sind, so dass man eine längere Zeit nicht gebrauchte Lampe regelmässig leer findet; das Messing nimmt sehr bald von den Dämpfen und aufgespritzten Flüssigkeiten eine schwarze sehr unangenehme Farbe an.

Ich finde nun, dass eine gute Petroleumlampe mit durchsichtigem Oelgefäss alle diese Schwierigkeiten beseitigt, wenn man sie mit Weingeist füllt. Sie hat einen 3 bis 4mal so langen Docht, der übrigens niemals anbrennt, weil man in jedem Augenblick sehen kann, ob der

Fig. 12.

Docht noch im Weingeist hängt, und man eine leere Lampe nicht anzuzünden versuchen wird. Der flache Docht, welcher in den Oelbehälter hineinhängt, wird durch die eigenthümliche Einrichtung des Brenners in einen Cylinder geschlossen. Man wählt einen solchen von bedeutendem Durchmesser, etwa 25—30^{mm} innerem Durchmesser an der Spitze. Die Art der Verbindung der Lampe mit dem chemischen Stative ergibt sich aus der Zeichnung Fig. 12. Der gläserne Fuss des Oelbehälters setzt sich mit harter Reibung in ein Holzklötzchen, welches sich über die Messingdrähte schiebt, auf die man auch die Berzelius'sche Lampe zu setzen pflegt. Ein gläserner Cy-

linder umgibt die Flamme und lässt sie immer sichtbar. Die Regulirung der Flamme ist sehr zart und sicher.

Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff mit Jod.

Von

Dr. F. Mohr.

Bekanntlich hat Bunsen eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit auf die Wechselwirkung von schwefliger Säure und Jod gegründet, und die Bedingung nachgewiesen, unter welcher

die Zersetzung normal vor sich geht. Diese besteht namentlich in einer sehr starken Verdünnung der schwefligen Säure, wonach diese nur 0,04 % von der Flüssigkeit betragen soll. Dadurch ist die Nothwendigkeit gegeben sehr grosse Mengen Flüssigkeit anzuwenden, und das Ausgiessen ganzer Cylinder dieser sehr leicht verdunstenden und oxydirbaren Flüssigkeit ist eine besondere Quelle von Verlusten.

Ich finde nun, dass diese Schwierigkeit vollkommen beseitigt ist, wenn man die schweflige Säure in einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron aufnimmt; zunächst wirkt diese Lösung sogleich nicht im geringsten auf die blaue Jodstärke; es findet die sich bildende Schwefelsäure in dem Natron Bindung, und die Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und Jodwasserstoff ist ausgeschlossen. Zur Bestimmung der schwefligen Säure hat man die reine Säure in einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder anderthalb kohlensaurem Ammon aufzunehmen, und schwefligsaure Salze darin zu lösen.

Es tritt jetzt ganz dieselbe Wechselwirkung ein, wie bei der Oxydation der arsenigen Säure durch Jod bei vorwaltendem doppeltkohlensaurem Natron. Eine fernere Verdünnung kann hier keine Wirkung weiter äussern, als dass das verdünnende Wasser nicht frei von absorbirtem Sauerstoff ist, also ein geringeres Resultat veranlasst. Die Bedingung mit ausgekochtem und unter einer Oelschicht erkaltetem Wasser zu verdünnen ist eine der lästigsten bei dem Verfahren mit freier schwefliger Säure.

Die Messung des Schwefelwasserstoffs durch Jodlösung bietet ähnliche Unregelmässigkeiten. Es zeigt die mit Stärkelösung versetzte Flüssigkeit beim Zusatz von Jodlösung eine röthliche Farbe, die von der Stärkelösung abhängig ist und ohne sie nicht erscheint. Diese Färbung ist der Zersetzung fremd und stört das Erkennen des Endes. Es tritt ferner, nachdem die blaue Farbe schon erschienen war, nach einiger Zeit mehrmals Nachbleichen ein, und man ist über das Ende ganz im Ungewissen. Bei starker Verdünnung, oder bei einem Zusatz von kohlensaurem Ammon tritt diese röthliche Färbung nicht ein, allein es werden fast bei jeder Operation andere Zahlen erhalten.

So erforderten 10 CC. eines Schwefelwasserstoffwassers ohne Verdünnung 4,2 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung, dieselbe Menge mit Salzsäure versetzt 4,8 CC., mit kohlensaurem Ammon 7 CC. und dann wieder 7,7 CC.

Nach vielen Proben halte ich die Bestimmung von Schwefelwasserstoff durch Jod für vollkommen unsicher.

Zum Vergleich wurde dasselbe Schwefelwasserstoffwasser mit schwe-

felsaurem Eisenoxyd gemessen, wodurch eine entsprechende Menge Eisenoxydul entsteht, welches unmittelbar mit $\frac{1}{10}$ Chamäleon gemessen werden kann.

10 CC. Schwefelwasserstoffwasser in schwefelsaures Eisenoxyd, welches kein Oxydul aber viel freie Schwefelsäure enthielt, eingegossen, bildete eine durch ausgeschiedenen Schwefel milchig gefärbte Flüssigkeit, die 3mal hintereinander bei ganz ungleichen Verdünnungen jedesmal 6,2 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon erforderte. Diese Zahl liegt inmitten der mit Jod erhaltenen und ist offenbar richtiger, weil sie constant ist. Eisenchlorid gibt nahezu dieselben Zahlen, allein man kann leicht die Unsicherheit vermeiden, die aus der Wechselwirkung von Salzsäure mit Chamäleon hervorgeht.

Dagegen kann man den Eisenoxyd-Ammoniakalaun in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Vortheil anwenden, da er im krystallisirten Zustande sehr rein ist. Die Eisenmethode schützt am besten gegen jede Oxydation des zu messenden Schwefelwasserstoffs durch freien Sauerstoff, weil in dem Augenblicke, wo die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit in die Eisenlösung einfließt, die Ausscheidung von Schwefel beginnt, indem sich das in saurer Lösung sehr wenig oxydirbare schwefelsaure Eisenoxydul bildet. Man kann deshalb ganz ruhig arbeiten, während man bei freiem Schwefelwasserstoff eine gewisse Eile nicht vermeiden darf.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich eine Beobachtung über das zehntel — unterschwefligsaure Natron, mit 24,8 Grm. im Liter, hinzufügen. Obgleich diese Lösung ziemlich haltbar ist, so ist sie dennoch nach längerem Aufbewahren nicht mehr richtig. Die eingetretene Zersetzung ergibt sich beim blossen Anschauen durch die Gegenwart eines Absatzes von pulverigem Schwefel. Die Flüssigkeit ist dann schwächer geworden, und man gebraucht zu viel davon. Es ist nun verdriesslich, wenn man um eine einzelne Bestimmung ex tempore zu machen, erst den Titer einer Maassflüssigkeit suchen oder feststellen, oder dieselbe neu bereiten muss. Oft zieht man dann die Gewichtsanalyse vor. Ich fand nun, das die Zehntel-Lösung von unterschwefligsaurem Natron ganz haltbar wird, wenn man ihr eine gewisse Menge anderthalb kohlenaures Ammon zusetzt. Zuerst hatte ich 20 Grm. dieses Salzes auf 1 Liter der Hyposulfitlösung genommen und die Flüssigkeit ist heute, nach 18 Monaten, noch ganz klar und titerrichtig auf frische Zehntel-Jodlösung. Die Lösung war in einer grünen Mineralwasserflasche dem Lichte ausgesetzt. Später nahm ich nur 5 Grm. kohlenaures Ammon auf 1-Liter,

und diese Flüssigkeit in farbigem Glase dem Lichte ausgesetzt, ist nach 6 Monaten noch vollkommen klar und titerrichtig. Es ist zweckmässig die Flüssigkeit in weissem, sehr klarem Glase aufzubewahren und sie auch vollkommen frei von jeder Färbung darzustellen, damit man aus dem blossen Anblick der Flasche erkennen kann, ob die Flüssigkeit noch richtig ist. Früher hatte ich immer das Licht im Verdacht und bewahrte deshalb die Flüssigkeit in einem Porcellankrüge auf. Hier konnte man den Absatz nicht sehen, und als das Letzte ausgegossen wurde, zeigte sich ein bedeutender Bodensatz. Die schwach alkalische Natur des $1\frac{1}{2}$ kohlensauren Ammons scheint die Elemente der Säure, welche für sich nicht bestehen kann, zusammenzuhalten, so wie schon die schwächsten Säuren in stark verdünnten Lösungen eine Fällung von Schwefel bewirken. Ja man kann selbst das Wasser als eine schwache Säure in dieser Beziehung ansehen. Um hierüber Klarheit zu bekommen, löste ich etwas unterschwefligsaures Natron in dest. Wasser und leitete einen Strom reinen kohlensauren Gases hinein, welches durch doppelt kohlensaures Natron gegangen war. Anfangs blieb die Flüssigkeit klar, als sie aber erwärmt wurde, trübte sie sich sehr stark lange vor dem Kochen. Es ist also auch die Kohlensäure im Stande das unterschwefligsaure Natron zu zersetzen, und was hier durch Wärme rasch geschah, geschieht in der gewöhnlichen Temperatur in längerer Zeit. Da man bei der Bereitung der Maassflüssigkeit auf den Gehalt des Wassers an Kohlensäure nicht achtet, so ist denkbar, dass öfter das Verderben der Flüssigkeit von dem nicht beachteten Gehalt an Kohlensäure herrührte. Das andert-halb kohlensaure Ammon kann nun diese kleinen Mengen Kohlensäure binden, und es ist mir nun auch erklärlich, dass früher mir ein Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron diesen Zweck nicht erfüllte, da es keine Kohlensäure mehr aufnehmen konnte. Einfache Carbonate der Alkalien darf man aber wegen ihrer stärkeren Wirkung auf die Jodstärke nicht anwenden.

Sehr wahrscheinlich genügt auch ein Zusatz von 1 oder 2 Grm. kohlensauren Ammons, um den Zweck zu erreichen. Es ist noch zu bemerken, dass wenn man mit der $\frac{1}{10}$ Jodlösung endigt, das erste Erscheinen der blauen Farbe das Ende anzeigt. Das spätere Nachbleichen ist eine Wirkung des tetrationsauren Natrons, wenn vorher unterschwefligsaures Natron vorhanden war. Stärkelösung mit Jod gebläut wird durch einen Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron oder $1\frac{1}{2}$ kohlensaurem Ammon auch nach Stunden nicht entfärbt; ist aber ein Ueber-

schuss von unterschwefligsaurem Natron mit Jodlösung weggenommen worden, so verschwindet die Farbe nach einiger Zeit auch ohne Zusatz von Bicarbonaten.

Ueber Traubenzuckerbestimmung, auf das Kupferoxydul bezogen.

Von

Dr. F. Mohr.

Bei der Bareswil-Fehling'schen Methode der Traubenzucker-Bestimmung ist es nicht immer möglich das Aufhören des Entstehens eines gelben Wölkchens auf der Oberfläche oder das Verschwinden der blauen Farbe der Kupferlösung zu beobachten; so bei allen gefärbten Flüssigkeiten, rothem Wein, Bier, Most, Auszug aus süßen Früchten. Es ist deshalb mehrmals versucht worden den Zucker aus der Menge des Kupferoxyduls zu bestimmen, zuletzt noch durch Verwandlung des Kupferoxyduls in salpetersaures Oxyd und Titriren mit Cyankaliumlösung. Da man zu diesen Versuchen einen ganz reinen Traubenzucker bedarf, so wurde zunächst die Darstellung eines solchen vorgenommen.

Man löst möglichst kräftigen Stärkezucker im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf und filtrirt dann in einen Glas-trichter, dessen Spitze unten durch einen Kork geschlossen ist. Wenn der Trichter beinahe gefüllt ist, setzt man ihn mit einer Glasplatte bedeckt auf einem Statif mehrere Monate in einen kühlen Keller, wo der Traubenzucker als Hydrat wieder krystallisirt.

Man löst nun den Stopfen und lässt alles noch Flüssige abfließen; dann bedeckt man den Zucker mit einer Schichte Weingeist von 80 % und deplacirt damit so lange, bis der Zucker blendend weiss ist. Man trocknet zuerst an freier Luft, dann in einem Chlorcalciumtopf. Wärme darf man nicht eher anwenden, bis die meiste Feuchtigkeit schon entfernt ist, weil sonst der Zucker in der Feuchtigkeit erweicht und zusammenbackt.

Es ist auffallend, wie wenig Zucker herauskrystallisirt, wenn man einen geringhaltigen Stärkezucker verwendet. Das Dextrin und die andern fremden Stoffe halten den Zucker in Auflösung.