

5—10 g des Oeles werden in einer Schale abgewogen und mit 2 % ihres Gewichtes Manganresinat auf dem Wasserbade unter Umrühren erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Mittlerweile tarirt man eine flache Porzellanschale, in der sich 1 g gefällte Kieselsäure und ein Rührstäbchen befinden, und tropft dann 1,02 g der erkalteten Oel-Resinat-Mischung (entsprechend 1 g Oel) zu. Man mischt gut, breitet die Masse auf dem Boden der Schale aus und überlässt sie, bei trocknenden Oelen bei einer Temperatur von 17—25° C., bei anderen Oelen bei 20—30° C. sich selbst. Nach 6, 12, 24 Stunden und dann alle weiteren 24 Stunden wiegt man, bis das Gewichtmaximum erreicht ist, und rührt nach jeder Wägung gut um. Der Verfasser fand nach diesem Verfahren bei trocknenden Oelen (Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl) Gewichtszunahmen von 14—17 %, bei halbtrocknenden Oelen (Baumwollsaatöl, Sesamöl) eine solche von 6—9 %. Auch nicht trocknende Oele (Erdnussöl, Colzaöl, Olivenöl) zeigten Gewichtszunahmen von circa 6 %.

**Schwefelbestimmung im Petroleum.** H. Langbein<sup>1)</sup> hatte früher gefunden, dass bei der Verbrennung des Saccharins in der calorimetrischen Bombe der Schwefelgehalt desselben quantitativ zu Schwefelsäure oxydirt wird. G. Filiti<sup>2)</sup> verallgemeinert diese Wahrnehmung und benutzt sie zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen, insbesondere im Petroleum. Nach erfolgter Verbrennung in der Bombe, ermittelt er die gebildete Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum. Vor der Methode von Carius soll dieses neue Verfahren den Vorzug besitzen, die Anwendung wesentlich grösserer Substanzmengen zu gestatten. Ferner erspart man die Verjagung der Salpetersäure vor der Chlorbaryumfällung.

**Ueber Wasseruntersuchungen** ist für Elsass-Lothringen ein Ministerialerlass<sup>3)</sup> ergangen. Aus demselben sei hervorgehoben, dass folgende Bestimmungen bei jeder Wasserprobe vorgenommen werden sollen:

Ammoniak: colorimetrisch mit Nessler's Reagens.

Salpetrige Säure: colorimetrisch mit  $\alpha$ -Naphthylamin-Sulfanilsäurelösung.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 491.

2) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. sér.) 21, 338.

3) Veröffentl. d. k. Gesundheitsamtes 19, 136; durch Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 2, 85.

Salpetersäure: volumetrisch mit Indigo (nur bei Gegenwart erheblicherer Mengen).

Chlor: volumetrisch nach Mohr.

Organische Substanz: nach Kubel.

Härte: nach Clark.

Wegen alles Näheren muss auf das Original verwiesen werden.

Die Bestimmung der reducirenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat nimmt A. Zega<sup>1)</sup> so vor, dass er 50 cc des zu untersuchenden Wassers in einem circa 100 cc fassenden Kölbchen mit 5 cc der üblichen  $\frac{1}{100}$ -normalen Chamaeleonlösung und 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen Säure : 2 Volumen Wasser) versetzt und das Kölbchen 20 Minuten auf ein kochendes Wasserbad stellt. Dann wird wie gewöhnlich mit Oxalsäure und Chamaeleon zu Ende titirt. Bei Anwesenheit nichtflüchtiger organischer Substanzen erhält man nach diesem Verfahren die gleichen Werthe, wie bei genauer Befolgung des von Kubel<sup>2)</sup> angegebenen. Sind jedoch flüchtige organische Substanzen zugegen, so erhält man bei dieser Arbeitsweise höhere Resultate.

W. Skupewski<sup>3)</sup> fand, dass man die höchsten Werthe erhält, wenn man erst in alkalischer und dann hinterher in saurer Lösung oxydirt. Er empfiehlt daher folgenden Gang: 100 cc Wasser werden mit 2 cc Natronlauge (2:1) und überschüssiger Permanganatlösung (40—50 cc einer Lösung von 0,33 g im Liter) 20 Minuten gekocht. Dann fügt man 6 cc Schwefelsäure (1:3) hinzu und kocht abermals 15—20 Minuten. Der auf 50—60° abgekühlten Flüssigkeit wird  $\frac{1}{50}$  normale Oxalsäurelösung bis zur völligen Entfärbung zugesetzt, worauf man den Ueberschuss mit Permanganat zurücktitirt. Dann fügt man von neuem überschüssiges Permanganat hinzu, kocht abermals 15—20 Minuten, entfärbt durch überschüssige Oxalsäure und titirt in beschriebener Weise zurück. Wenn von diesem nachträglich hinzugefügten Permanganat alles wiedergefunden wird, so ist der Versuch beendet; wenn nicht, so war die Oxydation unvollständig und die Bestimmung muss wiederholt werden.

---

1) Chemiker-Zeitung 18, 2.

2) Vergl. G. Walter u. A. Gärtner. Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. 4. Aufl., S. 255.

3) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland 35, 5.

Nach H. Salzmann<sup>1)</sup> soll Wasser, das man auf salpetrige Säure mit Hilfe von Jodzinkstärkekleister und Schwefelsäure prüfen will, klar und nicht wärmer als 15° C. sein. Eine Einwirkung des directen Sonnenlichtes soll vermieden werden. Gegenwart von Eisen ist unschädlich. Tritt binnen einer halben Stunde Bläuung ein, so ist diese auf Gegenwart salpetriger Säure zurückzuführen, vorausgesetzt dass das Wasser nicht Wasserstoffsperoxyd, Ozon, freies Chlor oder freie schweflige Säure enthält. Die Abwesenheit dieser Verbindungen darf gewöhnlich vorausgesetzt werden.

A. Bömer<sup>2)</sup> erhielt mit einer Wasserprobe eine intensive Blaufärbung auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure. Die Reaction rührte aber nicht von salpetriger Säure her, denn sie konnte nicht mehr erhalten werden, wenn man das Wasser zuvor filtrirte. Sie war vielmehr veranlasst durch kleine schwarze Flöckchen von Manganoxyd, beziehungsweise -superoxyd, die sich unter den suspendirten Theilen des Wassers befanden.

Eine colorimetrische Schätzung der Nitate im Wasser nimmt G. Harrow<sup>3)</sup> vor, indem er sowohl die Wasserprobe als auch entsprechende Mengen verdünnter Salpeterlösung von bekanntem Gehalt mit Griesschem Reagens (1 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 1 g Sulfanilsäure und 25 cc concentrirter Salzsäure mit Wasser auf 500 cc verdünnt) versetzt und durch zugefügten Zinstaub die Nitate zu Nitriten reducirt.

V. Vedrödi<sup>4)</sup> fand, dass beim Abteufen eines artesischen Brunnens bei Debreczin bis zu 840 m Tiefe die emporgebrachten Bohrproben von meist thonigen Schichten sämmtlich Ammoniak, grösstentheils Salpetersäure und zum kleinen Theil auch salpetrige Säure enthielten, wie sich aus den Reactionen von deren wässrigen Auszügen ergab. Die Bohrung war ohne Anwendung des Spülsystems vorgenommen worden, so dass die Bohrproben trocken in die Höhe gebracht wurden. Hiernach wäre anzunehmen, dass die genannten Verbindungen ursprüngliche Bestandtheile geologischer Schichten sein können und ihr Auftreten im Wasser nicht immer zu dem Schluss auf eine Verunreinigung mit faulenden organischen Materien berechtigt.

1) Pharm. Centralhalle **36**, 185.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **1**, 401.

3) Journ. of the soc. of chem. industry **10**, 727.

4) Chemiker-Zeitung **18**, 585.

Auch F. Parmentier<sup>1)</sup> fand in einigen Mineralwassern der Umgegend von Clermont, die organische Substanzen in quantitativ bestimmbarer Menge nicht enthielten, Ammoniak, zum Theil in nicht unbeträchtlichen Mengen, auf.

Colorimetrische Eisenbestimmungen im Trinkwasser mittelst Rhodankaliums führt A. Zega<sup>2)</sup> in der Weise aus, dass er nach Ueberführung des Eisens in Oxydsalz 100 cc Wasser mit 1 cc Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,35—1,40 schüttelt und in einem Cylinder mit 5 cc circa 5 procentiger Rhodankaliumlösung versetzt. In einem anderen Cylinder lässt man zu 100 cc destillirtem Wasser und den gleichen Reagentien so lange von einer Ferrisalzlösung, die im Cubikcentimeter 0,01 mg Eisen enthält, aus einer Bürette hinzulaufen, bis Farbgleichheit vorhanden ist. Die Reaction ist mit Salpetersäure empfindlicher als mit Salzsäure. Das Verfahren lässt noch 0,01 mg Eisen in 100 cc Wasser erkennen, die Farbtöne von 0,01 bis 0,1 mg sind scharf zu unterscheiden. Bei höherem Eisengehalt ist natürlich entsprechend zu verdünnen.

Zur Bestimmung des Kalkes im Wasser empfiehlt A. Jolles<sup>3)</sup> sich des volumetrischen Verfahrens von Hempel zu bedienen, nämlich den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag von oxalsaurem Kalk in schwefelsäurehaltigem Wasser zu suspendiren und mit Chamaeleon zu titiren. Beleganalysen stimmen gut.

A. R. Leeds<sup>4)</sup> erkennt der Härtebestimmung nach Clark nur eine sehr beschränkte Brauchbarkeit für die Beurtheilung des Wassers für technische Zwecke zu.

Bei der maassanalytischen Chlorbestimmung nach dem Verfahren von Mohr findet man etwas zu hohe Werthe, weil es eines kleinen Ueberschusses der Titerflüssigkeit bedarf, um nach Fällung aller Chloride die Endreaction mit dem Kaliumchromat hervorzubringen. A. Hazen<sup>5)</sup> fand, dass die Grösse der hierfür anzubringenden Correctur ausschliesslich von dem Gesamtvolumen der Flüssigkeit nach beendigter Titration abhängig ist, sofern man nur immer bei Gegenwart der gleichen Menge Kaliumchromat arbeitet. Der Verfasser wendet immer 0,06 g

1) Comptes rendus **121**, 644.

2) Chemiker-Zeitung **17**, 1564.

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 234

4) The Journal of the American chemical Society **13**, 114.

5) American chemical Journal **11**, 409.

Kaliumchromat an und benutzt eine Silberlösung, von der 1 cc 0,0005 g Chlor entspricht. Dann ergeben sich folgende Correcturen.

Gesamtvolumen	Ueberschüssig zugesetzte Silberlösung
4 cc . . . . .	0,03 cc
10 < . . . . .	0,05 <
20 < . . . . .	0,07 <
30 < . . . . .	0,10 <
40 < . . . . .	0,14 <
50 < . . . . .	0,17 <
100 < . . . . .	0,35 <

Bei Anbringung dieser Correctur kann man bei Wassern, deren Chlorgehalt 0,1 g im Liter nicht übersteigt, denselben mit einer Genauigkeit bis auf 0,0005 g im Liter bestimmen, wenn man 50 cc Wasser zur Titration nimmt. Sehr chlorarme Wasser concentrirt man am besten erst durch Eindampfen unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat.

Nach T. Fairley<sup>1)</sup> findet man bei Wasser, das lösliche Alkalisilicate enthält, nach dem Verfahren von Mohr etwas zu hohe Werthe für den Chlorgehalt.

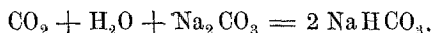
Ueber die Gesichtspuncte, die für die Wasseranalyse maassgebend sein sollten, insbesondere über die Kohlensäurebestimmung im Wasser verbreitet sich C. A. Seyler<sup>2)</sup>. Er benutzt zu seinen diesbezüglichen Untersuchungen das verschiedene Verhalten der gesättigten und der sauren Carbonate der Alkalien und, wie er zeigt, alkalischen Erden gegen Phenolphthaleïn. Erstere reagiren alkalisch, letztere neutral, freie Kohlensäure aber sauer gegen diesen Indicator. Reagirt ein Wasser also neutral oder sauer gegen Phenolphthaleïn, so kann es einfach gesättigte Carbonate nicht enthalten; sondern die vorhandene Kohlensäure reicht aus, alle in Bicarbonate überzuführen, und die Mengen der gebundenen und halbgebundenen Kohlensäure sind einander gleich. Daneben kann noch freie Kohlensäure vorhanden sein. Zeigt ein Wasser alkalische Reaction gegen Phenolphthaleïn, so kann es freie Kohlensäure nicht enthalten, und auch die halbgebundene Kohlensäure genügt nicht

<sup>1)</sup> The Analyst 18, 222.

<sup>2)</sup> Chem. News 70, 82, 104, 112, 140.

zur Ueberführung sämmtlicher Monocarbonate in Bicarbonate, die Menge der gebundenen Kohlensäure ist also grösser als die der halbgebundenen.

Bei Wasser, das gegen Phenolphthalein sauer reagirt, titirt man zunächst unter Anwendung dieses Indicators kalt mit  $\frac{1}{20}$  Normal-Sodalösung und findet so ausschliesslich die freie Säure entsprechend der Formel



Dann fügt man Methylorange hinzu und titirt mit  $\frac{1}{20}$  Normal-Salzsäure aus. Der gemessene Säureverbrauch entspricht dem gesammten jetzt vorhandenen Bicarbonat; da ein Theil desselben erst bei der vorhergehenden Titration entstanden war, so muss die Anzahl der bei dieser verbrauchten Cubikcentimeter Sodalösung abgezogen werden. Die Differenz ist ein Maass für die Menge der Basen, die als Bicarbonate vorhanden sind; man kann hieraus die einander gleichen Mengen an gebundener und halbgebundener Kohlensäure berechnen.

Färbt das Wasser Phenolphthalein violett, so titirt man zunächst kalt mit  $\frac{1}{20}$  Normal-Säure und findet so die Menge der in Form von Monocarbonaten vorhandenen Kohlensäure. Zugleich sind diese Monocarbonate in Bicarbonate übergeführt worden und, wenn man nunmehr mit Methylorange als Indicator zu Ende titirt, so ergibt diese Titration die Gesammtmenge der im Wasser vorhandenen Kohlensäure. Die nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen stimmen zum Theil schlecht mit den Resultaten überein, die Verfasser nach Pettenkofer's Verfahren erhielt. Er erklärt daher das letztere für ungenau.

Das Aequivalent sämmtlicher an Kohlensäure gebundener Basen, sei es in Form von Mono- oder Bicarbonaten, bestimmt der Verfasser durch Titration mit  $\frac{1}{20}$  Normal-Salzsäure in der Kälte unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Bei geringen Mengen wendet er statt dessen lieber Lackmoid an, das ebenfalls ziemlich unempfindlich gegen Kohlensäure ist und den Farbenübergang besser erkennen lässt. Für die Bestimmung von Spuren fand der Verfasser das Verfahren von F. Mylius und F. Foerster<sup>1)</sup> geeignet, das heisst die Titration mit  $\frac{1}{1000}$ -Normal-Säure, Jodeosin und Aether, wobei beim Umschlag der Indicator in die Aetherschicht übergeht. Auch Lackmoid kann nach seinen Mittheilungen in gleicher Weise angewendet werden.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 24, 1482.

Die Abhandlung enthält noch eine Reihe von Einzelheiten über den Kohlensäuregehalt von Oberflächenwasser, Grundwasser und Canalwasser, auf die hier nur verwiesen werden kann. Die am Schluss gegebenen Andeutungen über die lösende Wirkung des freien Kohlensäure enthaltenden Wassers auf bleierne Leitungsröhren bietet insbesondere gegenüber den früheren Arbeiten von C. Heyer<sup>1)</sup> nichts Neues.

A. R. Leeds<sup>2)</sup> bestimmt gleichfalls die freie Kohlensäure, indem er dem Wasser Phenolphthalein zusetzt und dann mit  $\frac{1}{10}$  normaler Natriumcarbonatlösung titrirt. Sobald alle freie Kohlensäure als Bicarbonat gebunden ist, tritt Rothfärbung ein. Von weichen Wassern verwendet man 500 cc, von harten 100 cc. Auf je 100 cc Wasser setzt man 10 Tropfen einer starken Phenolphthaleinlösung zu.

Einen Apparat zum Sammeln der in Wasser gelösten Gase hat G. J. W. Bremer<sup>3)</sup> beschrieben. Er bedient sich dabei einer einfachen Quecksilberluftpumpe. Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich auf das Original verweisen. Derselbe Verfasser beschreibt an gleicher Stelle auch eine Vorrichtung zur Entnahme von Wasserproben aus bestimmten Tiefen, deren Princip von dem des von R. Fresenius<sup>4)</sup> beschriebenen Apparates nicht abweicht. Nur sind an Stelle der Hähne Stopfen angebracht, die aus Kautschukschlauch und Glasstab bestehen und mit einer Schnur abgezogen werden können.

---

### 3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

**K. Spiro.**

**Die Diazobenzolreaction des Harns.** Seitdem P. Ehrlich<sup>5)</sup> im Jahre 1883 die sogenannte Diazobenzolreaction des Harnes festgestellt hat, ist dieselbe nach anfänglicher lebhafter Kritik<sup>6)</sup> immer mehr berücksichtigt und namentlich in jüngster Zeit als von grosser

---

1) Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Dessau 1888.

2) The Journal of the American chemical Society **13**, 98.

3) Rec. trav. chim. **11**, 278; durch Journ. chem. Soc. **64**, II, 432.

4) Quant. Analyse. 6. Aufl., Bd. 2, S. 189.

5) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 301.

6) Ebenda **22**, 466; **24**, 152, 205.