C. Kollo empfiehlt den Apparat vor allem für pharmazeutische Untersuchungen, zu denen er anregen will. Genaue Resultate lassen sich auf diese Weise aber wohl kaum erhalten.

Über Studien zur Präzisierung der Siedemethode¹⁾ berichtet E. Beckmann²⁾.

Wie vergleichende Versuche ergeben haben, liefert die Siedemethode bei Anwendung verschieden konstruierter Apparate nicht immer dieselben Werte. Auch werden, zumal wenn es sich um niedrige Konzentrationen handelt, zuweilen grosse Abweichungen erhalten.

Zur Vermeidung von Überhitzung benutzt man Siederleichterer (Platinschnitzel), sowie Füllmaterial (Tariiergranaten), mit denen das mit Gas oder Elektrizität geheizte Siedegefäss beschriftet wird. Das von Landsberger empfohlene Verfahren³⁾ — Einleiten von Dampf des Lösungsmittels —, das Überhitzung verhindern soll, liefert vor allem bei höher siedenden Flüssigkeiten zu niedrige Werte, wie Beckmann's Untersuchungen zeigen.

»Bei den Versuchen über die Verhältnisse bei direktem Heizen«, so fasst Beckmann das Ergebnis seiner Untersuchungen zusammen, »wurde die Flüssigkeit im Siedegefäss mittels Platindrahts, welcher auf einen Glasstab gewickelt war, elektrisch geheizt, zur Erhitzung des Dampfmantels diente ein Bunsenbrenner. Umgekehrt wie bei der Dampfstrommethode resultieren hier die richtigeren Konstanten bei hochsiedenden Lösungsmitteln, während bei mittleren Siedepunkten (Benzol, Chloroform) bisweilen starke Anomalien auftreten, zum Beispiel lieferten Benzil sowie Triphenylmethan in Chloroform bei steigender Konzentration zunächst abnorm grosse, dann zu kleine und schliesslich richtige Erhöhungen. Kampher und Naphtalin dagegen gaben in Chloroform keinerlei Abweichungen. Die Unregelmäßigkeiten sind zurückzuführen auf die Neigung mancher Substanzen, die Siedeverhältnisse zu ändern und lokale Überhitzungen herbeizuführen. Besonders kommt diese Wirkung den Schaum bildenden Stoffen zu. Diese Anomalien lassen sich aber auf verschiedene Weise beseitigen: 1) durch Anwendung einer genügenden Menge Füllmaterial⁴⁾, welches die Schaumbildung mäßigt,

1) Diese Zeitschrift **42**, 296; **43**, 509; **45**, 442.

2) 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Dresden 1907; Chemiker-Zeitung **31**, 920; Eigenbericht des Vortragenden.

3) Diese Zeitschrift **42**, 298; **44**, 403.

4) Zeitschrift f. physikal. Chemie **40**, 136; diese Zeitschrift **42**, 297.

aber eine innige Berührung von Dampf und Flüssigkeit sichert (die Ansicht Bigelows, dass man bei elektrischem Heizen allgemein von Füllmaterial absehen könne, hat sich nicht bestätigt); 2) bei Anbringung einer Einschnürung oder eines Diaphragmas am Siederohr, wodurch ebenfalls der Schaum zurückgehalten, die Durchmischung aber gefördert wird (die Konstanten fallen hier, wie beim Einleiten von Dampf, etwas niedriger aus; 3) durch vorherige Auflösung einer Schaum bildenden Substanz, zum Beispiel von Benzil oder Triphenylmethan in Chloroform (die regulierende Wirkung kann hier festgestellt werden durch eine Klappvorrichtung, welche bei geschlossener Klappe das Thermometer vor aufsteigenden Dampfblasen schützt. Während sich im Lösungsmittel bei offener Klappe eine höhere Temperatur einstellt als bei geschlossener, ist nach dem Zufügen von Substanz bis zur genügenden Schaumbildung das Öffnen und Schliessen der Klappe ohne Einfluss auf das Thermometer. Darauf werden sowohl von Schaum bildenden wie auch von Schaum nicht bildenden Stoffen richtige Werte erhalten); 4) durch Ermittlung der Erhöhungen bei Entfernung des Thermometergefässes aus der Flüssigkeit (diese bisher immer vergeblich angestrebte Art der Bestimmung lässt sich so ausführen, dass man die Dämpfe in eine das Thermometergefäss umgebende, in die Flüssigkeit tauchende Glasglocke treten lässt und dadurch das zweckmässig umgekehrte Thermometergefäss in einen nach aussen abfliessenden Dampfstrom bringt); 5) durch eine ähnliche Vorrichtung, welche entweder den Dampf zwingt, von aussen nach innen am Thermometer vorbeizuströmen und verhindert, dass Schaum an das Thermometer gelangt, aber auch gestattet, dampffreie Flüssigkeit an das Thermometer zu bringen, die von aussen durch den Dampf geheizt wird. Sonderbarerweise erfolgen die Einstellungen des Thermometers im Dampf der Lösungen sehr verschieden schnell, was anscheinend mit der Flüchtigkeit der Substanzen zusammenhängt. Ferner vollzieht sich aber die Einstellung prompt nach vorübergehender Benetzung des Thermometers mit der Lösung.

Für die Praxis geht zunächst aus den Versuchen hervor, dass direkte Heizung mit Gas oder Elektrizität die zuverlässigsten Konstanten liefert, nur muss man den lokalen Überhitzungen, welche besonders bei Neigung zur Schaumbildung auftreten, durch geeignete Versuchsbedingungen entgegenwirken. Zumeist geschieht das am bequemsten durch Anwendung von Füllmaterial. Selbstredend wird man bei genauen Versuchen die Aussentemperatur durch einen Dampfmantel konstant halten und Fehler

aus Barometerschwankungen durch einen Kontrollapparat mit Lösungsmittel beseitigen.«

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Literatur. In dem ersten Bande des von B. M. Margosches herausgegebenen Werke: Die chemische Analyse¹⁾ hat Julius Schmidt »die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie« bearbeitet. — Nach einem kurzen Überblick über die Entdeckung der Hydrazine und die Art und Weise, auf welche diese aus den aromatischen und aliphatischen Verbindungen gewonnen wurden, beschreibt der Verfasser die Eigenschaften sowie die von E. Fischer und gemeinsam von V. Meyer und Zecco angegebenen Darstellungsmethoden der einfach substituierten aromatischen Hydrazine, als deren wichtigster Vertreter das Phenylhydrazin anzusehen ist. Hieran schliessen sich die gleichen Angaben über das freie Hydrazin und seine Salze, unter denen vornehmlich das Hydrazinsulfat und das Hydrazinchlorhydrat für die analytische Chemie verwertbar sind, sowie Hinweise auf die titrimetrische und gasometrische Bestimmung der genannten Körper im Hinblick auf ihre Verwendung zu analytischen Zwecken. Es folgt nun die nähere Besprechung derselben, und zwar zunächst die Verwertung bei der quantitativen Gewichtsanalyse, in welche Jannasch und seine Schüler die Hydrazinverbindungen einführten. Auf ihre Mitwirkung gründet sich zum Beispiel die gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers und seine Trennung von Zink, Aluminium, Arsen und Zinn, ferner die Bestimmungen von Selen und Tellur, der Chromate, des Platins und eine Trennung von den Alkalien, alkalischen Erden, Magnesium, Mangan etc. und endlich die Bestimmung des Goldes, Palladiums, Wolframs und Osmiums. Sodann finden die gasometrischen und titrimetrischen Methoden Erwähnung, welche mit Hilfe der Hydrazinverbindungen ausgeführt werden und sich auf die Bestimmung des Kupfers, der Bromate, des Quecksilbers und an letztere anschliessend auf diejenige des Traubenzuckers beziehen. — Ferner bespricht der Verfasser die von Ebler herrühren-

¹⁾ Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart 1907; vergl. diese Zeitschrift 47, 161 und 241.