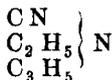
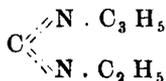


Bizio¹⁾ stellte durch Einwirkung von Bleioxydhydrat auf Phenylthiosinnamin (Allylphenylsulfoharnstoff) eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ dar, die sich wie Carboäthylphenylimid bei der Destillation zersetzt und wie dieses eine Chlorwasserstoffverbindung liefert. Bizio betrachtet die Verbindung als Cyanallylphenylamin.



Will man bei der Bildung derselben nicht intramolekulare Umlagerung annehmen, so ist der Körper als Carboallylphenylimid



aufzufassen.

Zürich, October 4875.

446. Hermann W. Vogel: Ueber die Absorptionsspectren einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Absorptionsspectren verschiedener gefärbter Metallsalze sind schon seit längerer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Brewster und Gladstone beschrieben bereits die Absorptionsspectren einiger Chromoxydsalze, Uransalze und der Permangansäure²⁾, Stockes erwähnt die Empfindlichkeit der optischen Reactionen der letzteren³⁾, Valentin beschrieb die Absorptionsspectren einer grossen Reihe der verschiedensten Metallsalze⁴⁾, Vierordt bestimmte die von den absorbirenden Medien durchgelassenen Lichtmengen photometrisch und lieferte damit die Basis zu einer quantitativen Absorptionsspectralanalyse⁵⁾. In gleicher Richtung arbeiteten Schiff und Preyer⁶⁾. In den nachfolgenden Notizen will ich zu zeigen versuchen, dass in dem gewöhnlichen Gange der nassen, qualitativen Analyse die Beobachtung der Absorptionsspectren mit grossem Nutzen verwendbar ist, ja bei einzelnen Verbindungen Reactionen von ausserordentlicher Empfindlichkeit gewährt.

¹⁾ Jahresber. 1861, S. 497.

²⁾ Poggendorff's Annalen 37, 317. Phil. transact. 1860, 157.

³⁾ Jahresbericht v. Kopp, 1852, p. 125.

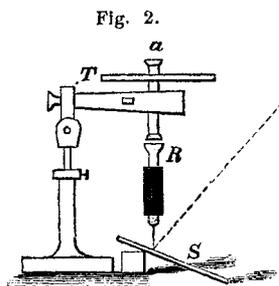
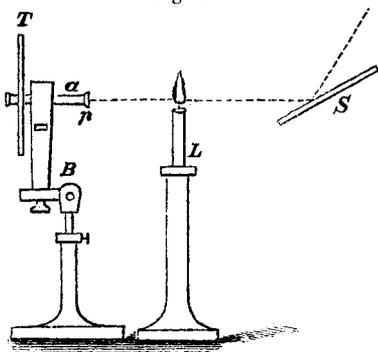
⁴⁾ Valentin, Der Gebrauch des Spectroskops. Leipzig, C. Winter, p. 62.

⁵⁾ Vierordt, Anwendung des Spectralapparats zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873.

⁶⁾ Diese Berichte IV, 404. 327. 474.

Behufs der Beobachtung der Absorptionsspectren bediene ich mich der einfachsten Hilfsmittel. Ein Taschenspectroskop *a* Fig. 1 wird in einen Retortenhalter *B* gespannt und entweder auf eine Flamme *L* gerichtet, oder auf einen Spiegel *S*, welcher Himmelslicht auf den Spalt *p* des Spectroskops wirft. Die Lösungen der Salze werden in gewöhnlichen Reagenzgläsern vor dem Spalt gehalten, man fasst die Gläser unten zwischen Daumen und Zeigefinger und hält sie dicht vor den Spalt, so dass beide Finger die (runde) Spaltplatte und das Glas an diametral entgegengesetzten Punkten zugleich berühren.

Fig. 1.



Bei sehr verdünnten Lösungen bedarf man oft dickerer Schichten zur Beobachtung der Absorptionsstreifen. Diese erhält man leicht, wenn man in ein Reagenzglas einige Cubikctm. mit der Probeflüssigkeit giesst (je verdünnter diese ist um so mehr¹⁾) und dann senkrecht durch das Reagenzglas *R* hindurchsieht (Fig. 2). Ein untergelegter Spiegel *S* reflectirt Lampen- oder Himmelslicht durch das Rohr in den Spalt und schwarzes Papier, um das Reagenzglas gewickelt, hält passend Nebenlicht ab. Ein Schirm von Pappe *T T* dient zum Schutz der Augen gegen das grelle Licht.

Ich beschränke mich zunächst auf die Beschreibung der Reactionen der durch Schwefelammonium fällbaren Metalle.

Mangan. Nach Hoppe-Seyler lässt sich eine chlorfreie Manganverbindung leicht durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure in Uebermangansäure überführen, die sich im reinen Zustande sofort durch ihre rothe Farbe verräth. Diese ist selbst bei einer Verdünnung 1 : 250000 noch kennbar. Sind jedoch stark färbende Metalle wie Chrom und Eisen in grossen Mengen, dagegen das Mangan nur in sehr kleinen Mengen enthalten, so ist die Färbung nicht mehr

¹⁾ Eine Schicht Chromalaunlösung 1 : 100 muss z. B. 2.5 Ctm. hoch sein, um einen deutlichen Absorptionsstreif auf *D* zu geben, eine fünfmal verdünnte Lösung (1 : 500) verlangt eine fünfmal höhere Schicht. Man Sorge daher bei verdünnten Lösungen für eine genügende Menge Probeflüssigkeit.

so deutlich, desto sicherer aber die Erkennung durch das Spectroskop und diese Reaction ist, wie ich fand, empfindlicher als das Schmelzen mit kohlensaurem Natron¹⁾. Concentrirte Uebermangansäurelösung löscht den Raum von *G* bis *D* des Spectrums völlig aus, Lösungen 1 : 4.000 lassen die ersten Spuren von Absorptionsstreifen sichtbar werden (Fig. 3, Curve 1), bei Verdünnung auf 1 : 10.000 treten die bekannten 5 Absorptionsstreifen zwischen *F* und *D* deutlich hervor (Fig. 3 Curve 2¹⁾). Der stärkste derselben α bei *E* ist noch in Lösung 1 : 250.000 bei $1\frac{1}{2}$ Ctm. Dicke deutlich zu erkennen. Er verräth also trotz gegenwärtiger anderer färbender Salze die geringsten Mengen Mangan sofort. Hinsichtlich der Anwendbarkeit des Hoppe-Seyler'schen Reagens bemerke ich folgendes.

Ein Tropfen Manganvitriollösung 1 : 100, d. i. 1 Milligrm. Salz giebt damit sofort die Uebermangansäure-Reaction. Bei einer Lösung, die neben 100 Eisenvitriol und Chromalaun 1 Manganvitriol enthielt, war die Reaction nicht empfindlich genug. Wurde jedoch solche Lösung mit KOH niedergeschlagen, und eine Probe des Niederschlags mit NO_3H gekocht, dann etwas PbO_2 zugeschüttet, so offenbarte sich die Reaction sofort in ganz ausgezeichneter Weise. Ebenso verhielten sich Kaliniederschläge aus salzsaurer Flüssigkeit nach zweimaligem Auswaschen, der bekannte Schwefelammoniumniederschlag gemengter Metalle und durch Salpetersäure zersetzbar gevulverte Mineralien (z. B. Spatheisenstein).

Bei Manganspuren und Gegenwart anderer farbiger Salze erscheint nur der Absorptionsstreif α Fig. 3, Curve 2.

Die Spectralreactionen der grünen Mangansäure, die ich durch Curve 3 in graphischer Darstellung gebe, ist weniger empfindlich.

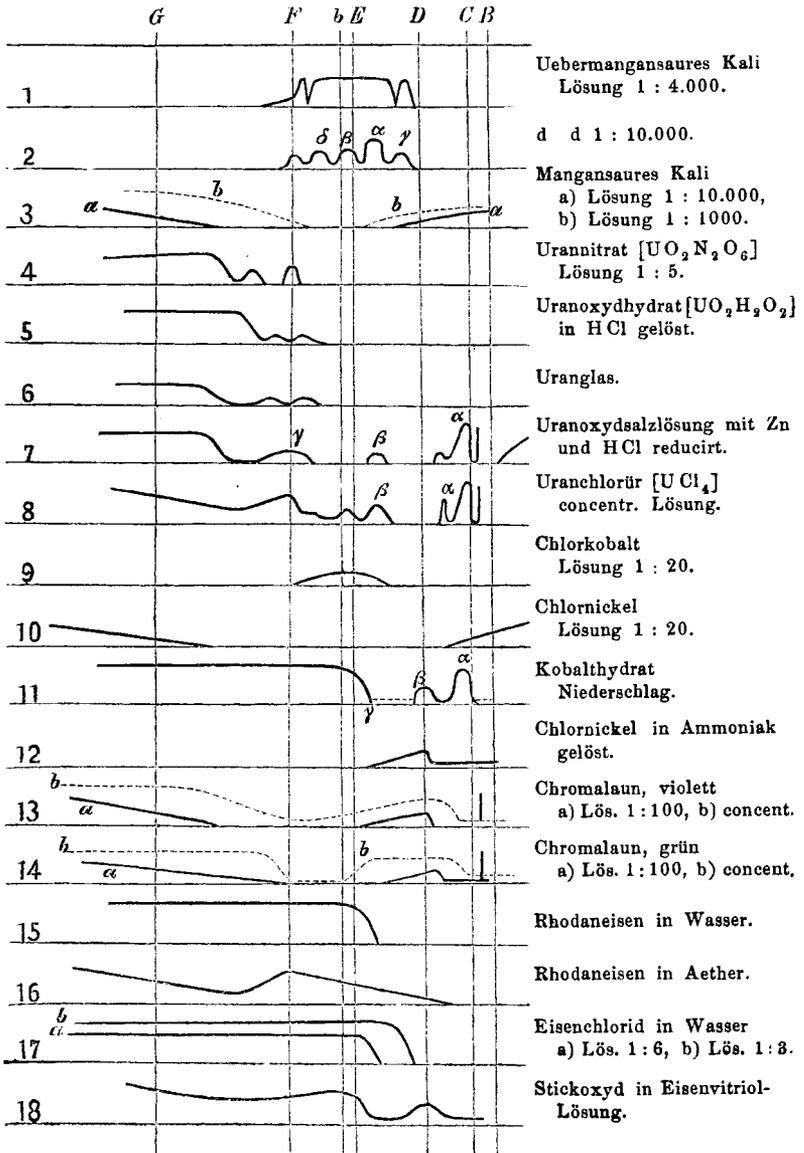
Uran. Uranoxydsalze geben in Lösung zwei wenig charakteristische Spectralstreifen bei *F*, Curve 4, und löschen ausserdem Blau aus. Das Spectrum des Urannitrats, Curve 4, wird durch Zusatz von HCl verändert; es bilden sich dann zwei Streifen links von *F*. Die Reaction des Nitrats ist von der salzsauren Lösung des Oxyds verschieden (Curve 5), indem bei letzterer die Streifen weiter nach Grün gerückt und verschwommener sind; die Reaction des bekannten Uranglases ist dem ganz analog (Curve 6), dagegen ist das bekannte Absorptionsspectrum des Uranchlorürs und der Salze des UO_4H_4 im höchsten Grade charakteristisch durch seine ausgezeichneten Absorptionsstreifen in Grün und Orange, in erster Linie durch die Streifen-gruppe α , Curve 7.

¹⁾ Hinsichtlich der graphischen Darstellung dieser Absorptionsspectren verweise ich auf diesen Jahrgang der Berichte d. d. Ges. p. 1248, indem ich zugleich einige in Folge der eiligen Correctur dort stehen gebliebene Fehler berichtige. So ist p. 1248 Z. 7 und 8 von unten *B* anstatt *C* zu setzen, ebenso in Fig. 2 und 3 p. 1249 und 1250; ebendasselbst ist die Linie *c* mit *C* zu bezeichnen.

Hinsichtlich der practischen Anwendbarkeit dieser Reaction fand ich Folgendes.

Man kann mit jedem beliebigen löslichen Uranoxydsalz sehr leicht die Absorptionsstreifen des UCl_4 erhalten, wenn man dasselbe mit

Fig. 3.



Zink und etwas HCl versetzt, nach kurzer Zeit stellen sich die Streifen α und β (Fig. 7) ein. Weder Eisen, noch Zink, noch Kobalt, Nickel, Chrom oder Thonerde hindern die Reaction. Eine Uranlösung 1 : 200 zeigt die Reaction in Reagensglasdicke ($1\frac{1}{2}$ Ctm.) noch ganz deutlich, verdünntere Lösung in dickeren Schichten, wenn man senkrecht in das Reagensglas hineinsieht. Die Reaction ist demnach auch zur Auffindung kleiner Mengen Uran verwendbar. In sehr verdünnten Lösungen ist nur α sichtbar. Das Spectrum der concentrirten Uranchlorürlösung ist in Curve 8 abgebildet.

Kobalt und Nickel. Chlornickel und Chlorkobalt in Lösungen 1 : 20 zeigen keine sehr charakteristische Spectralreaction, das erste löscht etwas Grün aus, das zweite das Roth und Violett (Curve 9 und 10).

Blaue Kobaltsalze absorbiren mehr Gelb. Ganz eigenthümlich ist dagegen die Reaction des Kobalhydrats. Ich fand, dass der Niederschlag den Kali oder Natron in Kobaltsalzlösungen hervorbringen, so lange er noch nicht höher oxydirt ist, sowohl in der blauen als in der rothen an der Luft bald grün werdenden Modification zwei sehr charakteristische Absorptionstreifen zeigt, einen stärkeren bei C und einen schwächeren auf D' , Curve 11, ausserdem wird die ganze blaue Seite des Spectrums von E ab verschluckt. Der blaue Niederschlag zeigt, verglichen mit dem röthlichen, eine etwas stärkere Absorption im Gelb und Orange an den Stellen der punktirten Linie, Curve 11, im Uebrigen aber dieselben Streifen; bei sehr geringer Menge des Niederschlags erscheint nur der Streifen α .

Kobaltglas zeigt den Streifen α und β ebenfalls, ausserdem noch einen dritten bei E an der Stelle wo die Absorption des Grün bei $\text{Co}(\text{H}_2\text{O}_2)$, Curve 10, beginnt. Das blaue Ende des Spectrums wird von Kobaltglas durchgelassen.

Zwei Cubikctm. CoCl_2 Lösung 1 : 500, gaben mit KOH nach dem Absetzen des Niederschlags den Streifen α im Orange noch ganz deutlich, eine Lösung 1 : 100 gab mit 1 Tropfen Kalilösung beide Streifen höchst intensiv; hat man vorher die Luft aus der Lösung durch Kochen entfernt, so dass die höhere Oxydation des CoH_2O_2 verhindert wird, so erscheint die Reaction noch schöner. Nickel hindert die Reaction nur wenig. Bei 100 Nickel auf 1 Kobalt erkennt man im Niederschlag noch den Streifen α , Curve 11, bei 50 Nickel auf 1 Kobalt sieht man sehr schön beide Streifen. Dagegen verhindern Chromoxyd, Eisenoxyd schon bei zehnfacher Menge diese Reaction des Niederschlags vollständig.

Die Reaction des Nickelniederschlags mit KOH entspricht der des NiCl_2 , Curve 10, nur wird Blau bis F absorbirt. Charakteristischer ist die Reaction des blauen Nickeloxydulammons, es zeigt einen deutlichen Absorptionstreif auf Gelb (Curve 12). Chrom- und Kupfersalze

geben zwar mit Ammoniak andere Absorptionen, dennoch verhindern sie die leichte Erkennung der nicht sehr intensiven Nickelreaction.

Chromoxyd giebt sich in seinen violetten wie grünen Salzen durch eine sehr charakteristische Reaction zu erkennen, die im sauren und neutralen Zustande kein anderes analoges Metallsalz der Eisen-Gruppe zeigt. In Lösung 1 : 100 löscht es in $2\frac{1}{2}$ Ctm. Dicke das Gelb aus und giebt einen verwaschenen Absorptionsstreif auf *D* Curve 13a.

Die grünen Chromoxydsalze absorbiren stärker das Gelb, Roth und Blau als die violetten (Curve 14). In verdünnteren Lösungen muss man dickere Schichten anwenden und also senkrecht in das möglichst gefüllte Reagensglas hineinsehen, um den Streif zu erkennen.

Im Lampenlicht, das im Spectroskop eine weitere Ausdehnung nach Roth zeigt, als Himmelslicht bemerkt man ausser den breiten verwaschenen Streif auf *D* noch einen schmalen, scharfen Absorptionsstreif jenseits *C*. so wohl bei der grünen als bei der violetten Modification des Chromoxyds (s. Curve 13 und 14), derselbe scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein ¹⁾.

Chromoxyd in Ammoniak gelöst, löscht hauptsächlich Grüngelb aus. Der Niederschlag von $\text{Cr}_2 \text{H}_6 \text{O}_6$ verhält sich ähnlich wie seine Salze, ist jedoch wenig durchsichtig. Sind in einer Chromoxydsalzlösung sehr grosse Mengen von Eisenoxydsalz gegenwärtig, so können diese die Beobachtung der Chromreaction stören, indem alsdann $\text{Fe}_2 \text{O}_6 \text{H}_6$ die ganze blaue Seite bis Gelb auslöscht (Curve 17). Man braucht aber dann nur die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure zu reduciren und zu entfärben, um den Chromstreif auf *D* wahrzunehmen. Reicht diese Reaction auch nicht zur Erkennung sehr kleiner Chrommengen aus, so giebt sie doch bei Prüfung der Lösung eines Gemenges von Salzen sofort einen schätzbaren Anhaltspunkt.

Eisenoxydsalze lassen sich spectroscopisch leicht kennbar machen durch ihre Rhodanammonreaction. Die intensive Färbung reicht in den meisten Fällen allein zur Erkennung hin, bei starker Färbung von Seiten anderer Metalle braucht man die Lösung nur mit Aether zu schütteln, der sofort das Rhodaneisen mit violetter Farbe löst und einen breiten verwaschenen Schatten auf Grün und Gelb erzeugt. (Curve 16) ²⁾.

Die Reaction des Rhodaneisens in Aether entspricht völlig der Reaction des Jods in Schwefelkohlenstoff, ebenso wie die wässrige

¹⁾ Er liegt fast genau in der Mitte zwischen *C* und *B* auf Theilstrich 50 meines Apparats, welcher *B* auf 46.5, *C* auf 53 und *D* auf 70 zeigt; er zeigt sich auch in verdünnten Lösungen bei hinreichender Dicke und ändert seine Lage mit der Concentration nicht. Ein von Brewster in concentrirten Lösungen von oxalsaurem Chromoxydkali, zwischen *B* und *a* beobachteter Streifen, stimmt damit nicht überein.

²⁾ Diese Beobachtung machte bereits J. Müller.

Rhodaneisenlösung der alkoholischen Jodlösung in Farbe und Spectralreaction gleichkommt (s. Curve 15).

Eisenoxydulsalze absorbiren nur sehr schwach, Eisenoxydsalze löschen die blaue Seite des Spectrums aus, höchst concentrirte Lösungen bis nahe D, verdünntere bis E, noch verdünntere bis F.

Eine 16procentige Eisenchloridlösung absorbirt bei 5 Ctm. Dicke den blauen und grünen Antheil des Spectrums bis zur Mitte zwischen D und E, (Curve 16 a) bei 10 Cbm. Dicke bis D.

Die Lösung des Stickoxyds in Eisenoxydulsalzlösungen zeigt verdünnt einen Absorptionsstreif auf D, Curve 18, der zu Verwechslungen mit Chrom führen kann, deshalb muss man ersteres, falls vorhanden, durch Kochen entfernen.

Zinksalze weisen keine charakteristische Spectralreaction auf. Dagegen sind Thonerdesalze vermöge ihrer Reaction auf organische Farbstoffe leicht spectralanalytisch kennbar zu machen.

Aus meiner frühern Arbeit (dieser Jahrgang der Ber. pag. 1246) geht hervor, dass dieselben mit Fliedertinctur und Malventinctur sich sehr intensiv färben unter Entstehung eines Absorptionsstreifs auf D. Schon 1 Tropfen Alaunlösung 1 : 100 bewirkt deutliche Verdunkelung des verdünnten Fliedersafts¹⁾. Chromalaun bewirkt die Reaction nicht, Eisenoxydsalze veranlassen jedoch ähnliche Färbungen. Bekanntlich hat Goppelsroeder das Morin, welches mit Thonerdesalzen Fluorescenz bewirkt, als Reagens empfohlen²⁾. Ich behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Das hier Veröffentlichte dürfte wohl für qualitative Untersuchungen von Werth sein. Hat man bei solchen z. B. mit den bekannten Schwefelammonniederschlag zu thun, so kann man eine kleine Probe mit NO_3H und PbO_2 auf Mn prüfen, den Rest mit verdünnter HCl lösen, wobei CoS und NiS zurückbleiben. In der Lösung der letzteren in Königswasser, offenbart sich durch Niederschlagen einer Probe mit KHO spectroscopisch das Kobalt. Das Nickel weist man am Besten auf gewöhnlichem Wege nach Liebig nach. In der Lösung der übrigen Metalle offenbart sich das Chrom, falls nicht zuviel Eisenoxydsalz zugegen ist, spectroscopisch leicht. Bei Gegenwart grosser Mengen von $\text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_6$ Salz, die sich durch die Farbe und durch die Auslöschung der blauen Seite des Spectrums (s. o.) verrathen, reducirt man dieses

¹⁾ Diese Verdunkelung kann auch ohne Spectroskop als Reagens auf Thonerde dienen. Man füllt in zwei gleiche Reagensgläschen je 2 Cbm. einer verdünnten Fliedertinctur (etwa von der Farbe einer rothen Kobaltchloridlösung 1 : 16), giebt in die eine etwas von der Thonerde haltigen Flüssigkeit, in die andere ebensoviel Wasser, durch Vergleichung der beiden gegen weisses Papier gehaltenen Röhren ergibt sich die Verdunkelung sehr leicht. Malventinctur dunkelt mit Thonerdesalzen weniger intensiv, giebt aber einen deutlicheren Absorptionsstreif auf D. Die Thonerdelösung darf ausser Essigsäure keine freie Säure enthalten.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, VII, 208.

mit Zink, wonach der Chromstreifen auf D, sowie bei Gegenwart von Uran die Streifen des $UO_4 H_4$ deutlich hervortreten. Zink erkennt man auf gewöhnlichem Wege. Bei der Prüfung auf Eisen und Thonerde kann man mit Erfolg die oben erwähnten Farbe- und Spectralreactionen zur Hilfe nehmen.

Berlin, im November 1875.

447. Alb. Fitz: Ueber alkoholische Gährung durch den Schimmelpilz *Mucor racemosus*.

(Eingegangen am 24. November.)

Für die Bierhefe wurde von Adolf Mayer¹⁾ nachgewiesen, dass sie nicht im Stande ist, ihren Bedarf an Stickstoff dem Salpeter zu entnehmen.

Ein gelegentlicher Versuch zeigte mir, dass der Schimmelpilz *Mucor racemosus*, in einer künstlichen Nährlösung, die als Stickstoffhaltigen Nährstoff nur Salpeter enthielt, sich üppig entwickelte und eine starke Gährung erregte.

Weitere, mit grösserer Sorgfalt angestellte Versuche, ergaben das nämliche Resultat.

Um zu ersehen, welchen Einfluss der kleine Stickstoffgehalt des Rohzuckers, sowie der kleine Ammoniakgehalt der angewandten Salze, ferner die stickstoffhaltige Substanz der Aussaat auf die Entwicklung des Pilzes ausübt, wurden Controlversuche mit den nämlichen Materialien ohne Salpeter gemacht.

Es wurden 6 Gährkolben beschickt mit je

125 CC. Wasser,

8 Grm. Rohzucker,

0.2 Grm. phosphors. Kali,

0.1 Grm. schwefels. Magnesia.

Die Kolben 1, 2, 3 erhielten keinen Zusatz, die Kolben 4, 5, 6 erhielten einen Zusatz von je 0.5 Grm. Salpeter²⁾.

Die Oeffnung eines jeden Gährkolbens wurde mit einem Bausch von 4fach gefaltetem Filtrirpapier bedeckt, die Flüssigkeiten zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten die Aussaat gemacht. Ein reiner Glasstab wurde mit Gährflüssigkeit benetzt und damit ein reifes Sporangium von *Mucor racemosus* berührt; das Sporangium springt auf, die Sporen verbreiten sich in dem Flüssigkeitstropfen.

¹⁾ Lehrbuch der Gährungs-Chemie. — Von Dubrunfaut wurde eine entgegenstehende Angabe gemacht. Cpt. rend. Ac. sc. T. 73, S. 200 u. 263.

²⁾ Derselbe gab mit Nessler'schem Reagens keine Reaction.