

Die Dauer der Erhitzung braucht bei keinem Versuche grösser als $1\frac{1}{2}$ Stunde zu sein, wenn man davon die erste halbe Stunde auf Erreichung der Temperatur rechnet. — Ist die Oxydation beendet, so lässt man die Spitze des erkalteten Rohrs aufblasen, schneidet das oberste Ende ab und setzt der grünblauen Flüssigkeit im Versuchsrohr langsam kaltes Wasser zu, wobei sich reichlich Stickoxydgas entwickelt.

Die weitere Ausführung der Bestimmung der erhaltenen Oxydationsproducte ist durch das Wesen der Methode überaus einfach und leicht gemacht. Bei Bestimmung des Schwefels ist durch Anwendung eines so geringen Ueberschusses von NH_4OH die Verunreinigung des schwefelsauren Baryums durch salpetersaures sehr gering und leicht zu entfernen. Bei Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod setzt Carius wie früher gleich salpetersaures Silber zu. Das Jodsilber schmilzt mit dem überschüssigen salpetersauren Silber in dem erhitzten Rohr zu einer gelben Verbindung, die beim Erkalten zur undurchsichtigen gelben Masse erstarrt; es muss zur völligen Trennung des salpetersauren Silbers 1 — 2 Stunden unter der verdünnten Flüssigkeit erhitzt werden, ist dann aber völlig rein. Jodsaures Silber scheint hier wegen der geringen Menge NH_4OH und grossen Menge salpetriger Säure nie zu entstehen, während es sich nach der früheren Form der Methode öfter bildete.

Carius ersucht schliesslich diejenigen Chemiker, welche Verbindungen auffanden, die nach der früheren Form seiner Methode nicht direct oxydirt wurden, ihm reine Präparate (1 Grm.) überlassen zu wollen, da derselbe diese Untersuchungen nicht abschliessen will, ehe nachgewiesen wurde, dass deren Analyse in derselben einfachen Weise geschehen kann, oder die möglicherweise noch nöthige Abänderung gefunden ist.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Bestimmung des Eisessigs. Da die Titrirung einer abgewogenen Menge Eisessig durch Normalnatronlauge, wegen des nicht scharf zu beobachtenden Uebergangs der Lackmusfarbe von Roth in Blau nur auf einen geringen Grad von Genauigkeit Anspruch hat, so benutzt Fr. Rüdorff*) zur Prüfung des Eisessigs die Bestimmung der Erstarrungstemperatur. Da der im Handel vorkommende Eisessig durchweg Wasser enthält, so handelte es sich zunächst um die Darstellung eines

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 390.

absolut wasserfreien Präparats. Zu diesem Zwecke wurde käuflicher Essig, dessen Erstarrungstemperatur bei verschiedenen Proben zwischen -7° und $+14^{\circ}$ lag, zum Erstarren gebracht und so lange an einem kühlen Orte stehen gelassen, bis etwa $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit fest geworden war. Durch Umkehren des geöffneten Gefässes tropfte der flüssige Theil ab. Der fest gewordene wurde wieder geschmolzen, abgekühlt, zum theilweisen Erstarren gebracht, das Flüssiggebliebene entfernt und mit dieser Operation solange fortgefahren, bis die Erstarrungstemperatur eine constante war. Diese steigt nach dem jedesmaligen Abtropfen; bei einer Probe von etwa 2 Pfund wurden folgende Zahlen erhalten:

12,5 — 15,1 — 16,1 — 16,4 — 16,65 — 16,7 — 16,7 — 16,7 — $16,7^{\circ}$ C.

Hiernach ist es am zweckmässigsten, wenn man die Flüssigkeit, in welcher sich etwas feste Essigsäure abgeschieden hat, während einer Nacht in einem Raume ruhig stehen lässt, dessen Temperatur wenige Grade unter dem Erstarrungspunkt der Flüssigkeit liegt. Die Säure scheidet sich dann in blättrigen Massen aus, von welchen das Flüssige leichter als aus einer compacten Masse abfließt. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Säure liegt also bei $16,7^{\circ}$ C. und der Siedepunkt derselben war bei normalem Luftdruck $117,8^{\circ}$ C. Dieselbe lässt sich bei langsamem Abkühlen bis auf die Temperatur von $10-8^{\circ}$ bringen, ohne selbst beim Schütteln zu erstarren. Dieses erfolgt aber sofort, wenn man in die unter $16,7^{\circ}$ abgekühlte Flüssigkeit ein Körnchen der festen Säure wirft, wobei die Temperatur dann auf $16,7^{\circ}$ steigt. Bringt man die erstarrte Säure durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von etwa 25° zum langsamen Schmelzen, so zeigt das eingesenkte Thermometer so lange die Temperatur von $16,7^{\circ}$, als noch eine beträchtliche Menge fester Substanz vorhanden ist, so dass also Schmelz- und Erstarrungspunkt bei ein und derselben Temperatur liegen.

Von der so erhaltenen Essigsäure wurden 100 Gewichtstheile mit einer bestimmten Menge Wasser vermischt und der Erstarrungspunkt dieser Mischungen ermittelt. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Gemische zweier Flüssigkeiten nicht als solche erstarren, sondern dass nur der eine Bestandtheil, hier die Essigsäure, fest wird, während das Wasser flüssig bleibt. Da aber durch das Festwerden einer grossen Menge Essigsäure das Verhältniss zwischen Wasser und Säure sich ändern würde, so ist bei der Bestimmung des Erstarrungspunkts dafür zu sorgen, dass sich nur wenig Essigsäure ausscheidet. Dieses geschieht am sichersten dadurch, dass man die Flüssigkeit etwa 1° unter

die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur abkühlt und durch Einwerfen eines Körnchens fester Säure und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer die Ausscheidung der Essigsäure bewirkt. Die Temperatur steigt hierbei bis zum Erstarrungspunkt der Mischung. Bei Wiederholung mehrerer Versuche mit derselben Mischung differiren die Zahlen höchstens um $0,1^0$. Die von dem Verf. erhaltenen Resultate gibt folgende Tabelle:

100 G. Th. Essigsäure sind vermischt mit:	100 G. Th. Mischung enthalten:	Erstarrungs- temperatur:
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7 ⁰ C.
0,5 «	0,497 «	15,65 ⁰ «
1,0 «	0,990 «	14,8 ⁰ «
1,5 «	1,477 «	14,0 ⁰ «
2,0 «	1,961 «	13,25 ⁰ «
3,0 «	2,912 «	11,95 ⁰ «
4,0 «	3,846 «	10,5 ⁰ «
5,0 «	4,761 «	9,4 ⁰ «
6,0 «	5,660 «	8,2 ⁰ «
7,0 «	6,542 «	7,1 ⁰ «
8,0 «	7,407 «	6,25 ⁰ «
9,0 «	8,257 «	5,3 ⁰ «
10,0 «	9,090 «	4,3 ⁰ «
11,0 «	9,910 «	3,6 ⁰ «
12,0 «	10,774 «	2,7 ⁰ «
15,0 «	13,043 «	— 0,2 ⁰ «
18,0 «	15,324 «	2,6 ⁰ «
21,0 «	17,355 «	5,1 ⁰ «
24,0 «	19,354 «	7,4 ⁰ «

Es ergibt sich hieraus, dass man namentlich in dem hoch concentrirten Eisessig das Wasser mit voller Sicherheit bis auf $\frac{1}{10}$ Proc. bestimmen kann.

Wie Wasser wirken noch einige andere Substanzen erniedrigend auf den Erstarrungspunkt der Säure ein, so z. B. Schwefelsäure, Alkohol und einige Salze, welche sich in der Säure auflösen. So wird aus einem Gemenge von 100 Th. Essigsäure und 0,5 Th. Schwefelsäure die Essigsäure bei 16,4⁰, von 100 Th. Essigsäure und 1,8 Alkohol bei 15,25⁰ fest. Die Wirkung des Wassers kann indessen durch einen Zusatz von Schwefelsäure zum Theil wieder aufgehoben werden. Setzt man z. B.

zu 100 Th. Essigsäure 10 Th. Wasser, so scheidet sich bei 4,3⁰ Essigsäure aus, fügt man hierzu 2 Th. Schwefelsäure, so findet das Erstarren bei 5,8⁰ und aus einer Mischung von 100 Th. Essigsäure, 10 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure bei 10,7⁰ statt.

Kleine Mengen fester Säure verschafft man sich sehr leicht, wenn man einige Tropfen der flüssigen in ein Reagensglas bringt und mit demselben eine Mischung von kaltem Wasser mit Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium umrührt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agriculture und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Zur Analyse der Milch. R. Pribram hat an seinem früher*) bereits veröffentlichten Verfahren für die Milchanalyse einige Abänderungen angebracht,**) welche namentlich den Zweck haben, das sehr lästige und zeitraubende Auswaschen des durch eine der Milch hinzugefügte grössere Menge Kochsalz coagulirten Caseins entbehrlich zu machen, eine Operation, welche überdiess die Genauigkeit der Analysen beeinträchtigt, da, wie der Verf. sich neuerdings überzeugt hat, das Casein in Wasser, selbst in kochendem, nicht vollkommen unlöslich ist. Auch das Verfahren bei der Extraction des Fettes mittels Aethers hat der Verf. wesentlich verbessert.

Er operirt in folgender Weise:

50 Grm. Milch werden in einem tarirten Becherglase mit 15 Grm. gereinigten und gepulverten Kochsalzes versetzt, die Mischung mit einem ebenfalls tarirten Glasstabe umgerührt und zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten stellt man das Glas auf die Wage, fügt seinem In-

*) Diese Zeitschr. Bd. 6, p. 250.

**) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. 19, p. 365.