Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

O. Carrasco und G. Plancher: Über die neue Methode Carrasco-Plancher zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen durch Glühen mit Elektrizität. (Gaz. chim. ital. 1906, **36**, II, 492—504.) — Das von den Verff. angegebene Verfahren (*Z.* 1907, **14**, 525) hat sich auch bei der Analyse der verschiedensten organischen Verbindungen bewährt, wie Verff. durch Beleganalysen dartun. Eine Verbrennung dauert höchstens 30 Minuten; einzelne Körper wie Saccharose, Weinsäure und Pikrinsäure ließen sich bereits in 10 Minuten verbrennen; größere Aufmerksamkeit erforderten nur die flüchtigen Substanzen. Einzelne stickstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. Anilin, Acetanilid und Dimethylindol, Aminoanilid und Aminophenylhydrazid der Maleinsäure ließen sich auch ohne das angegebene Bleidioxrohr analysieren. *W. Roth.*

O. Carrasco und E. Belloni: Über die Verwendung eines neuen Katalysators bei der Elementaranalyse organischer Substanzen nach der Methode von Carrasco-Plancher. (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 469—473.) — Die Verwendung von Kupferoxyd und Bleichromat bei der Elementaranalyse ist mit gewissen Nachteilen verbunden, die bei Anwendung eines Sandes aus platinierterm Biskuit-Porzellan vermieden werden. Die Herstellung dieses platinieren Biskuitporzellansandes geschieht auf folgende Weise: Schmelztiegel von französischem Porzellan werden im Bronzemörser zerkleinert und durch 2 Siebe, von denen das erste 80, das zweite 400 Maschen pro qcm enthält, gesiebt. Der auf letzterem Sieb zurückbleibende Sand wird mit Wasser gewaschen, mit Königswasser gekocht, wiederum gewaschen und in einer Platinschale geglüht. 50 g dieses Sandes werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm salzsäurehaltiger Platinchloridlösung, die 1 g Platinchlorid enthält auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockne eingedampft, eine conc. Lösung von Ammoniumchlorid zugefügt, 4 Stunden stehen gelassen, der Überschuß der Lösung abgegossen, auf dem Wasserbade eingedampft und in einer Platinschale stark geglüht. Diese Behandlung ist mit derselben Menge Platinchlorid zu wiederholen. Der so erhaltene platierte Biskuitporzellansand besitzt eine stahlgraue Farbe; er ist von großer Durchlässigkeit, backt nicht zusammen, setzt sich selbst bei starker Erhitzung im Verbrennungsrohr nicht fest, greift das Glas nicht an und erleichtert außerordentlich die Verbrennung. Er besitzt eine besonders große katalytische Wirkung, die die aller andern ähnlichen Stoffe übertrifft. Die von den Verff. angestellten Versuche beweisen die allgemeine Verwendbarkeit des platinieren Biskuitporzellansandes bei der Verbrennung organischer Substanzen. *J. Clement.*

P. Breteau und H. Leroux: Verfahren zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **26**, 385—392.) — Um ein geschlossenes Porzellan- oder Quarzrohr von 13 cm Länge und 6 mm äußerem Durchmesser ist ein Platin-Iridiumdraht von 0,3 mm Dicke und 30 cm Länge gewickelt, dessen eines Ende mit einem dicken, durch das Porzellanrohr gehenden und mit diesem verschmolzenen Platindraht, dessen anderes Ende mit einem anderen Platindraht verbunden ist, der weiterhin durch den Gummistopfen des Verbrennungsrohres geführt wird. Das Porzellanrohr und der durch dieses hindurchgehende Platindraht sind durch Klammern verbunden mit einem offenen Nickel- oder Silberrohr von 4,5 cm Länge und 6 mm Durchmesser, das durch eine Durchbohrung des Gummistopfens hindurchgeht. Ein elektrischer Strom von 80 Watt, der durch die Platinspirale geschickt wird, erhitzt sie zu dunkler Rotglut. Am anderen Ende des 35 cm langen und 1,6 cm weiten

Verbrennungsrohres wird die Substanz im Porzellanschiffchen mit Hilfe einer Einführungsröhre mit doppelter Sauerstoffzuführung nach *Dennstedt* soweit eingebracht, daß eine oder zwei Windungen der Platin-Iridiumspirale bis in das Einführungsrohr reichen, wodurch explosionsartige Verbrennungen vermieden werden. Die Substanz wird mit einem Brenner sehr langsam mit Unterbrechungen erhitzt. Bei gut geleiteter Verbrennung erglühen die ersten Windungen der Platinspirale hellrot und erzeugen eine kleine Flamme, die aus dem Innern des Einführungsrohres nicht herausragen darf. Bei stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltigen Körpern schaltet man zwischen der Verbrennungsröhre und den Absorptionsapparaten ein Rohr mit nach *Dennstedt*'s Angaben gereinigtem Bleisuperoxyd ein, das im Luftbade erhitzt wird. Die Dauer der Verbrennung von etwa 0,15 g Substanz beträgt 15 bis 40 Minuten. *G. Sonntag.*

F. Epstein und R. Doht: Über die Verwendung von Silber bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 1907, **46**, 771—773.) — Das von *Stein und Calberla* im Jahre 1868 vorgeschlagene Verfahren, bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper metallisches Silber zur Zerlegung der im Verbrennungsrohr entstehenden Stickoxyde zu verwenden, ist von den Verff. an einer Anzahl von Verbrennungen auf seine Brauchbarkeit geprüft worden, wobei an Stelle der Kupferspirale eine Silberspirale von 10 cm Länge benutzt wurde. Die Versuche lieferten gute Ergebnisse. Bei sehr hoch nitrierten Substanzen (z. B. Pikrinsäure) ist ein stärkeres Glühen des Silbers notwendig, das am einfachsten durch Herausnehmen der Eiseneinlage des Ofens an der Stelle, wo die Silberspirale liegt, und Umwickeln des Rohres mit einem Drahtnetz erreicht wird. Falls viel Halogen vorhanden ist, empfiehlt es sich, gleich hinter das Schiffchen eine Silberspirale von 1—2 cm Länge zu legen, damit die vordere Silberspirale durch Bildung von Halogensilber nicht an Wirksamkeit einbüßt. *G. Sonntag.*

H. Leemann: Zur Stickstoffbestimmung nach *Dumas*. (*Chem.-Ztg.* 1908, **32**, 496.) — Verf. schaltet zwischen Verbrennungs- und Bicarbonatrohr einen Dreiwegehahn ein, von dem ein Arm einen kleinen Quecksilberabschluß besitzt. Nachdem die Luft im Verbrennungsrohr durch Kohlensäure verdrängt ist, dreht man den Hahn um 90°, sodaß das Verbrennungsrohr abgeschlossen ist und die Kohlensäure durch das Quecksilber entweichen kann. Nun wird die Verbrennung ausgeführt. Sobald keine Blasen mehr ins Azotometer entweichen, dreht man den Hahn wieder um 90° zurück und leitet die Kohlensäure zur vollständigen Verdrängung des Stickstoffes wieder durch das Verbrennungsrohr. *J. Clement.*

F. Watts und H. A. Tempany: Die Haltbarkeit der Fehling'schen Lösung und die volumetrische Bestimmung der reduzierenden Zucker. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1908, **27**, 191—193.) — Die von den Verff. benutzte *Violette'sche* Lösung hielt sich, fertig gemischt, vor Licht und Luft geschützt, 14 Monate lang ohne Veränderung ihres Titors. Zur sicheren Feststellung des Endpunktes bei der Titration wenden die Verff. folgendes Verfahren an: Ein Bogen gehärteten Filtrierpapiers (von *Schleicher und Schüll* No. 975) wird auf zwei Lagen von rauhem Filtrierpapier (No. 597) gelegt und die drei Lagen in qcm-große Quadrate geschnitten. Von einem auf die oberste Schicht gebrachten Topfen der Flüssigkeit wird das Kupferoxydul vollständig von den beiden ersten Lagen Papier zurückgehalten, die bis in die unterste Papierlage eingedrungene Flüssigkeit wird mit Ferrocyamid und Essigsäure geprüft. Nur in sehr seltenen Fällen, bei sehr unreinen, viel organischen Nichtzucker enthaltenden Säften geht Kupferoxydul durch die beiden Filter; es sind dann zwei Lagen gehärteten Papiers zu verwenden. Zur Vermeidung des Erhitzens der Bürette während des Titrierens ist sie mit einer etwa 10 cm langen, engen, 2-mal gebogenen Ausflußröhre versehen. Dem Einwand, daß das Volumen der

Lösung während der Titration sich fortwährend ändert, wird entgegengehalten, daß der Gehalt der Zuckerlösung nur innerhalb enger Grenzen (0,3—0,8%) schwanken darf und daher bei verschiedenen Bestimmungen die Verdünnung nicht sehr verschieden sein wird, sodaß der dadurch verursachte Fehler annähernd konstant ist, auch wird ja die Fehling'sche Lösung in derselben Weise eingestellt. — Die Wirkung der vorhandenen Saccharose kann entweder nach Watt (*Z.* 1907, 14, 657) korrigiert werden oder nach Einsetzung eines Korrektionsfaktors, der sich daraus ergibt, daß nach den Versuchen der Verff. die reduzierende Wirkung von 1,0 g Saccharose gleich der von 0,0033 g Invertzucker (in 100 ccm) zu setzen ist. Bezüglich der Klärung mit Bleiessig sind die Verff. der Ansicht, daß, obgleich das Kupferoxydul in geklärten Flüssigkeiten besser ausfällt, ein Überschuß von Blei beträchtliche Fehler bei der Titration verursachen kann und daß deshalb die volumetrische Zuckerbestimmung in ungeklärter Lösung vorzunehmen ist.

G. Sonntag.

H. Schaumann: Zur Zuckerbestimmung nach Allihn oder Meißl. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 1908, 47, 235—237.) — Verf. beschreibt eine Einrichtung, mittels derer nach dem Kochen der Fehling'schen Lösung die das Kupferoxydul enthaltende Flüssigkeit in das Filtrierröhrchen nicht hineingegossen, sondern hineingesaugt wird. Das Röhrchen wird auf eine mit der Wasserstrahlpumpe verbundene Saugflasche gesetzt und seine obere Öffnung mit dem Zuleitungsrohr, das nach Beendigung des Kochens in die Flüssigkeit getaucht wird, verbunden. Durch Ansaugen wird zunächst die alkalische Kupfertartratlösung, dann durch Waschen mit heißem Wasser alles Kupferoxydul in das Filtrierröhrchen befördert und auf dieselbe Weise mit Alkohol und Äther nachgewaschen.

G. Sonntag.

F. Watts und A. Tempany: Die Polarimetrie des Zuckers, die Wirkung des Klärens mit Bleiessig auf Polarisation und Reduktionsvermögen von Zuckerlösungen. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1908, 27, 53—58.) — Kritische Besprechung der Arbeiten über diesen Gegenstand und Beschreibung eigener Versuche. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß übermäßig große Mengen von Bleiessig einen merklichen Einfluß auf die Drehung und das Reduktionsvermögen von Invertzuckerlösungen ausüben; wenn ein Überschuß von Bleiessig vermieden wird, was insbesondere mit Hilfe der trockenen Klärung nach Horne (*Z.* 1904, 8, 513) leicht möglich ist, wird der Fehler unmerklich. Bei niederen Produkten (zweite Melassen) gab bessere Resultate als das gewöhnliche Verfahren die Fällung mit trockenem basischem Bleiacetat und nachfolgende Klärung mit schwefliger Säure. Es ist unnötig, nach anderen, umständlicheren Klärverfahren zu suchen, da die trockene Klärung Ergebniss liefert, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der üblichen analytischen Methoden bleiben.

G. Sonntag.

G. Metzges: Eine neue Gerbstoffbestimmungsmethode. (*Chem.-Ztg.* 1908, 32, 345.) — Verf. benutzt zur Fällung der Gerbstoffe den elektrischen Strom und zwar Wechselstrom von langer Phase. Als Stromquelle dient Gleichstrom von etwa 110 V. Spannung unter paralleler Vorschaltung von vier 16-kerzigen Glühlampen. Die Stromwendung wird durch einen mittels kleiner Turbine oder Motor betriebenen rotierenden Kommutator bewirkt. Eine Aluminiumschale bildet die eine Elektrode, während die andere aus einer durchlöchernten Aluminiumscheibe besteht. 100—120 ccm der Gerbstofflösung werden in die Aluminiumschale gebracht, die Scheibenelektrode eingesetzt, indem man sie etwa 1 cm tief eintauchen läßt, und der Strom geschlossen. Während des Stromdurchganges rührt man häufiger mit einem Glasstabe um. Nach etwa 30 Minuten ist die Fällung vollendet (Kontrolle durch die Tüpfelprobe), worauf der Niederschlag durch ein trockenes Filter von der entgerbten Lösung getrennt wird. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe.

J. Clement.

W. Vaubel und O. Scheuer: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen. (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 167—168.) — Verff. beobachteten bei der Kjeldahl-Bestimmung einer halogenhaltigen Substanz, daß beim Lösen derselben in konzentrierter Schwefelsäure und schwachem Erhitzen das Halogen in Form von Halogenwasserstoffsäure entwich. Eine derartige Reaktion benutzt man ja schon zum Nachweise speziell von Jod in jodhaltigen Farbstoffen oder sonstigen organischen Verbindungen. Verff. haben nun gefunden, daß diese Reaktion bei einer ganzen Reihe von halogenhaltigen Verbindungen gute Resultate liefert und zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt wird: Etwa 0,2—0,5 g der betreffenden Substanz werden in einen trockenen Fraktionskolben von 150—200 ccm Inhalt vorsichtig unter Vermeiden des Verstäubens eingewogen. Das am Kolben tief angesetzte seitliche Ansatzrohr ist behufs Kondensation der Schwefelsäure nach oben gerichtet, wenn nötig, noch mit einer Kugel versehen und in seiner weiteren Verlängerung rechtwinkelig nach unten gebogen. Die Schwefelsäure wird durch einen Scheidetrichter eingeführt, der bis auf den Boden des Kolbens reicht. Als Vorlagen dienten ein oder zwei Volhard'sche Flaschen mit drei senkrecht übereinander angeordneten Kugeln; dieselben wurden mit wässriger Silbernitratlösung beschickt. (Bezugsquelle der gesamten Apparatur: Ehrhardt und Metzger Nachf. in Darmstadt.) Das Rohr darf nicht in die Silbernitratlösung tauchen. Nach Zusatz von 30—50 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt man ganz allmählich und leitet, je nach dem Grade der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der betreffenden Substanz, gleichzeitig oder erst gegen den Schluß der Reaktion einen schwachen Luftstrom durch den Apparat. Bei jodhaltigen Substanzen wird man noch das im seitlichen Ansatzrohr sich festsetzende Jod durch schwaches Erwärmen weiter führen. Um nun das Halogen sämtlich als Halogensilberverbindung zu erhalten, vermehrt man noch die Menge der bei der Reaktion selbst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Substanz entstehenden schwefeligen Säure durch Zusatz von halogenfreiem Filtrierpapier oder metallischem Kupfer. Diese Stoffe gibt man zweckmäßig vor Beginn der Reaktion nach Einführung der Substanz zu, wodurch auch etwa im Halse des Kolbens hängengebliebene Substanzmengen heruntergeführt werden. Man erhält so in den Vorlagen neben Halogensilber noch schwefligsaures Silber. Man spült das ganze Silbersalz mit Wasser in ein Becherglas und erwärmt, allmählich stärker, nach Zusatz von etwa 50 ccm konzentrierter Salpetersäure. Durch Kochen endlich zersetzt man das Silbersulfit bzw. oxydiert die schweflige Säure zu Schwefelsäure. Man wägt das Halogensilber in bekannter Weise; man könnte wohl auch den Überschuß des zur Absorption verwandten Silbers titrimetrisch bestimmen. Die Methode ergab bei Tribromresorcin, Dibrom-p-nitranilin, Bromphenacetin, Tribromazoxyanilin, Dibromtolidinimid, Brom- β -naphtholmethyläther, Jodoform und Jodol gute Resultate. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloral, Mono- und Trichloressigsäure sowie Tetrachlorphthalsäure spalten nach dieser Methode nur schwer das Halogen ab. Die vor allem bei nichtflüchtigen Halogenverbindungen bequem anwendbare Methode empfiehlt sich besonders für öfters wiederkehrende Halogenbestimmungen, namentlich für Betriebskontrollen. W. Roth.

G. Bianchi: Über eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene in den organischen Substanzen. (Boll. Chim. Farm. 1906, **45**, 821—830.) — Verf. hat das Verfahren von Vaubel und Scheuer (vergl. das vorstehende Referat) bei chlorhaltigen Verbindungen auf seine Anwendbarkeit geprüft, zumal bei diesen auch die genannten Autoren keine zuverlässigen Resultate erhalten haben. Nach Versuchen mit Trichlor-, Dichloracetamid und Chloralurethan ist das Verfahren bei organischen Chlorverbindungen im allgemeinen nicht anwendbar. Sollte die Methode bei andern Halogenverbindungen benutzbar sein, so würde sie sich noch

durch die Anwendung der Volhard'schen volumetrischen Methode vereinfachen lassen; auch könnte man gleichzeitig mit den Halogenen den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmen.

W. Roth.

E. Chablay: Eine neue Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen mit Hilfe der Metallammoniumverbindungen. (Compt. rend. 1907, **144**, 203—205.) — Wenn man eine halogenhaltige organische Verbindung mit Kalium- oder Natrium-Ammonium behandelt, so wird das Halogen vollständig aufgenommen, es bildet mit dem Alkalimetall das entsprechende Haloid, das leicht mit volumetrischer Silbernitratlösung titriert werden kann. Bei flüssigen Körpern wird die in kleinen Glasröhrchen wie bei der Elementaranalyse abgewogene Substanz in ein Reagensglas gebracht, das in ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Aceton getaucht wird. Man verflüssigt dann darin 5 bis 6 ccm Ammoniakgas; wenn die Substanz am Boden des Röhrchens fest geworden ist, erwärmt man wieder etwas mit der Hand, bis das Ammoniak anfängt zu siedern (— 40°). In den meisten Fällen löst sich die Substanz hierbei auf. Man setzt nun Natrium in kleinen Stücken hinzu, bis die anfänglich wieder verschwindende blaue Färbung bestehen bleibt. Den Überschuß an Ammoniak läßt man entweichen, den des Natriums zerstört man durch einen Strom feuchter Luft. Dann wird in Wasser gelöst, wenn nötig, filtriert und nach Volhard titriert. Feste, nicht in Ammoniak lösliche Körper löst man in Äther, Benzol, Toluol und läßt die Lösung sehr langsam tropfenweise in die Natrium-Ammoniumlösung fallen. Wenn die Lösung der Reaktionsprodukte zu stark gefärbt ist, so dampft man die zur Bestimmung nötige Menge zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, der dann mit Wasser eine farblose Lösung gibt. Die vom Verf. mitgeteilten Analysen zeigen, daß das Verfahren an Genauigkeit den sonst gebräuchlichen nicht nachsteht.

G. Sonntag.

M. Dennstedt: Natronkalkapparat für Elementaranalyse und Kohlensäurebestimmung. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 77.)

L. Rosenthaler: Zur entfärbenden Wirkung der Kohle. (Archiv Pharmac. 1907, **255**, 686—689.)

J. König: Zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in derselben. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 46—49.)

Carl Bloch: Destillationsaufsatz, speziell für Stickstoffbestimmungen. (Zeitschr. chem. Apparatenkunde 1907, **2**, 46—47; Chem. Zentrbl. 1907, I, 781.)

E. Blümmer: Praktische Vorrichtung zum Absaugen von Niederschlägen. (Chem.-Ztg. 1908, **32**, 232.)

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

F. Emich: Über die Anwendung von Gespinnstfasern in der mikrochemischen Analyse anorganischer Stoffe. (Liebig's Annalen 1907, **351**, 426—438.) — Das vom Verf. dargestellte Verfahren besteht darin, daß man eine Fällung oder Färbung nicht unmittelbar unter dem Mikroskop betrachtet, sondern erst, nachdem sie vorher auf einer Faser fixiert worden ist. Um die Empfindlichkeitsgrenze festzustellen, wird der Begriff „Äquivalent-Empfindlichkeit“ eingeführt, d. i. die Anzahl von ccm, in der ein Grammäquivalent aufgelöst werden muß, damit 1 ccm der Lösung die eben noch nachweisbare Menge enthält. Z. B. lassen sich 0,000 006 mg Borat-Ion (BO_3) mit Hilfe der Curcumareaktion nachweisen;

die Äquivalent-Empfindlichkeit ist demnach: $E_{\text{BO}_3} = \frac{0,000\ 001\ \text{ccm}}{0,000\ 000\ 000\ 6} \times \frac{59}{3} = 33\ 000\ \text{ccm}$

— Nachweis der Borsäure mittels der Curcumareaktion. Die Bläuung mit angesäuerter Borsäurelösung rot gefärbter Faser durch Sodalösung tritt nur auf, wenn man den Farbstoff auf Papier, Baumwolle oder Leinenfaser niederschlägt, nicht