abscheidbare Mengen ¹⁾ mittelst dieses Verfahrens noch deutlich nachzuweisen ²⁾).

Schliesslich sei noch bemerkt, dass mässige Mengen Zucker, pathologisches Eiweiss, ausgeschiedene Harnsäure, Urate, Oxalate, Phosphate und Formelelemente den Quecksilbernachweis nach dieser Methode nicht beeinflussen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber das elektrochemische Aequivalent des Kupfers und des Silbers haben Th. W. Richards, Edw. Collins und G. W. Heimrod ³⁾ neuere Untersuchungen angestellt und gefunden, dass das elektrochemische Aequivalent des Kupfers zwischen 0,00032915 und 0,00032925 *g* pro Ampèresekunde liegt, während das des Silbers ungefähr 0,0011172 *g* beträgt.

Als Ursache der Unregelmässigkeiten des Kupfervoltameters erkannten die Verfasser Störungen an der Berührungsstelle der Kathode mit der Lösung. Im Allgemeinen konnten die Angaben von Förster und

¹⁾ So gab zum Beispiel die Untersuchung eines Harnes mit einem Quecksilbergehalt von 0,035 *mg* per Liter bei Verwendung von 500 *cc* (entsprechend 0,017 *mg*) ein negatives Ergebniss, während bei Verarbeitung von 1500 *cc* des gleichen Harnes (entsprechend 0,05 *mg*) ein sehr deutlicher Jodquecksilberring entstand.

²⁾ Allerdings dauert der Nachweis dann in Folge der wesentlich grösseren Flüssigkeitsmengen, trotz grösseren Filters, länger und erfordert, dass zur Vermeidung der Ansammlung theerliefernder Producte, namentlich bei sehr hochgestellten Harnen, für besonders gute Entfernung des Harnes aus dem Coagulum (durch vollständiges Abtropfenlassen, Absaugen oder Behandlung mit Thonplatten) Sorge getragen wird. Auch ist dann der verwendeten Harnmenge entsprechend der Essigsäurezusatz und die Albuminmenge (1—2,5 *g*) zu regeln, und erhöht man behufs besserer Amalgamirung auch die Salzsäuremenge, für je 1 *g* Albumin um 10 *cc* Säure.

³⁾ Proceedings of the Amer. Acad. of Arts and Sciences 35, 123; von den Verfassern eingesandt.

Seidel¹⁾, dass in einer Kupfersulfatlösung Kupfer unter Bildung von Cuprosulfat gelöst wird, bestätigt werden, die Bildung des Cuprosalzes dürfte erfolgen aus zuerst gebildetem Kupferoxydul, beziehungsweise Kupferoxydulhydrat, durch Einwirkung der frei gewordenen Säure. Der Entstehung des Cuprosalzes von vorneherein durch Zugabe von Cuprosalzen entgegen zu wirken, ist nach den Verfassern fehlerhaft, weil dann mehr Kupfer niedergeschlagen wird. Die Methode von Vanin, welche darauf beruht, Säure zur Kupferlösung zuzusetzen, gibt annähernde Resultate; ferner constatirten die Verfasser, dass man die Kathode nie zu klein und die Stromdichte nicht zu gross wählen darf, um Störungen durch Wasserstoff zu vermeiden.

Der von den Verfassern beschriebene Apparat zur Bestimmung des elektrochemischen Aequivalents des Silbers gibt gute Resultate, hinsichtlich einer Beschreibung der Vorrichtung muss ich auf das Original verweisen.

Zur Herstellung eines continuirlichen, mit Chloroformdämpfen gemischten Luftstromes, dessen Gehalt man beliebig ändern kann, beschreibt A. V. Harcourt²⁾ folgendes Verfahren:

Ein Strom trockener Luft wird durch eine gebogene Röhre in eine mit Glaskugeln und einer Mischung von Alkohol und Chloroform beschickte Woulfe'sche Flasche geleitet. Das Gasgemenge wird durch Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Um die in die Woulfe'sche Flasche eintretende Luft in sehr kleinen Bläschen einzuführen und um ihr also eine erhöhte Wirksamkeit zu geben, sind die Glaskugeln eingelegt, und das Einleitungsrohr ist an seinem unter die Kugeln reichenden Ende mehrfach perforirt. Da die procentische Zusammensetzung des Luft-Chloroformstromes auch von der Alkohol-Chloroformmischung abhängig ist, so ist eine Controlirung des specifischen Gewichts der Mischung nothwendig. Harcourt bewerkstelligt dies durch Verwendung zweier Kugeln, von denen die eine schwimmen soll, während die andere untersinkt. Sinkt auch die leichtere, so gibt man neuerdings Chloroform in die Woulfe'sche Flasche, bis die Kugel wieder nach oben steigt.

Die procentische Zusammensetzung der chloroformhaltigen Luft kann annähernd nach der bekannten Reaction zwischen Chloroform und einer alkoholischen Kalilauge bestimmt werden. Bessere Resultate erzielt

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **14**, 106.

²⁾ Journal of the chemical Society **75**, 1060.