Fig. 18.

Zur Ausführung der Bestimmung werden ca. 0,2 g der zu untersuchenden Substanz, in 20–100 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm einer frisch bereiteten 10%igen alkoholischen Kalilösung und 1 g palladi-niertem Kalziumkarbonat in die Schüttelflasche gebracht. Darauf leitet man durch den Apparat Wasserstoff, der drei Waschflaschen durchstreicht,

von denen die erste mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung, die zweite mit Silbernitratlösung und die letzte mit Kalilauge beschickt ist. An die letzte Flasche schliesst sich noch ein kurzes Glasrohr mit Wattebausch an. Sobald die Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn des Austrittsrohres und setzt die Schüttelmaschine in Betrieb. Die Reduktion ist meist in 5–30 Minuten beendet. Bei schwer reduzierbaren Substanzen gibt man, sobald die Gasaufnahme zum Stillstand gekommen ist, noch mehrere Male eine Messerspitze von dem Katalysator hinzu.

Nach beendigter Reduktion filtriert man vom palladinierten Kalziumkarbonat ab, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Halogen als Halogensilber.

Als Lösungsmittel für die zu analysierende Substanz kommen nur Alkohol und Wasser in Betracht; Benzol, Chloroform, Azeton und Schwefelkohlenstoff scheiden als Katalysatorgifte aus. In Alkohol schwer lösliche Verbindungen können bei etwas erhöhter Temperatur 50–60° oder in Alkohol mit Zusatz von Azeton oder Pyridin reduziert werden.

An einer grossen Zahl von Halogenverbindungen zeigen die Verfasser die Anwendbarkeit ihrer Methode.

Eine Einschränkung erfährt die Anwendung des Verfahrens dadurch, dass der Katalysator sehr empfindlich gegen Vergiftung ist; deshalb kann auch in Verbindungen, welche Schwefel, Phosphor oder Arsen enthalten, das Halogen nicht auf diese Weise bestimmt werden.

Über die Bestimmung des Stickstoffs in Schiessbaumwolle mittels des Nitrometers hat E. G. Beckett¹⁾ Untersuchungen veröffentlicht. Er hat zwei etwas verschiedene Verfahren miteinander verglichen. Das erste, von Lunge angegebene, besteht darin, dass man 0,53 g Schiessbaumwolle mit 15 ccm 96,5%iger Schwefelsäure und Quecksilber in einem Nitrometer schüttelt und dann das entwickelte Stickoxyd in einem zweiten Nitrometer misst. Diese Methode gibt genau richtige Stickstoffwerte, da die in dem gemessenen Gas enthaltenen ge-

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 628 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, II, 803 (1914).

ringen Mengen an Kohlensäure, schwefliger Säure, Kohlenoxyd und Stickstoff zusammen etwa ebensoviel betragen, als das durch die Schwefelsäure absorbierte Stickoxyd.

Das zweite Verfahren unterscheidet sich von dem ersten nur dadurch, dass man vor dem Schütteln ausser der Schwefelsäure noch 1 *ccm* Wasser zugibt. Bei diesem fallen die Stickstoffwerte etwas höher aus als bei dem ersten, weil durch die Wärmeentwicklung des Wassers mit der Schwefelsäure eine etwas grössere Menge von Kohlensäure, Kohlenoxyd und schwefliger Säure entwickelt wird.

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Kautschuk teilt Utz¹⁾ folgendes mit: Das von F. Kaye und S. Sharp²⁾ angegebene Schnellverfahren zur Bestimmung des Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk erfordert zwar sehr sorgfältige Ausführung, gibt aber dann ebenso genaue Resultate wie das von Frank und Marckwald verbesserte Henriques'sche Verfahren.³⁾ Der Verfasser empfiehlt, die Methode von Kaye und Sharp folgendermassen auszuführen: Man mischt in einem Porzellantiegel 0,25 bis 0,5 *g* der möglichst fein verteilten Probe mit 8 Gewichtsteilen reinem Zinkoxyd und 4 Gewichtsteilen Kalisalpeter und bedeckt das Gemisch dünn mit Zinkoxyd. Sodann erhitzt man den mit Deckel versehenen Tiegel zunächst mit ganz kleiner Flamme auf einer Eisenplatte, bis die Umsetzung beginnt. Nun entfernt man die Flamme, wartet bis die Reaktion nachgelassen hat und erhitzt noch 5 Minuten lang sehr stark über der freien Flamme eines Bunsenbrenners⁴⁾. Alsdann lässt man abkühlen, bringt Tiegel nebst Deckel in ein Becherglas mit verdünnter Salzsäure, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Schmelze völlig gelöst ist, spült Tiegel und Deckel gründlich mit heissem Wasser ab, filtriert die Lösung und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure durch Ausfällen als Baryumsulfat. Die Dauer der Bestimmung beträgt 2 Stunden.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Beiträge zur Bestimmung der Rizinussäure in Ölpräparaten hat Franz Erban⁵⁾ geliefert⁶⁾. Er hatte durch Sulfurierung von 50 *g* Rizinusöl mit 12,5 *g* konzentrierter Schwefelsäure bei 30 bis 35° ein Türkischrotöl hergestellt und eingehend untersucht. 50 *ccm* der auf 250 *ccm* verdünnten, neutralisierten Rotöllösung enthielten:

¹⁾ Gummiztg. **28**, 631 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, I, 2068 (1914). —

²⁾ The India Rubber Journal vom 7. 12. 1912. — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **40**, 48 (1901). — ⁴⁾ Zur Vermeidung der Absorption der schwefelhaltigen Verbindungen des Gases durch die Schmelze wird man zweckmässig den Tiegel in die passende Öffnung einer Asbestplatte stellen. P. D. und A. O. — ⁵⁾ Seifenfabrikant **35**, 578 u. 598 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, II, 983 (1915). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. **55**, 400 (1916) u. **56**, 60 (1917).