alkoholischen Tetranitromethanolösung fügt. Die Salze, welche die Zusammensetzung

$[\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{NH}]_2\text{Ni} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respektive $[\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{NH}]_2\text{Cu} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ haben, kristallisieren gut aus heissem Alkohol oder Azeton, zersetzen sich aber ziemlich schnell mit kochendem Wasser. Das Silbersalz, $[\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{NHAg}]_3\text{NH}_3$, bildet sich in entsprechender Weise aus Ammoniumsilbernitrat.

Beim Lösen von Tetranitromethan in alkoholischem Ammoniak bildet sich unter Oxydation des Alkohols zum Teil Nitroformamin $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2$.

Alle diese Metallsalze verbrennen unter Explosionserscheinungen und sind gegen Stoss und Reibung empfindlich.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Über Cerdioxyd als Kontaksubstanz bei der analytischen Verbrennung organischer Substanzen hat Julius Bekk¹⁾ Versuche ausgeführt, durch welche festgestellt wurde, dass die Verbrennung brennbarer Gase und Dämpfe durch Cerdioxyd katalytisch beschleunigt wird.

Die Gasgemische, welche durch Verflüchtigen von Naphtalin, Benzol, Anthrazen, Anthrachinon oder Phenanthrenchinon im Sauerstoffstrom erhalten wurden, wurden über auf Rotglut erhitzten, mit Cerdioxyd imprägnierten Asbest geleitet. Die Herstellung des letzteren erfolgte durch Tränken von reinem Asbest mit einer konzentrierten Lösung von Ceronitrat und nachfolgendes Ausglühen; die hellgelbe Farbe des so präparierten Asbests kennzeichnet die Reinheit des Cerdioxyds. Als Verbrennungsprodukte waren nur Wasser und Kohlendioxyd nachweisbar. Zur Auslösung der Kontaktwirkung des Cerdioxyd-Asbests ist ungefähr die Temperatur der dunklen Rotglut erforderlich.

Die quantitative Untersuchung des Verbrennungsprozesses, wobei der Verfasser nach den Vorschriften Dennstedt's arbeitete, bestätigte die Brauchbarkeit des Cerdioxyds als Kontaksubstanz. Ein Verbrennungsrohr von normalen Dimensionen wird in der Mitte mit einer etwa 30 cm langen Schicht von Cerdioxydasbest beschickt, das eine Ende des Rohres mit der Sauerstoffzuleitung, das andere mit den Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure (Chlorkalzium- und Natronkalk-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 46, 2574.

rohr) verbunden. Man verwendet ein Einsatzröhrchen mit ausgezogener Spitze, welches dicht an die Kontaktsubstanz anstossend das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz enthält. Man kann einen gewöhnlichen Verbrennungsofen, in welchem die Kontaktsubstanz auf beginnende Rotglut erhitzt wird, benutzen. Die Vergasung der Substanz selbst lässt sich durch Abschirmen mit Asbestplatten bei einiger Übung sehr exakt durchführen. Die Methode mit Cerdioxyd ist aber auch, wie durch besondere Analysen festgestellt wurde, zur Ausführung mit dem Dennstedt'schen Apparat zur doppelten Sauerstoffzuführung geeignet.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen werden die eventuell gebildeten Stickoxyde durch eine im hinteren Teile des Rohres befindliche auf 300° erwärmte Schicht Bleisuperoxyd absorbiert, wobei sich Bleinitrat bildet. Explosive Substanzen werden, mit ausgeglühtem Seesand gemischt in das Schiffchen gebracht.

Bei der Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen kann man genau nach Dennstedt's Vorschrift arbeiten; man erhält jedoch genauere Resultate, wenn man die mit Silberpulver beschickten Schiffchen durch eine feinmaschige Silberdrahtspirale ersetzt, welche zur Vermeidung des Abstreifens anhängender Partikelchen von Halogensilber mit einem Platindraht umwickelt ist.

Dieses Verfahren der Halogenbestimmung eignet sich auch ganz hervorragend für die Bestimmung von Halogenen ohne Rücksicht auf Kohlenstoff und Wasserstoff und dürfte, da die Schnelligkeit der Verbrennung ziemlich weit getrieben werden kann und keine vorbereitenden Operationen nötig sind, sowohl in Bezug auf Zeitersparnis als auch auf Genauigkeit den sonst üblichen Methoden überlegen sein.

Die erschöpfte Spirale lässt sich durch Reduktion im Wasserstoffstrom regenerieren; etwa okkludierter Wasserstoff verbrennt beim Durchziehen der Spirale durch einen Bunsenbrenner.

Schwefelhaltige Substanzen lassen sich ebenfalls glatt analysieren, bei Absorption des entstehenden Schwefeldioxyds durch Bleisuperoxyd. Ein Versuch gleichzeitig auch Schwefel zu bestimmen durch Extraktion des vorgelegten Bleisuperoxyds, ergab zu niedrige Werte, was darauf zurückzuführen ist, dass Cerdioxyd in der Glühhitze schweflige Säure absorbiert und diese erst bei heftigerem Glühen wieder abgibt. Durch einfaches Ausglühen der Kontaktsubstanz am Gebläse wird diese jedoch wieder gebrauchsfertig.

Im Gegensatz zum Platinkontakt wird Cerdioxyd durch arsenige Säure und Bleisuperoxyd nicht vergiftet. Die einzige wahrnehmbare Veränderung der Kontaksubstanz ist die, dass nach etwa fünfzig Stunden effektiver Glühdauer der ehemals langfaserige Asbest in ein lockeres, leichtes Pulver zerfällt, ohne jedoch seine Brauchbarkeit einzubüssen, so dass also auch hier eine Erneuerung nicht unbedingt erforderlich ist.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei der Bestimmung von Hydroxylgruppen mittels Alkylmagnesiumhalogeniden, welche Zerewitinoff¹⁾ bei dem von Hibbert und Sudborough²⁾ ausgearbeiteten Verfahren vorgeschlagen hat, hat Arthur P. Tauberg³⁾ nachgeprüft. Auf Grund seiner mit aller Vorsicht ausgeführten Versuche mit Pyridin von verschiedener Herkunft, welches vorher nochmals destilliert und über Baryumoxyd getrocknet wurde, gelangt er zu dem Schluss, dass Pyridin für diese Methode kein geeignetes Lösungsmittel ist und die mit ihm erhaltenen Resultate jedenfalls mit Vorsicht aufzunehmen sind. Die von Oddo⁴⁾ erhaltenen richtigen Werte sind wohl darauf zurückzuführen, dass von ihm Magnesiumäthyljodid angewandt wurde.

Bemerkungen zur „Notiz zur Methoxylbestimmung“ von R. J. Manning und M. Nierenstein⁵⁾ veröffentlicht Guido Goldschmiedt.⁶⁾ Letzterer widerspricht den Angaben der beiden genannten Autoren, wonach Essigsäureanhydrid und Jodwasserstoffsäure bei längerem Kochen wägbare Jodsilbermengen liefern sollen. Auf Grund reicher Erfahrungen auf diesem Gebiete sowie durch wiederholt ausgeführte Versuche stellt der Verfasser fest, dass reines Essigsäureanhydrid mit Zeisel'schem Jodwasserstoff in einem Methoxylbestimmungsapparate, der die Bürgschaft bietet, dass weder Spuren von Jod, noch solche von Jodwasserstoff in die Silberlösung gelangen, ohne irgend welche Gefahr für das Resultat der Bestimmung stundenlang gekocht werden

1) Vergl. diese Zeitschrift **47**, 177 (1908).

2) Ebenda **45**, 787 (1906).

3) The Journal of the American chemical Society **36**, 335. — Vergl. hierzu auch Harold Hibbert, diese Zeitschrift **52**, 236 (1913).

4) Vergl. diese Zeitschrift **52**, 699 (1913).

5) Vergl. diese Zeitschrift **53**, 521 (1914).

6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **47**, 389.