

viel Magnesia darf nicht hinzugefügt werden, da sonst die Endreaction schmutzig erscheint. Vergleichsbestimmungen nach Mohr ergaben für die neue Methode sehr gute Resultate. Die ganze Bestimmung dauert nach Verf. etwa 10 Minuten.

Sandmeyer.

Analytische Chemie.

Ueber eine Quecksilberverbindung des Thiophens, welche die quantitative Bestimmung desselben und seine Extraction aus Handelsbenzol gestattet, von G. Denigès (*Compt. rend.* 120, 628—630). Thiophen giebt mit einer viel freie Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Lösung von Mercurisulfat einen weissen, schweren Niederschlag, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, namentlich in Wasser unlöslich ist. Um ihn herzustellen, verwendet man auf 1 ccm Thiophen 200 ccm einer Lösung von 50 g Quecksilberoxyd in 200 ccm reiner conc. Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser und erwärmt das Gemisch bis zum Kochen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $(\text{Hg SO}_4, \text{Hg O})_2 \text{C}_4 \text{H}_4 \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Bei $100 - 110^\circ$ verliert sie das Krystallwasser, über 200° zersetzt sie sich. Beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure wird das Thiophen in Freiheit gesetzt, ebenso bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Ueber die Nutzbarmachung der Verbindung für die quantitative Bestimmung des Thiophens im Benzol und seine Isolirung daraus wird eine weitere Mittheilung in Aussicht gestellt.

Tänber.

Ueber die Bestimmung des Thiophens im Benzol, von G. Denigès (*Compt. rend.* 120, 781—783). Die kürzlich vom Verf. beschriebene Verbindung von basischem Quecksilbersulfat mit Thiophen eignet sich sehr gut zur quantitativen Bestimmung des letzteren im Benzol. Man vereinigt zu diesem Zwecke in einer 60 ccm fassenden Flasche 20 ccm der Quecksilberlösung (50 g Hg O ; 200 ccm H_2SO_4 ; 1 L H_2O) mit 2 ccm Benzol, verschliesst die Flasche luftdicht und erwärmt sie $\frac{1}{4}$ Std. im kochenden Wasserbade unter Umschütteln. Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser und trocknet bei $110 - 115^\circ$. Das Gewicht des Niederschlags mit 0.0758 multiplicirt ergiebt die Thiophenmenge. Die Resultate sind sehr befriedigend. Das Erhitzen des Benzols mit der Quecksilberlösung kann man vermeiden, wenn man die letztere mit dem 3fachen Volumen acetonfreien Methylalkohols versetzt. Da unter diesen Umständen vollständige Lösung des

Benzols erreicht wird, so ist auch das Schütteln überflüssig und die Bildung des Niederschlags erfolgt in kürzester Frist. Während aber bei Anwendung von wässriger Quecksilberlösung der Niederschlag stets die früher angegebene Zusammensetzung besitzt, ist dies bei Zusatz von Methylalkohol nur so lange der Fall, wie das Quecksilber sich dem Thiophen gegenüber im Ueberschuss befindet. Andernfalls wird eine ausserordentlich ähnliche Verbindung erhalten, die die Formel $\text{SO}_4(\text{HgO})_2\text{Hg}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ besitzt. Auch diese kann unter geeigneten Bedingungen zur quantitativen Bestimmung des Thiophens benutzt werden.

Täuber.

Kaliumbijdod, ein Urmaass von ausgedehntester Anwendbarkeit, von C. Meineke (*Chem.-Ztg.* 19, 2—7). Das Kaliumbijdod $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ wird von E. Merck mit einem Gehalt von 100.0 pCt. des reinen Salzes geliefert, und da es ferner in trockenem Zustande wie in verdünnter Lösung unbeschränkte Zeit sich unverändert erhält, so eignet es sich, wie C. v. Than schon vor einiger Zeit dargethan hat, in hohem Maasse als Urmaass für die verschiedenartigsten Titerflüssigkeiten. Bei Gegenwart von Jodkalium und von genügenden Mengen Salzsäure oder Schwefelsäure zerfällt es in nicht zu verdünnter Lösung genau nach der Gleichung: $\text{KHJ}_2\text{O}_6 + 10\text{KJ} + 11\text{HCl} = 11\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}_2$. Da in neutraler Lösung der Vorgang $6\text{KHJ}_2\text{O}_6 + 5\text{KJ} = 11\text{KJO}_3 + 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ eintritt, hier also auf die gleiche Menge des Bijdodats nur $\frac{1}{12}$ des nach der ersten Gleichung freiwerdenden Jods auftritt, so kann einerseits das Verhältniss der in beiden Fällen abgeschiedenen Jodmengen zu einer sehr sicheren Beurtheilung der Reinheit des Kaliumbijdodats führen, andererseits aber ist es möglich, die in einer Lösung vorhandene Menge freier Schwefelsäure oder Salzsäure zu ermitteln, indem man die durch diese aus überschüssiger Kaliumbijdodatlösung abgeschiedene Jodmenge misst. Hierbei ist freilich darauf zu achten, dass man die Kohlensäure der Luft möglichst ausschliesst, weil auch diese allmählich aus einer neutralen Lösung von KJO_3 und KJ allmählich Jod auszuscheiden vermag. Weiterhin kann die mit schwefligsaurem Natrium reducirte Kaliumbijdodatlösung statt der Kochsalzlösung zum Einstellen von Silberlösungen gebraucht werden. Endlich kann auch unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator das Kaliumbijdod als Urmaass der Alkalimetrie dienen, da das in ihm enthaltene Molekül Jodsäure hinsichtlich seiner Neutralisirbarkeit sich ganz wie die freie Säure selbst verhält. Verf. hat mit gutem Erfolge das Kaliumbijdod bezüglich seiner Anwendbarkeit als Urmaass der Alkalimetrie mit dem sonst von ihm zu diesem Zwecke beliebten Kaliumtetraoxalat verglichen und in beiden Fällen gleich scharfe Ergebnisse gewonnen. Vergl. auch Gröger, *diese Berichte* 28, Ref. 704; 27, Ref. 210.

Foorster.

Saures weinsaures Kalium als Urtitersubstanz, von A. Bornträger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 33, 713) Die vom Verf. und von H. Bornträger (*diese Berichte* 27, Ref. 211) gemachten Vorschläge, das Kaliumbitartrat zur Einstellung von Normallaugen als Urmaass anzuwenden, sind von einer im December 1893 in Modena tagenden Versammlung von Directoren italienischer landwirthschaftlicher Versuchsstationen angenommen worden.

Foerster.

Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose im Süsswein und Honig und die Benutzung desselben zum Nachweis von Verfälschungen dieser Genussmittel, von J. König u. W. Karsch (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 1—18). Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in Süssweinen und im Honig ist ein sehr schwankendes und kann daher nicht zur Kennzeichnung der Reinheit dieser Producte benutzt werden; hierzu kommt, dass bei Honig seine Bestimmung bisher sich nicht ganz sicher vornehmen lässt. Wenn man jedoch eine wässrige Honiglösung (nach einer in der Abhandlung selbst nachzusehenden Vorschrift) sehr vorsichtig mit Alkohol fällt, so ist die entstandene alkoholische Lösung stets linksdrehend, auch wenn der ursprüngliche Honig, wie es bei manchen Naturhonigen der Fall ist, rechts drehte; ist aber die alkoholische Lösung noch rechtsdrehend, so dürfte eine Verfälschung des Honigs durch Stärkesyrup oder Stärkezucker anzunehmen sein.

Foerster.

Ueber die Ausführung der Fehling'schen Titrirung in der Weinanalyse, von A. Bornträger (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 19—25). Die Arbeit enthält eine ganze Anzahl einzelner Rathschläge, deren Beachtung bei der Ausführung von Zuckerbestimmungen im Wein mit Hülfe von Fehling'scher Lösung empfohlen wird; sie lassen sich in kurzem Auszuge nicht gut zusammenfassen, und daher sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Foerster.

Eine Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, von F. Gantter (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 25—32). Mit Hülfe seines Gasvolumeters (*diese Berichte* 26, Ref. 947) hat Verf. Nitratstickstoff in der Weise gasvolumetrisch zu bestimmen gesucht, dass er die Nitratlösung mit Kupfer und Schwefelsäure erhitzte und das entwickelte Stickoxyd bestimmte. Dies Verfahren liefert bei Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpeterstickstoff zu niedrige Ergebnisse; Verf. glaubt, dies durch das Entweichen von Salpetersäuredämpfen erklären zu dürfen. Um auch sehr geringe Mengen von Nitratstickstoff zu bestimmen, verfährt nun Verf. so, dass er die ziemlich concentrirt anzuwendende Nitratlösung unter Zusatz von Schwefelsäure mit reiner phosphoriger Säure zu salpetriger Säure reducirt; diese trifft in der Lösung mit einer geeigneten Menge zuvor hinzugefügten Chlorammoniums zusammen und

setzt sich mit diesem zu freiem Stickstoff um; da die Menge desselben die doppelte des im Nitrat vorhandenen ist, so kann nach diesem Verfahren eine verhältnissmässig grosse Genauigkeit erzielt werden; die Beleganalysen bestätigen dies auch.

Foerster.

Ueber eine neue maassanalytische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in ihren reinen Lösungen, von R. Segalle (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 33—39.) Die acidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in ihrer reinen Lösung unter Anwendung von Phenolphthaleïn, Methylorange oder Cochenille lieferte bei den Versuchen des Verf. sehr unbefriedigende Ergebnisse. Ein unmittelbares, von C. Glückmann zuerst ausgearbeitetes maassanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure gab jedoch zufriedenstellende Uebereinstimmung mit den auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten Werthen für die Gehalte der untersuchten Lösungen. Man fügt dabei zu der in einem Messkolben enthaltenen und mit Lacmus versetzten Phosphorsäurelösung so viel Normalammoniak hinzu, bis die Lösung rein blau ist, setzt dann überschüssige concentrirte Magnesiumsulfatlösung hinzu, verdünnt bis zur Marke, filtrirt und titrirt im Filtrat das überschüssige Ammoniak zurück.

Foerster.

Ueber eine eigenthümliche Schwierigkeit beim Nachweise des Chlors im Methylenblau nebst anderen Mittheilungen über Methylenblau, von W. Lenz (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 39—48). Der Chlorgehalt des Chlorhydrats des Methylenblaus kann nicht unmittelbar durch Silberlösung bestimmt werden, sondern erst nach Zerstörung der Farbbase. Man kann dies dadurch erreichen, dass man das genannte sehr fein gepulverte Chlorhydrat mit chlorfreier Natronlauge zu einem dünnen Brei anrührt und trockenes Pulver von Kaliumpermanganat darauf so lange einwirken lässt, bis nur noch die Permanganatfarbe zu erkennen ist; alsdann verfährt man weiter nach den üblichen Vorschriften. Oxydirt man das Methylenblau in verdünnter alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur durch tagelange Einwirkung von Permanganat, so kann man auch in der dabei erhaltenen Lösung seinen Schwefelgehalt genau bestimmen, ein übriges auch in anderen Fällen, wenn auch durchaus nicht allgemein, anwendbares Verfahren.

Foerster.

Kaukasischer Thee aus Kutais, von A. Stagmann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 49—50). Als kaukasischer oder Kutais Heidelbergthee kamen zur Zeit die Blätter von *Vaccinium Ascos-Staphylos* als Theesurrogat in den Handel; sie enthalten aber kein Thein, dagegen reichliche Mengen von Gerbstoff und ihr Wasseraufguss besitzt einen widerlichen Geschmack.

Foerster.

Die Prüfung des Rosenöls auf Geraniumöl, von R. Jedermann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 51—53). Seitdem Geraniol als ein wesentlicher Bestandtheil des Rosenöls nachgewiesen ist (*diese*

Berichte 27, Ref. 270, dürfte der Frage nach der Prüfung des Rosenöls auf Geraniumöl eine verminderte Bedeutung beikommen. Foerster.

Ersatzvorrichtung für Scheidetrichter, von D. Holde (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 54). Siehe die Zeichnung der einfachen und gelegentlich recht zweckmässigen Vorrichtung in der Abhandlung selbst. Foerster.

Tabelle zur Harnstoffbestimmung nach Riegler, von L. Varino (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 34, 55—57). Es sind die Gewichtsmengen Harnstoff berechnet, welche einem Cubikcentimeter des bei dem Riegler'schen Verfahren zur Harnstoffbestimmung (*diese Berichte* 27, Ref. 209) auftretenden Gasgemisches entsprechen, wenn dieses bei Barometerständen zwischen 700—770 mm und Temperaturen zwischen 10 und 25° gemessen war. Foerster.

Ueber den Einfluss der Gegenwart der Bleiacetate auf das Ergebniss der Bestimmungen des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet, von A. Bornträger (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 103—104). Man sehe die im Wesentlichen kritische Abhandlung selbst nach. Foerster.

Zink- und zinnhaltige Legirungen, von R. Oehmichen (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 133). Es wird darauf hingewiesen, wie nothwendig es ist, beim Probiren zink- oder zinnhaltiger Silberkupferlegirungen vor der Cupellation ein kurzes Ansieden vorzunehmen. Foerster.

Die Verwendung der Mohr-Westphal'schen Wage in der Milchanalyse, von C. H. Wolff (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 134—137). Die Mohr-Westphal'sche Wage dient dem Verf. nicht allein zur Ermittlung des specifischen Gewichtes der Milch, sondern auch als Ersatz einer analytischen Wage bei der Milchfettbestimmung nach dem Verfahren von Liebermann-Székely. Die zu diesem Zweck nöthigen sehr einfachen Vorrichtungen werden in der vorliegenden Abhandlung beschrieben. Foerster.

Vergleichende Untersuchungen über die Verfahren der fractionirten Destillation, von F. Anderlini und R. Salvadori (*Gazz. chim.* 25 [1], 1—31). Unter den zur fractionirten Destillation vorgeschlagenen Apparaten wurden diejenigen von Wurtz, Linne-mann, Glinsky, Hempel, Le Bel-Henninger und Anderlini (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 424) bezüglich ihrer Wirksamkeit mit einander verglichen, indem grössere Mengen von wässrigem Alkohol oder von ihrer Zusammensetzung nach bekannten Gemischen aus Toluol und Xylol, oder aus Benzol, Toluol und Xylol oder aus Anilin und Xylidin darin fractionirt wurden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind in einer grossen Anzahl von Uebersichten zusammengestellt, auf welche verwiesen sei, zumal sie die Grundzüge der bisher auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen bestätigen. Foerster.