je nach dem Schwefelsäuregehalt, von 5 Litern bis auf $\frac{1}{2}$ Liter abstufen wird, den zwanzigsten Teil ihres Volumens an konzentrierter Benzidinlösung, rührt um und lässt 15 Minuten stehen. Entsteht kein Niederschlag, so hat das Wasser im Liter 1,5 mg SO_3 oder weniger. Entsteht ein Niederschlag, so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig Wasser nach und titriert ihn mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge. Das Ergebnis rechnet man in Milligramm SO_3 per Liter Wasser um und fügt für den Benzidinverlust 1,5 mg hinzu.

Wie bei allen Benzidinfällungen stört auch hier ein im Wasser etwa vorhandener Eisengehalt. Man kann ihn jedoch dadurch unschädlich machen, dass man dem Wasser vor der Benzidinfällung 1—2 cc einer 1-prozentigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zufügt.

Über die Bestimmung des Schwefels im Eisen nach der Chlorbaryummethode hat J. O. Roos¹⁾ Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse in folgenden Sätzen zusammengefasst sind.

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in 200 cc einer 2,5 % Salzsäure enthaltenden 1-prozentigen Chlorbaryumlösung entspricht bei 18° C. etwa 0,2 mg. Die Abscheidung ist nach 24 Stunden vollständig.

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in einer 5—10 % Salzsäure enthaltenden 1-prozentigen Chlorbaryumlösung übersteigt bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich 0,5—1 mg pro 200 cc nicht. Die Ausfällung wird jedoch bei höherem Säuregehalt sehr verzögert und erfordert mehrere Tage unter zeitweiligem Umrühren der Lösung. Die Löslichkeit ist unabhängig davon, ob die Lösung ursprünglich kalt oder warm war.

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in einer 1-prozentigen Chlorbaryumlösung, die 15 g Eisenchlorid und 10 cc freie Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in 200 cc enthält, entspricht mit grosser Wahrscheinlichkeit weniger als 0,5 mg pro 200 cc. Der Fehler, den man bei der Bestimmung des Schwefels im Eisen begeht, wenn man bei Anwendung von 5 g Substanz die sich ergebende Eisenchloridlösung direkt mit Chlorbaryumlösung fällt, wird demnach etwa 0,001 % betragen und sehr wahrscheinlich 0,002 % nicht überschreiten.

Der Verfasser verfährt bei Ausführung einer Bestimmung in folgender Weise. 5 g der Probe werden in 40 cc Salpetersäure von 1,40 spezifischem Gewicht und 10 cc Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht

¹⁾ Kungl. Tekniska Högskolans Materialprofningsanstalt 1896—1906, S. 34.

vorsichtig gelöst, hierauf wird zur Trockne verdampft, mit 25 cc Salzsäure wieder aufgenommen und nochmals bei 110–120° C. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 20 cc Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht gelöst, die Lösung mit 30 cc Wasser verdünnt und filtriert. Die Lösung, die noch etwa 10 cc überschüssige Salzsäure enthält, wird auf 200 cc verdünnt, aufgekocht und vorsichtig mit 10 cc einer 20-prozentigen Chlorbaryumlösung versetzt; bei einem Schwefelgehalt von über 0,020 % ist die Lösung 5 bis 15 Minuten im Sieden zu erhalten. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, bei höherem Schwefelgehalt 24 Stunden, bei niedrigerem zweimal 24 Stunden, wobei während des ersten Tages wiederholt umgerührt wird.

Die Lösung wird durch ein einfaches 7 cm-Filter gegossen, der klare Teil einmal, die letzten 50 cc zweimal, und der Niederschlag einmal mit einprozentiger Salzsäure, dreimal mit Wasser, beide von Zimmertemperatur, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

In ähnlicher Weise verfährt man bei Ausführung des blinden Versuchs. Man verdampft 40 cc Salpetersäure und 40 cc Salzsäure mit 0,5 g Kaliumchlorat, nimmt mit 10 cc Salzsäure auf und dampft wieder zur Trockne. Hierauf löst man in 5 cc Salzsäure, verdünnt, filtriert und fällt in einer Verdünnung von 100 cc mit 5 cc der Chlorbaryumlösung.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Über eine neue Methode zur Unterscheidung der primären sekundären und tertiären Alkohole berichten Paul Sabatier und J. B. Senderins¹⁾.

Nach ihren Beobachtungen werden die Alkohole durch reduziertes Kupfer bei einer Temperatur von etwa 300° gespalten, und zwar die primären in Aldehyd und Wasserstoff, die sekundären in Keton und Wasserstoff, und die tertiären in Äthylenkohlenwasserstoff und Wasser. Dieses verschiedene Verhalten eignet sich zur Charakterisierung der Alkohole.

¹⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **33**, 263.