

Der Schmelzpunkt des einen Benzoldisulfoxyds, welches leicht aus Weingeist in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinischen Tafeln krystallisirt, liegt bei 45° und nicht wie früher angegeben wurde, bei 36° . Wie das Toluoldisulfoxyd beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure und Toluoldisulfid zerlegt wird,¹⁾ so zerfällt die entsprechende Benzolverbindung unter denselben Umständen nach Gleichung:

$$2C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O = C_6H_6SO_3 + C_6H_6SO_2 + (C_6H_5)_2S_2$$

in Benzolsulfonssäure, Benzolsulfinsäure und Benzoldisulfid. In beiden Fällen entstehen in Folge einer secundären Einwirkung des Alkalis auf die Disulfide kleine Mengen von Sulfhydraten.²⁾

445. Hermann W. Vogel: Ueber eine empfindliche spectral-analytische Reaction auf Thonerde und Magnesia.

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. November vom Verfasser.)

Die Entdeckung der Thonerde in kleinen Mengen hat bekanntlich insofern Schwierigkeiten als nicht flüchtige organische Substanzen ihre Fällung unter Umständen verhindert und gewisse Reagentien, die zu ihrer Nachweisung gebraucht werden, namentlich Kali- oder Natronlauge, meist selbst thonerdehaltig sind. In meiner Arbeit über spectral-analytische Reaction der Metallsalze der Eisengruppe (siehe diese Berichte 1875, p. 1534) wies ich auf p. 1539 darauf hin, dass sich Thonerdesalze durch ihre Wirkung auf organische Farbstoffe leicht spectral-analytisch kennbar machen lassen und behielt mir weitere Mittheilungen über den Gegenstand vor. In weiterem Verfolg desselben habe ich nun verschiedene Farbstoffe in ihrem Verhalten zu Thonerde untersucht und habe gefunden, dass sich die theilweis schon bekannte Purpurinreaction vor Allem empfiehlt, um Thonerde spectralanalytisch nachzuweisen; sie ist sehr charakteristisch und so empfindlich, dass 1 Milligramm Alaun mit Leichtigkeit erkannt werden kann und frei von den oben erwähnten störenden Einflüssen, denen die gewöhnlichen Reactionen auf Thonerde unterliegen, so dass sie in der Hand des Analytikers sich in hohem Grade nutzbar erweisen dürfte. Bei genauerer Untersuchung dieser Reactionsverhältnisse stellte sich heraus, dass Purpurin auch auf Magnesia in sehr empfindlicher Weise reagirt, so dass $\frac{1}{10}$ Milligramm krystallisirten wasserhaltigen Magnesiumchlorids ($MgCl_2 + 6aq$) dadurch noch mit Sicherheit angezeigt wird. Auch

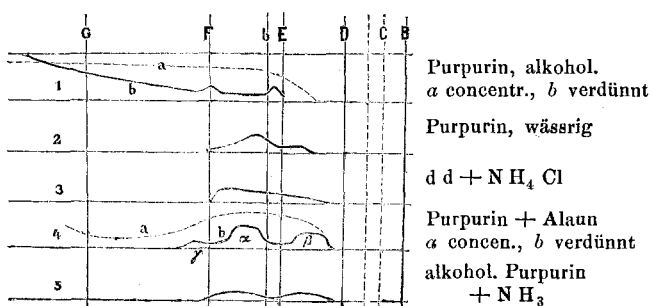
¹⁾ Vergl. Otto, Lowenthal und Gruber: Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür. Ann. d. Chem. u. Pharm. 150, 101.

²⁾ Benzoldisulfid wird beim Kochen mit Kalilauge in Benzolsulfhydrat und Benzolsulfinsäure umgewandelt. Analog verhält sich das Toluoldisulfid (vergl. oben diese Mittheilungen No. 441).

diese Reaction dürfte von Werth sein, obgleich wir sehr empfindliche Reagentien auf Magnesia bereits besitzen, denn letztere versagen öfter, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, ebenfalls bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von organischen Substanzen.

Reines Purpurin, wie ich es Hrn. Liebermann verdanke, in Alkohol gelöst, giebt in gesättigter Lösung ein Spectrum, in welchem der blaue Theil ganz ausgelöscht ist. Diese Auslöschung dehnt sich über Grün aus und endet in Gelb (siehe Curve 1a Fig. 1). Verdünnte strohgelbe alkoholische Lösung löscht blau nur theilweise aus und zeigt 2 deutliche Absorptionsstreifen auf *F* und *b* *E* (Curve 1b). In ver-

Fig. 1.



dünnterer wässriger Lösung zeigen sich diese Absorptionsstreifen nicht, statt dessen erscheint eine stärkere Absorption im Grün zwischen *F* und *b* eine schwächere in gelb rechts von *E* (Curve 2).

Diese Reaction scheint von Gegenwart einer Spur Alkali abhängig zu sein, denn durch NH_3 tritt sie höchst intensiv hervor, während der geringste Essigsäureüberschuss die Flüssigkeit gelb färbt und dann nur eine schwache Absorption in Blau übrig lässt. Bei Gegenwart von viel Salmiak (der der nachfolgenden Reaction nicht wesentlich Eintrag thut) erstreckt sich die Absorption von *F* bis *D* allmählig nach *D* hin abnehmend (Curve 3).

Die Purpurinsorten des Handels zeigen diese Reactionen, namentlich die in Curve 1b, öfter nicht oder nur undeutlich; solche sind dann für vorliegenden Zweck nicht brauchbar. Durch Sublimiren derselben erhält man aber sofort ein geeignetes Präparat¹⁾.

Versetzt man aber die sehr verdünnte wässrige Lösung des Purpurins mit einer verdünnten Alaunlösung, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit schön roth und jetzt erschienen zwei kräftige Absorptionsstreifen α und β zwischen *E* und *D* und *F* und *b*, ausserdem bei gewisser

¹⁾ Purpurin ist jetzt zu ziemlich billigem Preise per Gramm 20 Pfennige im Handel. Ich bemerke noch, dass Curve 1 in dem Holzstock, dessen Correctur mir nicht zuzuging, etwas verzeichnet ist, sie muss näher an die Horizontale gerückt werden.

Concentration auch noch ein dritter schwächerer γ bei F (Curve 4). Ist die Lösung zu stark gefärbt oder zu thonerdereich, so fliessen alle drei Streifen zu einem zusammen (Curve 4a), verdünnt man aber nach und nach, so kommt man bald an einen Punkt, wo sie sich trennen. In sehr verdünnten Lösungen erscheinen sie schmaler als in Curve 4. Andere Thonerdesalze reagiren ganz ähnlich wie Alaun. Bei Gegenwart von viel Salmiak sind die Streifen mehr nach der blauen Seite des Spectrums hin verschoben.

Die Reaction zeigt sich am schönsten in ganz schwach alkalischen Lösungen. Um sie zu beobachten verfähre man folgendermassen: Man giebt in ein Reagensglas circa 2 Cubikcentimeter Wasser, dazu 3 Tropfen alkoholischer gesättigter Purpurinlösung und einen Tropfen vierfach verdünnten Ammoniaks; es erscheint dann die Reaction Curve 2, dann giebt man einen Tropfen der Alaunlösung hinzu. Bei verdünnteren Lösungen erscheinen dann allmählig, bei concentrirten rascher die Streifen α und β Curve 4. Bei sehr thonerdearmen oder salmiakreichen Flüssigkeiten lässt stärkerer Zusatz von Purpurintinktur (4—5 Tropfen) die Reaction noch besser hervortreten. Bei Gegenwart von nur $\frac{1}{2}$ Milligramm Alaun erscheinen die Streifen erst nach mehreren Minuten. Ein Tropfen reiner Essigsäure [die man so verdünnt hat, dass 1 Tropfen dann 2 Tropfen vierfach verdünnten Ammoniaks neutralisirt] zu der Probe gegeben erreichte die Thonerdestreifen α und β Curve 4 nicht (Unterschied von Magnesia s. u.) Grössere Mengen Essigsäure schwächen sie, ohne sie zu zerstören. Rätlich ist es, die Essigsäure behufs Unterscheidung zwischen Al_2O_3 und MgO nicht eher zuzusetzen, als bis seit Bildung der Streifen einige Minuten verflossen sind. Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure im Ueberschuss zerstört sie, Neutralisiren stellt sie wieder her. Bei nicht zu geringem Thonerdegehalt kommt die Reaction in schwach sauren Flüssigkeiten jedoch deutlich zum Vorschein. Das Neutralisiren einer solchen purpurinfarbigem Lösung mit verdünntem Ammon oder Essigsäure ist äusserst leicht, da mit alkalischer Reaction die Flüssigkeit kirschroth, mit saurer Reaction gelb wird.

Lösliche Magnesiumsalze geben genau dieselbe Reaction nur ist bei ihnen der Streifen β Curve 4 stärker als der Streifen α und der Zwischenraum etwas verwaschener. Die Magnesiumreaction ist aber noch empfindlicher und erscheint viel rascher als die Thonerdereaction (s. o.). Beide unterscheiden sich aber leicht, indem die Mg-Reaction durch einen ganz geringen Essigsäure-Ueberschuss sofort vernichtet wird, die Thonerdereaction aber nicht.

Mir gelang es, mit Hülfe dieser Reaction Magnesia in folgenden Substanzen nachzuweisen: Weinsäure, Citronensäure, Himbeersaft, Kirschsaft, Fliedersaft, Urin, Zucker, alles Körper, wo die grosse Menge

gegenwärtiger, nicht flüchtiger, organischer Substanz die Erkennung des geringen Magnesiagehalts durch Ammon, Salmiak und Natriumphosphat verhindert.

Stört in solchen Fällen die Farbe die Säfte, so kann man dieselbe leicht durch einige Tropfen Eau de Javelle und HCl (die natürlich vorher auf ihre Reinheit zu prüfen sind) entfernen. Bei Untersuchung solcher thonerde- oder magnesiaarmen Flüssigkeiten thut man am besten 2 Cubikcentimeter davon vorsichtig mit NH_3 oder A zu neutralisiren, in letzteren Fall einen Tropfen vierfach verdünnten Ammons im Ueberschuss, dann hinreichend Purpurinctur (3 bis 4 Tropfen pro 2 Cubikcentimeter der Probe) zuzusetzen. Die Streifen kommen dann, falls Al_2O_3 oder MgO zugegen, sofort zum Vorschein¹⁾. Säuert man dann vorsichtiger mit Essigsäure an (s. o.), so verschwinden die Streifen völlig, falls man nur mit MgO zu thun hat, verbleiben aber bei Gegenwart von Al_2O_3 . Sind beide Körper gegenwärtig, so verrieth sich die Anwesenheit von MgO durch die starke Schwächung der Reaction durch Zusatz von Essigsäure.

Eisensalze, Mangansalze, Thonsalze und Zinksalze, Alkali und alkalische Erdsalze geben diese Reaction nicht. Eisensalze und Zinksalze im Ueberschuss stören aber die Reaction auf gegenwärtige Thonerde und müssen diese daher zuerst entfernt werden.

Dieses geschieht am besten durch Versetzen der eisenhaltigen Lösung mit Weinsäure und Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss, dann Fällung des Eisens mit Schwefelammonium und Abfiltriren, Aussäuren des Filtrats mit möglichst wenig HCl, Kochen und Filtriren zur Abscheidung des Schwefels. Zu 2 Cubikcentimetern der erhaltenen Flüssigkeit fügt man dann einen Tropfen der gesättigten, alkoholischen Purpurinlösung; wird sie dadurch gelblich gefärbt, so neutralisirt man vorsichtig mit verdünntem NH_4 , bis sie kirschroth oder weinroth erscheint und beobachtet mit dem Taschenspectroskop gegen den Himmel (a. a. O. p. 1534).

In einer Lösung, die fünfzig Mal so viel Eisenvitriol als Alaun enthielt, konnte ich so ein Milligramm Alaun auf das Sicherste nachweisen. Sehr schätzbar ist die Methode zur Untersuchung organischer Flüssigkeiten z. B. Wein u. dgl., die oft mit Alaun „geschönt“ werden.

Hier lässt sich wegen der Gegenwart organischer Körper die Thonerde auf gewöhnlichem Wege nur schwierig finden. Es dürfte sich

¹⁾ Zu bemerken ist, dass Purpurin in alkoholischer Lösung mit Ammoniak auch ohne Thonerde zwei schwache verwaschene Streifen zeigt (siehe Curve 5). Mit alkoholischen Lösungen haben wir es aber bei diesen Untersuchungen nicht zu thun. Die wenigen Tropfen Alkohol aus der Purpurinlösung schaden nicht.

mit dieser Reaction Thonerde und Magnesia noch in anderen Produkten organischen Ursprung nachweisen lassen, worin man sie bisher noch nicht vermuthet hat.

Bei Gegenwart von Salzen von HCl oder NH_4Cl schlägt sich das Purpurin mit der Thonerde oder der Magnesia als Lack leicht nieder. Derselbe giebt in der Flüssigkeit fein vertheilt allerdings noch dieselbe Reaction wie Curve 4, besser thut man aber in solchem Falle den Lack mit Essigsäure zu lösen und dann wieder vorsichtig zu neutralisiren.

Als Spectroskop benutze ich nach wie vor das Taschenspectroskop in der Art, wie ich es in diesen Berichten p. 1534, Jahrgang 1875 beschrieben. Neuerdings habe ich daran ein kleines Vergleichungsprisma anbringen lassen, welches gestattet, zwei Spectren neben einander zu sehen, das des unveränderten Lichts und das Absorptionsspectrum. Die Vergleichung beider gestattet nicht nur die genaue Ortsbestimmung der Absorptionsstreifen, sondern auch bessere Erkennung der durch Absorption hervorgerufenen Helligkeits-Unter-

Fig. 2.

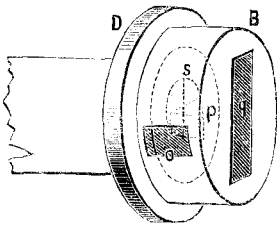
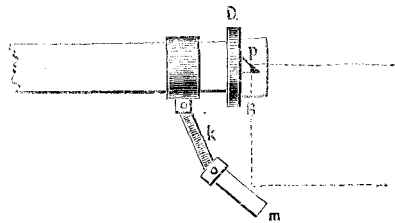


Fig. 3.

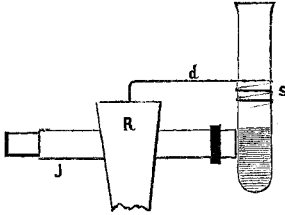


schiede. Fig. 2 stellt den Kopf des so veränderten Spectroskops in Naturgrösse perspectivisch, Fig. 3 im Grundriss dar. *D* ist die Scheibe der Spaltplatte, durch deren Drehung man den Spalt enger und weiter machen kann; *B* eine Blechkapsel mit den Oeffnungen *q* und *o*. *S* (Fig. 2) ist der Spalt, an dem das rechtwinklige Prisma *P* sitzt. Dasselbe reflectirt die durch die seitliche Oeffnung *o* kommenden Strahlen in dem untern Theil des Spalts, während der obere freie Theil desselben die Strahlen aufnimmt, die durch die Oeffnung *q* kommen. Am Rohr des Spectroskops sitzt ein Spiegel *m*, der mittelst Kugelgelenk *k* in jede beliebige Lage gebracht werden kann. Man richtet das Instrument, in einem Retortenhalter gespannt, auf eine Lichtquelle (Lampen- oder blaues Himmelslicht) und stellt dann den Spiegel *m* (Fig. 3) so, dass er die Strahlen der Lichtquelle durch die seitliche Oeffnung *o* wirft und man im Gesichtsfelde zwei fast gleich helle Spectren über einander sieht¹⁾.

¹⁾ Die Firma Schmidt & Haensch in Berlin hält Taschenspectroskope dieser Einrichtung vorrätzig. Um den Spiegel *m* richtig einzustellen, hält man das Auge

Die zu beobachtenden Flüssigkeiten hält man im Reagensglase, welches an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen mittels 2 Fingern gefasst wird, dicht vor die Oeffnung q . Noch bequemer

Fig. 4.



ist zum Halten der Gläser ein Drath d (Fig. 4), der in dem Kork des das Spectroskop J tragenden Retortenhalters R steckt und am andern Ende eine Spirale s trägt. Gewöhnliche Bunsen'sche Spectralapparate eignen sich, weil durch die Vergrößerung im Fernrohr eine sehr starke Lichtschwächung erfolgt, zu diesen Beobachtungen nicht so gut. Man

kann sie aber sofort verwendbar machen, wenn man das Fernrohr herauschraubt und mit dem Auge direct in das Prisma sieht. Man erblickt dann ein sehr helles und zu Absorptions-Versuchen trefflich geeignetes Spectrum, wenn Lampen- oder Himmelslicht in das Spaltrohr fällt.

Berlin, im October 1876.

446. Joseph Georg Boguski: Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge.

(Eingegangen am 14. November.)

Vor sechs Jahren veröffentlichte F. Hurter ¹⁾ seine theoretischen Anschauungen über die Geschwindigkeit der chemischen Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure. Die Hurter'sche Publication enthält aber keine experimentellen Daten und drückt ganz *a priori* aus, dass die in einem Zeitmomente gelöste Zinkquantität dem in Lösung enthaltenen Schwefelsäurehydrat direct proportional ist.

Auf diesen Grundsatz gestützt stellt F. Hurter eine mathematische Formel auf, in welcher der Coëfficient α enthalten ist, der nach seiner Meinung die Energie der chemischen Wirkung charakterisirt. Es lässt sich aber sehr leicht beweisen, dass der Werth von α keine constante Grösse für eine und dieselbe Reaction bei constanten Bedingungen ist, folglich diese Energie auch nicht charakterisiren kann.

Ich beschäftigte mich seit einiger Zeit mit demselben Gegenstande und habe jetzt bereits einige positive Resultate erhalten. Da aber in der chemischen Literatur und auch in der Hurter'schen Publication

in der Höhe der Oeffnung O (Fig. 2) in der Richtung des Strahles Bm (Fig. 3) und bewegt den Spiegel bis man, dicht daran vorbeisend in der vorderen Fläche des Prismas P die Lichtquelle als Spiegelbild erblickt.

¹⁾ Chemical News, Vol. 22, No. 569, p. 193.