

Analytische Chemie.

Jodcyan und unterschwefligsaures Natron, von C. Meineke (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* II, 157—164). Natriumthiosulfat wirkt auf saure Lösung von Jodcyan ein unter Bildung von tetrathionsaurem Natron nach der Gleichung $2\text{JCN} + 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaCl} + 2\text{NaJ} + 2\text{HCN}$. Bei der Einwirkung auf neutrale Lösung von Jodcyan wird viel Sulfat gebildet; 3 Mol. Jodcyan treten hierbei mit 5 Mol. Thiosulfat in Wechselwirkung und bilden 1 Mol. Sulfat neben tetrathionsaurem Salz. Die Bildung der Schwefelsäure wird einer Nebenreaction zugeschrieben, infolge deren das Tetrathionat durch Alkalicyanid in Sulfat und Thiosulfat gespalten wird. Die Reaction ist nicht völlig aufgeklärt.

Mylius.

Die qualitative Prüfung des Jodes auf Cyan, von C. Meineke (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* II, 165—167). Cyan wird im Jod erkannt, indem man dasselbe mit schwefeliger Säure reducirt und mit Hilfe von Eisensalz und Alkali auf Berlinerblau verarbeitet; nach dem Verfasser können so 1.6 mg Jodcyan in 20 g Wasser erkannt werden; derselbe schlägt angesichts dieser bekannten und zuverlässigen Reaction zwei neue indirecte vor, bei denen das Cyan (nach Hinzufügen von Natriumthiosulfat) einerseits an der Bildung von Jodstärke, andererseits an einem Niederschlage mit Chlorbaryumlösung erkannt werden soll. (Vergl. das vorangehende Referat.)

Mylius.

Quantitative Bestimmung des Cyans im Jod, von C. Meineke (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* II, 168—174). Es wird der Versuch gemacht, die in den voranstehenden Referaten erwähnten Beobachtungen zu quantitativen Bestimmungen von Cyan neben Jod zu verwerthen; die angeführten Methoden können aber wegen ihrer unsicheren Grundlage nach Ansicht des Referenten für die Praxis nicht empfohlen werden.

Mylius.

Ueber die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode, von Hugo Neubauer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 45—50). Aus der Mittheilung, welche sich mit der Aufsuchung von Fehlerquellen bei der Bestimmung der Phosphorsäure beschäftigt, ist zu entnehmen, dass sich aus dem bekannten Magnesiumniederschlage beim Glühen Phosphorsäure verflüchtigen kann. Dies geschieht namentlich, wenn der Phosphatniederschlag aus einer freies Ammoniak enthaltenden Lösung gefällt wurde. Dabei ist es wahrscheinlich, dass sich dem Ammoniummagnesiumphosphat (MgNH_4PO_4) Monomagnesiumammoniumphosphat $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)_2$ beimischt. Diese Verbindung zer-

fällt beim Glühen zunächst in Magnesiummetaphosphat, Ammoniak und Wasser, und das Metaphosphat geht bei erhöhter Gluth allmählich in Pyrophosphat über unter Verlust von Phosphorsäureanhydrid.

Mylius.

Beiträge zur Kenntniss der Palladiumverbindungen, von Michael Frenkel (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* I, 217—239). Es wird gefunden, dass man nicht nöthig hat, zur Fällung des Palladiums als Cyanür Quecksilbercyanid zu verwenden; die Fällung gelingt auch vollständig, wenn man die Palladiumchlorürlösung mit Cyankalium versetzt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange kocht, bis alle Blausäure ausgetrieben ist. Auf keine Weise gelang es, der hypothetischen Palladiumcyanwasserstoffsäure habhaft zu werden, welche dem Kalium-palladiumcyanür entspricht. — Werden Palladiumchlorürlösungen mit Silbernitrat versetzt, so ist einerseits der Niederschlag palladiumhaltig, andererseits ist die Fällung des Chlors nicht vollständig; zu Chlorbestimmungen empfiehlt es sich daher, das Palladium durch Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge als Metall zu fällen, worauf alles Chlor durch Silbernitrat niedergeschlagen werden kann. — Durch Einwirkung von Kaliumchromat auf eine Lösung von Palladiumchlorür erhält man Oxychlorür; der vom Verfasser untersuchte braunrothe Niederschlag entsprach der Zusammensetzung $15 \text{ PdO}, \text{ PdCl}_2, 11 \text{ H}_2\text{O}$; die Reaction kann zur Bestimmung des Palladiums dienen, da die Fällung bei Anwendung überschüssiger Chromatlösung vollständig ist und der abfiltrirte Niederschlag bei dem Glühen reines Metall liefert. Bei Gegenwart von Chlorammonium entsteht durch Einwirkung von neutralem Kaliumchromat Palladosammoniumchlorid, $\text{PdCl}_2, 2 \text{ NH}_3$. Diese Bildung wird dadurch erklärt, dass zunächst freies Ammoniak entsteht, welches weiter auf das Palladiumchlorür einwirkt.

Mylius.

Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden, von Gerhard Krüss u. Hermann Morath (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* I, 399—404). Es wird darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit, colorimetrische Eisenbestimmungen mit Hilfe der Rhodanreaction auszuführen, noch nicht die Durchführbarkeit solcher Bestimmungen auf spectrophotometrischem Wege bedingt. Der Auffassung von Magnanini (*diese Berichte* XXIV, Ref. 388, 611 u. 819) schliessen sich die Verfasser im Ganzen an, glauben aber als Ausdruck der Reaction unter Berücksichtigung der Dissociation die Gleichung $\text{FeCl}_3 + 12 \text{ KCNS} = \text{Fe}(\text{CNS})_3, 9 \text{ KCNS} + 3 \text{ KCl}$ auch ferner gebrauchen zu sollen. (Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 8)

Mylius.

Ueber die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien im Calorimeter, von Walther Hempel (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1892, 389 — 393). Der in der Ueberschrift genannte Gegen-

stand wird eingehend besprochen und durch beigegebene Zeichnungen der nöthigen Apparate leicht verständlich gemacht.

Mylius.

Ueber eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern, von Walther Hempel (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1892, 393—394). Die zusammengepresste, mit Platindrähten versehene Substanz wird in einer grossen geschlossenen Flasche im Sauerstoffgas verbrannt, wobei die Entzündung auf elektrischem Wege geschieht. Die dabei entstandenen Oxyde des Schwefels werden mit bromhaltiger Salzsäure aus der Flasche gespült und als Baryumsulfat gewogen. Die Methode liefert zuverlässige Ergebnisse.

Mylius.

Reinigung der Abwässer mit Ferrisulfat, von A. u. P. Buissine (*Compt. rend.* 115, 661—664). Mit Hilfe des billigen Ferrisulfates (*diese Berichte* XXV, Ref. 714) haben Verfasser die Abwässer von Roubaix und Turcoing gereinigt: seine Wirksamkeit beruht darauf, dass es durch die im Abwasser enthaltenen Alkali- und Erdalkalisalze Eisenoxyd liefert, welches die suspendirten Fett- und Eweiss-, ferner Farb- und Riechstoffe mit niederreisst und die lösliche Sulfide zu Eisensulfid umsetzt. Die so entstandene Fällung setzt sich bald ab; aus ihr lässt sich das Fett mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, der Rest kann als Dünger verworthen werden.

Gabriel.

Untersuchungen über Brod und Biscuit, von Balland (*Compt. rend.* 115, 665—667). Es enthält die Brodkraste 16 bis 25 pCt., die Brodkrume 38—49 pCt., das Armeebiscuit 11—14 pCt. Wasser.

Gabriel.

Volumetrische Analyse der Alkaloide, von E. Léger (*Compt. rend.* 115, 732). Verfasser bemerkt, dass er das von Barthe (*diese Berichte* XXV, Ref. 871) geschilderte Verfahren bereits 1885 in dem *Journ. phys. chim.* 11, 425 beschrieben hat.

Gabriel.

Ueber die Haltbarkeit titrirter Lösungen des Kaliumpermanganates, von Bruno Grützner (*Arch. d. Pharm.* 231, 320/24). Eine 0.3 procentige Permanganatlösung, welche in einer Glasstöpselflasche 1½ Jahr lang aufbewahrt worden war, zeigte sich völlig unverändert, während eine Lösung von 1:1000 in dieser Zeit eine Abnahme von 2.61 pCt. im Permanganatgehalt aufwies.

Freund.

Ueber Bestimmung von Glycerin im Wein, von G. Baumert (*Arch. d. Pharm.* 231, 324/331). F. Schaumann hat auf Veranlassung des Verfassers einen Apparat construirt, welcher es ermöglicht, das im Wein enthaltene Glycerin mit gespanntem Wasserdampf überzutreiben. Die Bestimmung des Glycerins im Destillate erfolgt

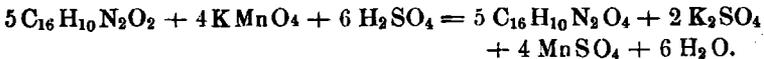
nach der Methode von Benedict-Zsigmondi, welche von Schumann zweckentsprechend modificirt worden ist. Freund.

Der Einfluss des Schwefelgehalts im Leuchtgas auf die Bestimmung des Schwefels durch Schmelzen, von van Leeuwen (*Rec. trav. chim.* XI, 103/104). Verfasser bestätigt die schon von anderer Seite gemachte Beobachtung, dass bei Schwefelbestimmungen zu hohe Resultate erhalten werden können, wenn das zur Verwendung gelangende Gas schwefelhaltig ist. Freund.

Ausgedehnte Anwendung der arsenigen Säure in der volumetrischen Analyse, von R. Namias (*Gazz. chim.* XXII, 1, 508 bis 513). Eine sehr haltbare Lösung von arseniger Säure stellt man her, wenn man 8 g As_2O_3 mit einer Lösung von 80 g Ammoniumacetat in 300—400 g Wasser längere Zeit erhitzt und schliesslich zum Liter auffüllt. Auch von Salmiaklösung wird arsenige Säure in der Hitze aufgenommen, doch bedarf es dazu ziemlich langen Kochens, und die Lösung setzt gelegentlich arsenige Säure ab. Zur Werthbestimmung von Chlorkalk werden 10 g desselben in 1 L. gelöst und 10 ccm der Lösung mit 15 ccm der arsenigen Säure auf 60° erhitzt; der Ueberschuss der letzteren wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Jodlösung zurücktitrirt. Zur Analyse von chloresurem Kali werden 0.05 g des Salzes mit 20 ccm der Arsenigsäurelösung behandelt; man verdünnt auf 50 ccm, fügt überschüssige Salzsäure hinzu und erhitzt einige Zeit auf 100° ; man macht die Lösung ammoniakalisch, übersättigt mit Essigsäure und titrirt den Ueberschuss an As_2O_3 . Zur Ermittlung des wirksamen Sauerstoffes im Braunstein übergiesst man die zu untersuchende Probe mit einer gemessenen Menge der Arsenigsäurelösung, fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu und erhitzt bis zur vollständigen Lösung des Braunsteins; man versetzt wieder mit Ammoniak, dann mit Essigsäure und titrirt. Aehnlich wie die Chlorate können Chromate bestimmt werden; die Reduktion erfolgt in salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, in essigsaurer Lösung erst beim Kochen. Lässt man eine Chromatlösung von bekanntem Gehalt zu einer Bleilösung fliessen und bestimmt, nachdem das Bleichromat sich abgesetzt hat, in einem aliquoten Theil der überstehenden Lösung die übrig gebliebene Chromsäure, so hat man damit eine sehr bequeme und hinreichend genaue Art der Bleibestimmung. Foerster.

Bestimmung des Indigotins im käuflichen Indigo, von O. Miller (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1892 (1) 275—299). Die bisher auf etwa 600 Arten käuflichen Indigos in Anwendung gekommene Methode besteht in folgender Modification der Mohr'schen Methode. 0.5 g Indigo werden in einer Porzellanschale mit 16 g Schwefelsäuremonohydrat (dargestellt aus reiner Schwefelsäure und

der nöthigen Menge rauchender Schwefelsäure) unter öfterem Umrühren 1 Stunde lang auf 100° erwärmt und die Lösung der entstandenen Disulfonsäure mit Wasser verdünnt, so dass die Lösung genau 0.0005 g Indigo im L. entspricht. Je 50 ccm dieser Lösung werden mit 600 ccm Wasser verdünnt und mit Chamäleonlösung (etwa 0.56 g im L.) titirt. Die anfänglich blaue Färbung der Lösung geht hierbei successive in Grün und Schmutziggelb mit einem Stich in's Olivengrüne über. Die Reaction ist beendet, sowie der Stich in's Olivengrüne verschwindet, wobei gleichzeitig eine merkliche Aufhellung der Lösung erfolgt. Die Reaction scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Es würden also 655 g Indigotin 316.2 g KMnO_4 entsprechen. Zur Entscheidung der Frage, ob dieses Verhältniss oder das von Mohr bezeichnete, 752 Indigotin = 316.2 KMnO_4 , das richtige ist, sind Versuche im Gange. Vorläufig bedient sich der Verfasser der Mohrschen Zahl. Gegenwart von Indigbraun, Leim, Albumin, Harzen und Kohlehydraten übt auf die Richtigkeit der Resultate keinen Einfluss aus.

Grosset.

Bestimmung der Phosphorsäure im Wein, von Morgenstern und Pawlinow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1892 (1) 341—346). Das Eindampfen des Weins und Einäschern des Rückstandes ist überflüssig bei folgender Methode: Man kocht 200 ccm des zu untersuchenden Weins kurze Zeit, bis der grösste Theil des Alkohols sich verflüchtigt hat, fügt 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1.38) hinzu und kocht bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe. In der nahezu neutralisirten Lösung bestimmt man die Phosphorsäure nach der Citratmethode.

Grosset.