man titriert nach Neutralisation mit Sodalösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung. Bei jodhaltigen Substanzen entstehen meist geringe Mengen von jodsaurem Alkali; zu seiner Reduktion, sowie zur Bindung von frei werdendem Jod beim Ansäuern fügt man zur Lösung der Schmelze einige Tropfen einer Sulfitlösung bis zur völligen Entfärbung.

Die Benutzung von metallischem Kalium zur Bestimmung von Halogen bei Benzolderivaten empfiehlt C. H. Maryott¹⁾, da die Verfahren von Stepanoff²⁾ und von Bacon³⁾ zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen mit Natrium und Alkohol keine genauen Resultate lieferten.

Die Substanz übergiesst man in einem Erlenmeyerkolben mit 10 bis 15 *ccm* eines Gemisches von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen thiophenfreiem Benzol, fügt die zehnfache Menge Kalium in kleinen Stückchen hinzu und erwärmt kurze Zeit am Rückflusskühler. Hat die Hauptreaktion nachgelassen, so setzt man noch weitere 2 *ccm* Alkohol hinzu und erwärmt unter ständigem Schütteln bis zum Verschwinden des Kaliums.

Auf diese Weise wurden bei verschiedenen Halogenderivaten richtige Werte gefunden, während diese bei Verwendung von Natrium zu niedrig ausfielen.

Über den Mechanismus des teilweisen Verschwindens des Phosphors beim Veraschen organischer Substanzen berichten Emile Fleurent und L. Levy⁴⁾. Der Verlust an Phosphor beim Veraschen von pflanzlichen und tierischen Stoffen ist bedingt durch die Gegenwart von Fetten, wie auch durch die Einwirkung von Kohle und Kieselsäure bei hoher Temperatur. Sie empfehlen folgende Methode zur Bestimmung der Asche dieser Substanzen, bei welcher dieser Verlust vermieden wird:

Nach Entfernung der Fette durch geeignete Lösungsmittel wird die Substanz in einem geschlossenen Tiegel vollständig verkohlt. Die Kohle wird alsdann mit Kalkwasser von bekanntem Gehalt, welches etwa 0,04—0,15 g Kalk für 10 g Substanz enthält, befeuchtet und das

1) Amer. Journ. Science, Silliman [4] **30**, 378; durch Chem. Zentralblatt **82**, I, 1246.

2) Vergl. diese Zeitschrift **48**, 643.

3) Vergl. ebenda **48**, 644.

4) Ann. Chim. anal. **16**, 125, 179; Bull. Assoc. chim. Sucr. Dist. **28**, 779 durch Journal of the chem. Soc. **100**, 656.

Ganze zur Trockne verdampft. Man bringt nun die Masse in ein oder mehrere Platinschiffchen und erhitzt in einem Verbrennungsrohr zunächst in einem Kohlensäurestrom und dann in einem langsamen Sauerstoffstrom. Auf diese Weise wird auch jedem Chlorverlust vorgebeugt. Von dem erhaltenen Gewicht ist die zugesetzte Kalkmenge in Abzug zu bringen¹⁾.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse. In Fortsetzung ihrer Arbeiten auf diesem Gebiet²⁾ bringen Edmund Knecht und Eva Hibbert³⁾ eine neue Methode zur Bestimmung der Chinone, welche sich auf die leichte Reduzierbarkeit des Chinons durch Titantrichlorid in der Kälte gründet. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung:

Die Bestimmung geschieht auf die Weise, dass das in kaltem Wasser gelöste Chinon mit überschüssiger eingestellter Titantrichloridlösung versetzt wird, und das unverbrauchte Titantrichlorid mit Eisenalaun unter Verwendung von Rhodankalium als Indikator zurücktitriert wird. Die Bestimmung lässt sich aber auch durch direkte Titration ausführen bei Anwendung einer Spur Methylenblau als Indikator, und zwar wählt man die Menge des letzteren so, dass dieselbe von einem Tropfen Titantrichloridlösung entfärbt wird. Wie sich ergab, tritt diese Entfärbung erst ein, wenn alles Chinon quantitativ reduziert ist.⁴⁾

Auch bei der Titration von Ferrisalzen kann das Methylenblau als Indikator an Stelle des Rhodankaliums treten, indem auch hier das Ferrisalz quantitativ zu Ferrosalz reduziert wird bevor das Methylenblau Entfärbung erleidet. Für rasches Arbeiten ist es empfehlenswert, die Lösung des Ferrisalzes auf 35—40° zu erwärmen.

Die angeführten Beleganalysen von Benzochinon, Toluchinon und o-Naphtochinon zeigen gut übereinstimmende Resultate.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der chemischen Affinität organischer Substanzen beschreibt H. Hibbert⁵⁾. Der Ver-

¹⁾ Bekanntlich hat schon Strecker das Einäschern unter Zusatz von Barytwasser empfohlen, um Phosphorverlusten vorzubeugen, vergl. diese Zeitschrift 20, 375. Ein Vorschlag zur Verwendung von Kalk für den gleichen Zweck (allerdings in anderer Art) rührt von Brügelmann her, diese Zeitschrift 15, 1 und 16, 1. Die Redaktion.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift 47, 425.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 43, 3455.

⁴⁾ Vergl. hierzu diese Zeitschrift 49, 124.

⁵⁾ Proceedings of the chemical society 25, 57.