Bei den Platinverbindungen aller Ammoniumbasen, auch bei dem Ammoniumplatinchlorid, konnte van Dam eine richtige Stickstoffbestimmung erzielen als er den Aufschluss nach Kjeldahl unter Zusatz von circa 3 g Zinkstaub vollzog.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Contractionsverhältnisse, die beim Mischen von Aceton und Wasser eintreten, macht K. P. Mc. Elroy ¹⁾ Mittheilungen. Die stärkste Contraction findet beim Mengen gleicher Gewichtstheile Aceton und Wasser statt und beträgt circa 4 $\frac{1}{10}$. Im Uebrigen begnügen wir uns mit dem Hinweis auf diese Arbeit, insbesondere da über die Angaben desselben Verfassers betreffend die specifischen Gewichte wässriger Acetonlösungen schon referirt worden ist. ²⁾

Zur Bestimmung des Acetons in Denaturirungs-Holzgeist und Rohacetonen hat M. Klar ³⁾ einen Beitrag geliefert. Der Verfasser wendet sich insbesondere gegen die von der Steuerbehörde laut Regulativ vom 11. Juni 1888 ⁴⁾ gehandhabte Krämer'sche Methode.

Wenn die vorgeschriebene Methode auch der Steuerbehörde die Gewähr bietet, dass der Holzgeist einen Gehalt von mindestens 25 bis 30 % Aceton besitzt, so liefert dieselbe doch nach den Angaben des Verfassers ungleiche und unrichtige Resultate für die Bestimmung des wirklichen Acetongehaltes selbst. Es werden stets zu niedere Werthe erhalten. Als Ursache dieser Erscheinung gibt der Verfasser an, dass einerseits bei den in der Steuervorschrift angegebenen Verhältnissen die zur Anwendung gelangende Menge Aceton, respective Holzgeist, eine zu grosse ist, andererseits die Qualität des zu benutzenden Aethers in Betracht kommt. Der Verfasser findet sich hier in Uebereinstimmung mit den Arbeiten von Hintz ⁵⁾ und anderen und bringt eigentlich nichts wesentlich Neues. Schon Hintz hat darauf hingewiesen, dass die Krämer'sche Methode nur dann richtige und übereinstimmende Resultate liefert, wenn der angewandte Holzgeist im Maximum 1 % Aceton enthält. Holzgeiste mit höherem Gehalt an Aceton müssen für die Analyse dementsprechend verdünnt werden. Um den Fehler zu para-

¹⁾ The Journal of the american chemical society **16**, 618.

²⁾ Diese Zeitschrift **32**, 105.

³⁾ Die chemische Industrie **19**, 73.

⁴⁾ Diese Zeitschrift **28**, A. V. u. E. 36.

⁵⁾ Diese Zeitschrift **27**, 182.

lysiren, der durch die Einwirkung der angewandten Reagentien auf die Verunreinigungen des Aethers entsteht, hat gleichfalls Hintz empfohlen, mit dem angewandten Aether einen blinden Versuch auszuführen.

Eine weitere Ursache der niedrigeren Resultate glaubt Klar in dem Umstande zu finden, dass man die 5 cc Doppelnormaljodlösung auf einmal und nicht tropfenweise unter gleichzeitigem Schütteln der alkalischen Acetonlösung zufließen lässt. Da die Jodlösung relativ sehr concentrirt ist und nicht sofort mit der alkalischen Acetonlösung in Berührung kommt, sei es nicht ausgeschlossen, dass ein grosser Theil des intermediär gebildeten unterjodigsauren Natrons sich im Sinne der Gleichung

umsetze und so für die Jodoformbildung verloren gehe.¹⁾

Der Verfasser bestätigt alsdann durch Versuche, dass man mit der Krämer'schen Methode richtige Resultate erhalten kann, wenn man

- 1) den Holzgeist in solcher Verdünnung anwendet, dass der Acetongehalt 1 % nicht übersteigt,
- 2) reinen Aether, den Ansprüchen des deutschen Arzneibuchs genügend, benutzt,
- 3) die 5 cc Doppelnormaljodlösung tropfenweise — 30 Tropfen in der Minute — zu der stets in Bewegung erhaltenen alkalischen Acetonlösung zufließen lässt,
- 4) bei der Berechnung der Analysenresultate der jedesmaligen Höhe der Gesamttätherschicht und dem specifischen Gewicht des Holzgeistes Rechnung trägt.

In dem zweiten Theile seiner Arbeit bespricht M. Klar die Vortheile der Messinger'schen Methode²⁾ gegenüber der von Krämer empfohlenen. Der Verfasser hat bei der Prüfung dieser Methode die von Collischonn angegebenen Cautelen auch als richtig gefunden.³⁾ Er empfiehlt nach Zugabe der Normalschwefelsäure nach Beendigung

1) Vergl. auch Collischonn. Diese Zeitschrift **29**, 566.

2) Vergl. hierzu auch die Abhandlung von Geelmuyden (dieses Heft S 503).

3) Es ist nicht gut einzusehen, warum der Verfasser eine genaue Zugabe von 20 cc Normallauge und 20 cc Normalsäure befürwortet, da ein geringer Ueberschuss an letzterer nicht schadet. Ist die angewandte Thiosulfatlösung etwas sodaalkalisch, so ist ein kleiner Ueberschuss sogar nöthig (cf. Topf, diese Zeitschrift **26**, 173 u. 277).

W. F. u. P. D.

der Reaction das ausgeschiedene Jod nicht sofort mit Thiosulfat zu titriren, da die vollständige Zersetzung der Jodsalze nicht spontan, sondern erst in einigen Minuten erfolgt.¹⁾ Schliesslich befürwortet der Verfasser die Annahme der Messinger'schen Methode seitens der Steuerbehörde als Prüfungsmethode für denaturirten Holzgeist, und zwar wegen ihrer raschen Ausführbarkeit und der dabei erhaltenen genauen Resultate.

G. Krämer wendet sich im Anschluss an die Arbeit von M. Klar gegen dessen Ausführungen. Er weist mit Recht darauf hin, dass er selbst schon bei der Publication seiner Methode auf die anzuwendenden Cautelen, insbesondere die Verdünnung des Holzgeistes, hingewiesen habe, und dass, wie es Klar selbst gefunden, nach seiner Methode genügend richtige Resultate erhalten werden.²⁾

Bei der volumetrischen Bestimmung von Hydroxylamin mittelst Jodlösung findet Tamemasa Haga³⁾, dass nur bei Einhaltung bestimmter Concentrationsverhältnisse richtige Resultate erhalten werden. Bei der Titration von stark concentrirten Lösungen werden zu niedrige Resultate, bei verdünnten zu hohe erhalten. Das Gleiche wird bewirkt durch die Gegenwart von Salzen, Natriumchlorid, respective Natriumsulfat, und auch durch freie Kohlensäure. Die Titration mittelst Jodlösung wird bei Gegenwart der nöthigen Menge Natriumbicarbonat, von welchen man auch keinen grossen Ueberschuss nehmen darf, vollzogen. Gute

1) Auch nach meinen Beobachtungen kann ich diese Forderung befürworten; es ist sogar zweckmässig noch länger als 1—2 Minuten zu warten. Im andern Falle constatirt man stets nach beendeter Titration mit Thiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung ein Wiederblauwerden der Flüssigkeit. P. D.

2) Wenn aber G. Krämer nicht zugeben will, dass die Messinger'sche Methode handlicher und rascher ausführbar ist als die seinige, so steht er wohl mit dieser Ansicht vereinzelt da. Wer je Acetonbestimmungen hat ausführen müssen, wird die Eleganz und Genauigkeit der Messinger'schen Methode auch constatirt haben. Die Krämer'sche Methode erfordert, insbesondere bei Holzgeist mit hohem Acetongehalt, ein ungemein sorgfältiges Arbeiten und schliesst eine Menge Fehlerquellen in sich. Als Hauptübelstand gilt die Anwendung von nur 1 cc Substanzlösung. Für Holzgeist mit Acetongehalten unter 0,1%, wie er in den Farbenfabriken zur Verwendung gelangt, kommt man ja mit der Krämer'schen Methode auch gut zum Ziel, aber eine absolut genaue Bestimmung lässt sich nicht erzielen. Nach Messinger kann man dagegen den Gehalt an Aceton in diesem Falle leicht auf 0,001% genau bestimmen.

3) Journal of the chemical society 51, 794.

W. F. u. P. D.