fähigkeit Ammoniumchlorid zusetzt und bei Zimmertemperatur mit geringer Stromdichte arbeitet (anfangs 0,35 Amp. bei 1,1 Volt, später 1,3--1,4 Volt).

Nach 25—30 Minuten fügt man 3 g Oxalsäure zu, macht den Elektrolyten mit Salzsäure schwach sauer gegen Lackmus und elektrolysiert bei unveränderter Spannung noch 20 Minuten weiter. Hierdurch erzielt man Abscheidung auch der letzten, zuerst nicht mit abgeschiedenen Silberreste.

Auf eine eingehende Untersuchung über die anodischen Potentiale des Silbers von John H. Reedy¹⁾ weisen wir in diesem Zusammenhang nur kurz hin. Der Verfasser hat gefunden, dass bei einem Anodenpotential von 521 Volt Auflösung des Silbers eintritt und dass, da zur völligen Abscheidung des Chlors annähernd dasselbe Potential nötig ist, quantitative Chlorabscheidung ohne Auflösung von Silber unmöglich ist. Das würde mit den experimentellen Befunden von Peters²⁾ übereinstimmen.

(Fortsetzung folgt in einem der nächsten Hefte.)

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner und A. Oswald.

1. Elementaranalyse.

Über eine quantitative Bestimmung von organisch gebundenem Halogen berichten M. Busch und Hans Stöve³⁾. Die Methode beruht auf der Beobachtung, dass organisch gebundenes Halogen durch katalytische Reduktion mittels kolloiden Palladiums auffallend leicht herausgenommen wird.

Als geeignetsten Katalysator fanden die Verfasser palladiertes Kalziumkarbonat. Zur Darstellung dieses Reagenses werden 50 g frisch gefälltes und in Wasser suspendiertes Kalziumkarbonat mit 1 g Palladiumchlorür so lange gelinde erwärmt, bis alles Palladium als Hydroxyd auf dem Karbonat niedergeschlagen ist. Der Niederschlag wird mit Wasser mehrmals dekantiert, an der Nutsche chlorfrei gewaschen, dann getrocknet und in einer gut schliessenden Pulverflasche aufbewahrt. Die Reduktion des Hydroxyds zu metallischem Palladium erfolgt jedesmal beim Gebrauch. Als Reduktionsgefäß benutzen die Verfasser eine mit Glasstopfen versehene Schüttelente⁴⁾ von ca. 200 ccm Inhalt, welche so in eine Schaukel-Schüttelmaschine (vergl. Fig. 18) eingespannt werden kann, dass die Bewegung in der Längsrichtung der Flasche erfolgt.

¹⁾ Americ. Journ. Science, Silliman [4] 40, 400 (1915); durch Chem.Zentrbl. 86, II, 1262 (1915). — ²⁾ Vergl. später Elektrolyse des Natriumchlorids. — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 49, 1063 (1916). — ⁴⁾ Zu beziehen vom Universitäts-Glasbläser Hildenbrand, Erlangen.

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).