Thorium und Skandium enthaltende Filtrat ein. Der Rückstand wird mit etwa 5 *ccm* Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen und mit 5—10 *ccm* der obigen Jodatlösung I gefällt; man fügt dann weiter 10—20 *ccm* der verdünnten Jodatlösung II zu und digeriert $\frac{1}{4}$ Stunde bei 60—80°. Ist der Niederschlag nach längerem Stehen vollständig abgesetzt, so filtriert man, wäscht mit der verd. Jodatlösung aus und spritzt das Thoriumjodat vom Filter in ein Becherglas, wo es durch Kochen mit Ammoniak zersetzt wird. Nun wird das Thoriumhydroxyd abfiltriert, bis zum Verschwinden der Jodreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als ThO_2 gewogen. Im Filtrat vom Thoriumjodat fällt man kochend mittels überschüssigen Ammoniaks das Skandium in Form des Hydroxydes und führt es ähnlich wie vorhin das Thorium in die Wägungsform Sc_2O_3 über.

Ein neues Reagens auf Thorium und Zirkon fand H. Kaserer¹⁾ im Pyrogallolaldehyd. Sowohl die Thor- wie Zirkonverbindungen geben in wässriger Lösung mit dem Reagens eine leuchtend gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit — durch Aufkochen und Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sofort — unter Ausscheidung eines schmutziggelben flockigen Niederschlages trübt. Der Pyrogallolaldehyd, der im Handel nicht erhältlich ist, kann nach den Angaben von O. Dimroth und R. Zöppritz²⁾ hergestellt werden.

Brzeziner.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

1. Elementaranalyse.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Kohle und Koks hat zuerst S. Schmitz³⁾ nach der Kjeldahlschen Methode ausgeführt. Er gibt bereits an, dass sich Koks schwerer aufschliessen und dass sich die Methode für länger gebrannte (härtere) Koksarten in der von ihm angegebenen Weise nicht eignet. B. M. Margosches⁴⁾ gibt in einer Zusammenfassung die Erfahrungen anderer Autoren über diesen Punkt wieder, die alle dahin gehen, dass bei Koks eine um so längere Aufschlusszeit erforderlich ist je härter sie sind, und die z. T. zur Ausarbeitung besonderer Aufschlussverfahren zur Abkürzung der Zersetzungsdauer geführt haben. Es sind dies die Arbeiten von Hempel und Lierg⁵⁾, bzw. Lierg⁶⁾, (die die Kjeldahlsche Methode mittels einer neuen Verbrennungsmethode im Vakuum mit reinem Sauerstoff kontrollierten, wobei gleichzeitig

¹⁾ Chem. Ztg. **42**, 170 (1918). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 993 (1902). — ³⁾ Diese Ztschrft. **25**, 316 (1886). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **39**, 167 (1915). — ⁵⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **24**, 2044 (1911). — ⁶⁾ Dissertation. Beiträge zur Chemie des Verkokungsprozesses. Weida in Thür., Thomae & Huber 1910.

C.H und N ermittelt wird), von O. Simmersbach¹⁾ und von Knoblauch²⁾. B. M. Margosches und Alfred Lang³⁾ haben den Einfluss der verschiedenen Katalysatoren auf den Aufschlussprozess bei Kohlen und Koks verschiedener Härte studiert.

Während die Oxydations-, bezw. Aufschliessungsdauer bei Anwendung von heisser konzentrierter Schwefelsäure und einem Metalloxyd oder Metallsalz nur bei Kohlen eine relativ kurze Zeit beträgt, durchschnittlich 2—5 Stunden, erfordert sie nach Simmersbach bei Koks, insbesondere bei sehr harten, eine erheblich längere Zeit, bei Anwendung von Quecksilberoxyd unter etwaigem Zusatz von Kaliumpermanganat 4—5 Tage.

Versuche, den Aufschluss von Koks zu beschleunigen, führten zu dem Resultat, dass die Kjeldahlisationsdauer durch Zusatz von mit Metalloxyden imprägniertem Asbest wesentlich herabgedrückt und das Stossen des Kolbeninhalts hintangehalten wurde. Besonders günstige Ergebnisse wurden bei Anwendung von mit Wolframtrioxyd (Wolframsäure) imprägniertem Asbest erzielt, indem hierbei die Oxydationsdauer auf 1—2 Stunden herabgesetzt wurde, während bei Kohlen Quecksilberoxyd in dieser Beziehung günstiger wirkt. Namentlich bei sehr hartem Koks ist der Zusatz von Wolframsäure für sich allein oder unter Mitanderwendung von Quecksilberoxyd zur Abkürzung der Kjeldahlisationsdauer nötig. Jedenfalls scheint für die günstige Wirkung der Wolframsäure die Härte wie auch die jeweilige Höhe der Verkokungstemperatur des Verkokungsproduktes maßgebend zu sein.

Auch die Kjeldahlisation von Saccharose, Zellulose, Kasein und von deren Verkokungsprodukten, sowie von Graphiten verschiedenster Herkunft wurde in den Bereich der Untersuchungen gezogen, worauf ich hier nur hinweisen will.

Die Durchlüftungsmethode zum Austreiben des Ammoniaks von Philip Adolf Kober⁴⁾ gibt nach Versuchen von F. L. Dillingham⁵⁾ oft zu niedrige Werte, deshalb empfiehlt der Verf. gelinde zu erwärmen. Auch K. George Falk und Kanematsu Sugiura⁶⁾ fanden bei dieser Methode oft ungenaue Resultate und empfehlen daher die alte Destillationsmethode.

In Erwiderung auf diese Kritiken hat Kober⁷⁾ die Wirksamkeit seiner Methode nochmals festgestellt und die früheren Versuche auf Genauigkeit nachgeprüft, wobei sich ergab, dass man genaue Resultate erhält, wenn ein genügend grosses Luftvolumen vorhanden ist, sowie

¹⁾ Grundlagen der Kokschemie; vergl. diese Ztschrft. **53**, 639 (1914); Glückauf 1914, S. 739; Stahl und Eisen **34**, 108 (1914); vergl. hierzu auch Simmersbach und Sommer, diese Ztschrft. **55**, 146 (1916). — ²⁾ Journ. f. Gasbel. **55**, 864 (1912). — ³⁾ Chem. Ztg. **39**, 673 (1915). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1 (1908); **35**, 1600 (1913); vergl. hierzu diese Ztschrft. **53**, 451 (1914). — ⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **36**, 1310 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, II, 432 (1914). — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 916 (1916); durch Chem. Zentrbl. **87**, II, 843 (1916). — ⁷⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2568 (1916); durch Chem. Zentrbl. **88**, I, 690 (1917).

eine möglichst hohe Kolonne und möglichst wenig Flüssigkeit angewandt wird. Man muss eine gesättigte Lösung von reinem Ätznatron in angemessenem Überschuss verwenden; unreines, sulfithaltiges Alkali gibt leicht zu Fehlern Veranlassung. Ätzkali ist nicht brauchbar, weil das gebildete Kaliumsulfat beim Ausscheiden leicht Ammoniak eingeschlossen hält oder mit ihm ein Doppelsalz bildet; es entstehen dadurch Fehler bis zu 10%. Die vollständige Entfernung von Ammoniak aus dem Kjeldahlschen Gemisch ist durch das Nesslerische Reagens zu prüfen. Von Vorteil ist die von D. D. van Slyke und Glenn E. Cullen¹⁾ angegebene Vorsichtsmaßregel, die Durchlüftung während der ersten Minuten recht langsam vorzunehmen. Oswald.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Das 4,4'-Diphenylsemikarbazid als Reagens für die Erkennung der Karbonylderivate empfehlen B. Toschi und A. Angiolani²⁾, da dieses, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, als freie Base vollkommen haltbar ist, weniger lösliche und leichter zu reinigende Derivate liefert und viel schneller reagiert, als das nicht substituierte Semikarbazid.

Zur Darstellung der Diphenylsemikarbazone der Carbonylverbindungen der Fettreihe mischt man das Hydrochlorid des Diphenylsemikarbazids in wässriger Lösung mit einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung des Carbonylkörpers und der berechneten Menge Natriumazetat. Die Diphenylsemikarbazone der aromatischen Aldehyde erhält man am besten aus Aldehyd und freiem Diphenylsemikarbazid in alkoholischer Lösung. Von verdünnten Säuren werden die Diphenylsemikarbazone in der Hitze leicht hydrolysiert. Auch aromatische Ketone reagieren momentan mit Diphenylsemikarbazid, während sie auf das unsubstituierte Semikarbazid nur sehr langsam einwirken.

Eine grosse Anzahl dargestellter Diphenylsemikarbazone sind im experimentellen Teil unter Angabe ihrer Eigenschaften zusammengestellt.

Oswald.

Über eine Reaktion der Aldehyde mit Diphenylkarbazid berichten Bernardo Oddo und E. Ferrari³⁾. Das symmetrische Diphenylkarbazid, $CO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, kondensiert sich in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumazetat leicht mit Aldehyden unter Bildung von Derivaten des 1-Phenyl-1, 2, 4-triazolons-3,

bzw. des tautomeren 1-Phenyl-3-oxy-1, 2, 4-triazols,

¹⁾ Journ. of Biol. Chem. **24**, 117 (1916); durch Chem. Zentrbl. **87**, I, 1200 (1916). — ²⁾ Gazz. chim. ital. **45**, I, 205; durch Chem. Zentrbl. **86**, I, 1342 (1915). — ³⁾ Gazz. chim. ital. **45**, I, 238; durch Chem. Zentrbl. **86**, I, 1318 (1915).