Betriebe, ist es ratsam, Tiegel von geringeren als den angegebenen Dimensionen zu vermeiden.

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 17, 737.

²⁾ Vergl. dessen Chemie der Steinkohle. 2. Aufl., S. 9. — Die Methode ist unter anderem auch bei B. Neumann. Post's chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., 1, 46 wiedergegeben.