

Gründen schon jetzt derselben den Vorzug geben zu dürfen. Besonders verdient hier die Thatsache hervorgehoben zu werden, dass die besprochene Reaction nur bei Anwendung von salpetriger Säure, dagegen durch kein anderes Oxydationsmittel gelingt, ein Umstand, welcher nachdrücklich gegen die erstere Interpretation spricht.

Nicht minder massgebend dürfte hier noch die ziemlich nahe liegende Analogie der Hydrazine mit dem Hydroxylamin sein, welche bekanntlich nach V. Meyer¹⁾ durch salpetrige Säure glatt in Wasser und Stickoxydul zerlegt wird, zumal wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylhydrazin seiner Constitution nach durch bloße Aufnahme von Wasser unter Sprengung der Stickstoffkette in Diphenylamin und Hydroxylamin zerfallen könnte.

Ob die vorliegende zunächst nur für das Diphenylhydrazin untersuchte Reaction auf die bei den übrigen unsymmetrischen secundären Hydrazinen zutreffen wird, muss einstweilen dahingestellt bleiben; sollte es sich jedoch bestätigen, so wäre damit in der salpetrigen Säure ebenfalls ein bequemes Reagens zur Unterscheidung dieser Basen gefunden; die primären liefern leicht zersetzliche Nitroderivate, welche durch Wasserabspaltung in die dem Diazobenzolimid entsprechende Verbindungen übergehen, die secundären werden entweder in die correspondirenden Nitrosamine zurückverwandelt oder in stickstoffreichere Nitroderivate übergeführt.

Aehnlich werden sich voraussichtlich die tertiären Basen verhalten, bei den quaternären Verbindungen dagegen darf man mit ziemlicher Sicherheit erwarten, dass sie von dem Reagens entweder überhaupt nicht angegriffen oder in solche Körper verwandelt werden, welche dem von Baeyer und Caro entdeckten Nitrosodimethyl-Anilin²⁾ analog constituirt sind.

494. F. von Lepel: Beitrag zur Kenntniss der spectralanalytischen Reaction auf Magnesiumsalze.

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im 17. Hefte der „Berichte“ dieses Jahrganges hat mein verehrter Lehrer, Herr Prof. Vogel in Berlin, eine Arbeit über die empfindliche Purpurin-Reaction der Thonerde- und Magnesiumsalze veröffentlicht. In der Absicht, die Magnesia neben den Alkalien und alkalischen Erden spectroscopisch nachzuweisen, hatte ich bereits im Sommer d. J. verschiedene Versuche angestellt und gefunden, dass Magnesiumsalze die Lage der Absorptionsstreifen von Purpurin in ganz

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 175, 141.

²⁾ Diese Berichte VII, 809.

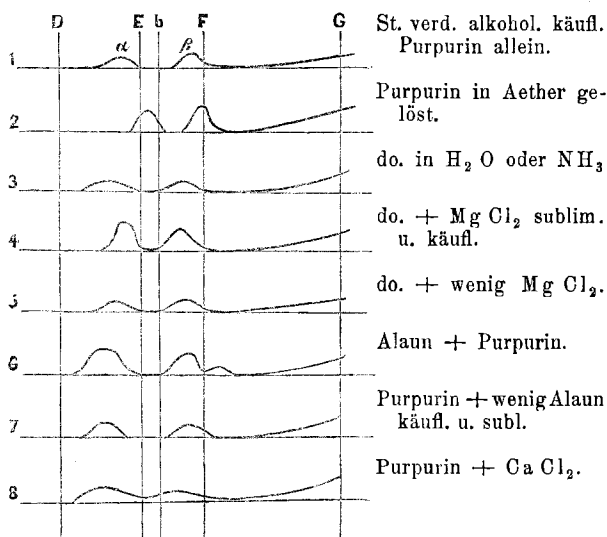
charakteristischer Weise, analog den Thonerdesalzen, modificiren. Mit freundlicher Genehmigung des Herrn Vogel, mit dem ich, ohne es zu ahnen, dasselbe Feld bearbeitet und die gleiche Reaction gefunden habe, erlaube ich mir, noch folgende vorläufige Notizen über den Gegenstand zu geben.

Um das Purpurinspectrum (pag. 1642. d. Ber. d. J.) Curve 1 zu erhalten, bedarf es in der That eines durchaus reinen, sublimirten Präparates.

Mehrere Purpurinsorten, die untersucht wurden, zeigten in alkoholischer Lösung, stark verdünnt, die Absorptionsstreifen (Fig. 1), von denen β dicht an E heranreichte, α dagegen bei b begann und sich bis F hinzog. Bei G war eine schwache Verdunklung zu bemerken. Eine genaue Grenze der Streifen, wie sie sich bei sublimirtem Purpurin findet, war bei den gewöhnlichen Sorten nicht festzustellen, die Ränder waren vollständig verschwommen. Auffallend war eine geringe Verschiebung der Streifen nach dem Roth zu, welche nach einiger Zeit, manchmal erst nach einigen Tagen eintrat. Die strohgelbe Flüssigkeit hatte dann einen rosa Schein angenommen, ein Umstand, der vielleicht auf Absorption von NH_3 aus der Laboratoriums- resp. Zimmerluft zurückzuführen ist. Die Lage der Absorptionsstreifen auf Eb und F bei alkoholischer Lösung sind das einzige Kriterium für die Reinheit des Purpurins. Nimmt man eine wässrige, ammoniakalische (Fig. 3) oder ätherische (Fig. 2) Lösung, so zeigen sämtliche Purpurinsorten — auch eine mir gütigst vom Herrn Vogel übersandte — gleiche Spectra. Auch gegen Alkalien verhalten sich die bez. Lösungen aller untersuchten Proben gleich — selbst Spuren einer sehr verdünnten Ammoniakflüssigkeit bewirkten intensiv rosa bis weinrothe Färbung; ebenso der geringste Zusatz einer Säure Zerstörung der ursprünglichen und Auftreten anderer, ganz schwacher Streifen, endlich Entfärbung der Flüssigkeit.

Die Absorptionsstreifen der verschiedenen Purpurinsorten plus einem Magnesiumsalze sind stets dieselben, überall aber hat die Concentration der Lösung einen, wenn auch nur unbedeutenden Einfluss auf die Ausdehnung der Streifen. Bei nicht sublimirtem Purpurin liegt das Maximum der Verdunklung zwischen D und E , nahe an E und zwischen b und F . Ein Tropfen einer Lösung von 1 Theil $\text{Mg Cl}_2 + 6 \text{ aq}$ in 10 Theilen H_2O bewirkt fast genau an derselben Stelle stärkere Verdunklung, bei etwas mehr Mg Cl_2 eine Fluorescenz, bei grösserer Verdünnung ist dagegen das Magnesiumspectrum von dem Purpurinspectrum schwieriger zu unterscheiden. Es gelingt jedoch, nach einiger Uebung, noch 0,12 Mgr. Mg Cl_2 nachzuweisen. Hat man dagegen sublimirtes Purpurin in alkoholischer Lösung, so ist der Nachweis der kleinsten Mengen von Mg Cl_2 überaus leicht. (Vergl. Fig. 4 und 5).

Um Thonerde- und Magnesiumsalze nebeneinander zu constatiren, ist es gleichfalls vortheilhafter, sich des sublimirten Purpurins zu bedienen, obgleich man mit dem käuflichen auch zum Ziele kommen kann. Von 1 Theil Alaun in 10 Theile Wasser gelöst, geben 5 Tropfen mit 2 Cc. H_2O verdünnt nach Zusatz jeder Purpurinsorte ein Spectrum, welches sich von dem auf gleiche Weisehergestellten Magnesiumspectrum wesentlich unterscheidet. Abgesehen von der weit stärkeren Fluorescenz der Alaunlösung, zeigt der Streifen β ein grössere Breite, als der entsprechende Magnesiumstreifen. Der erste beginnt näher an D , der letztere reicht bis auf E (Fig. 4 und 6).



Der Zwischenraum zwischen α und β ist beim Magnesium etwas verdunkelt. Der Streifen α geht beim Aluminium weiter über F hinaus, als beim Magnesium. Zehnfache Verdünnung (Fig. 7) beider Lösungen zeigt dagegen fast völlige Coincidenz der Magnesium- und Aluminiumstreifen. Denn das Maximum der Verdunklung β fällt beim Magnesium in den Streifen β vom Aluminium, so dass nahe an E fast keine Absorption mehr wahrzunehmen ist. Diese feinen Unterschiede der beiden Spectren sind aber nur von geringem praktischen Werthe, da es sich in der Regel um sehr geringe Mengen von Magnesium oder Aluminium handelt.

Das brauchbarste Mittel zur Erkennung beider Körper neben einander bleibt immer ein geringer Zusatz von Essigsäure, welche die Magnesiumstreifen, nicht aber die Aluminiumstreifen zerstört. — Es kann nun aber die Purpurinreaction auf Thonerde und Magnesia in störender Weise durch die Gegenwart der alkalischen Erden beeinflusst

werden. Diese Beobachtung wurde bei den Versuchen gemacht, die Magnesia in Gemengen neben den Erden und den Alkalien nachzuweisen. — Mit alkoholischem Purpurin geben die Erden allein zwar kein mit dem Magnesium- oder Aluminium-Spectrum gleiches — (man (Fig. 8) erhält vielmehr z. B. aus einer wässrigen Lösung von Ca Cl_2 plus alkohol. Purpurin zwei breite Absorptionsbänder, getrennt durch eine etwas hellere Parthie um *Eb*), — aber sind sie vorherrschend, so verdecken sie die gesuchte Magnesium- oder Aluminium-Reaction vollständig. Ohne praktische Bedeutung, aber doch von Interesse für das Studium der Reaction ist es, dass z. B. eine concentrirte Ca Cl_2 -Lösung mit Alkohol verdünnt und alkoholischem Purpurin versetzt starke Fluorescenz und genau das Magnesiumspectrum liefert. Mit derartigen alkoholischen Flüssigkeiten hat man es ja nicht zu thun. Aehnliche unerwünschte Uebereinstimmung mit dem Spectrum von Magnesium- plus Aluminiumsalzen fand sich bei einem Gemenge von Mg Cl_2 plus Ca Cl_2 zu gleichen Theilen. — Das Verhalten der Erdsalze gegen Säuren und Alkalien (kleine Mengen) ist in der wässrigen Purpurin-Alkoholösung mit dem der Magnesiasalze gleich.

Es schien also nur der eine Weg möglich, die Erden durch Fällung zu entfernen. Es empfiehlt sich aber nicht, kohlen-saures Ammoniak und Chlorammonium zu benutzen. Denn ein Ueberschuss von Salmiak beeinträchtigt die Mg- und Al-Reaction ebenfalls. Eben-sowenig würde wegen der vielen nöthigen Manipulationen die An-wendung von verd. H_2SO_4 und Alkohol praktisch sein. Um die Opera-tion schnell und in demselben Gefäss vornehmen zu können, muss sich der Niederschlag schnell und leicht absetzen und die Prüfung der oben stehenden Flüssigkeit auf Al und Mg gestatten.

Zu dem Zwecke wird die Probelösung in einem Reagensglase mit einigen Tropfen alkoholischen Purpurins gefärbt und mit Seignette-salz versetzt. Dadurch fallen die Erden heraus, während Mg und Al in Lösung bleiben. Jedes neutrale Alkalisalz der Weinsäure thut dieselben Dienste. Nach einigen Minuten ist die rosa gefärbte Flüssig-keit oben klar und kann auf Al, resp. mit Essigsäure auf Mg geprüft werden. Der krystallinische Niederschlag der weinsäuren Erden ist in kalter verdünnter Essigsäure, noch dazu bei der geringen Menge, unlöslich und mittelst der Linienspectren zu untersuchen.

Neben den Alkalien lässt sich das Mg leicht nachweisen, die Absorptionsstreifen behalten ihre Intensität und Lage, nur durch viel NH_4Cl verschieben sie sich ein wenig nach dem Blau zu.

Die Resultate der Prüfung auf Mg neben Thonerde- und Erd-salzen in thierischen und pflanzlichen Säften sind noch nicht voll-ständig geordnet, sollen aber später von mir mitgetheilt werden.

Für gewöhnliche Untersuchungen dürfte die neue Mg-Reaction, im Gange der Analyse ebenfalls zu verwerthen sein. Es kann vor-

kommen, dass man nach Anwendung eines zu grossen Ammoniak-Ueberschusses zum Ausfällen der Oxyde der 3. und 4. Gruppe, später mit phosphorsaurem Ammoniak einen flockigen Niederschlag erhält, der nicht phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, sondern phosphorsaure Thonerde ist. Statt den gewöhnlichen Weg zu seiner Prüfung einzuschlagen, kann man ihn schneller in HNO_3 eben auflösen, mit NH_3 fast neutralisiren und etwas alkoholisches Purpurin hinzufügen. Nach genauem Neutralisiren mit verd. NH_3 beobachtet man durch das Taschenspectroskop die Absorptionsstreifen, event. nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure und geben diese Aufschluss über die Anwesenheit von Thonerde neben der Magnesia, oder von dieser allein.

Poppelsdorf, im December 1876.

495. H. Landolt: Ueber die Anwendung des Projectionsapparates in chemischen Vorlesungen.

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Umstand, dass in einem grossen chemischen Hörsaal manche Apparate und die darin stattfindenden Vorgänge wegen ihrer Kleinheit aus einiger Entfernung nicht mehr deutlich gesehen werden können, hat mich schon seit einigen Jahren veranlasst, die bekannte Duboscq'sche Laterne, welche von den Physikern namentlich zur Projection optischer Erscheinungen benutzt wird, in meinen Vorlesungen anzuwenden. Es hat sich gezeigt, dass mit Hülfe derselben viele chemische Versuche in einer Weise sichtbar gemacht werden können, welche das Verständniss derselben oft wesentlich erleichtert, und ausserdem geeignet ist, die Aufmerksamkeit der Zuhörer in aussergewöhnlichem Grade anzuspannen. In Folge mehrfacher Anfragen, betreffs dieser Projectionen, erlaube ich mir einige Angaben darüber mitzutheilen, obgleich das Princip des Verfahrens längst bekannt ist und ähnliche Versuche auch schon von Tyndall und Anderen¹⁾ beschrieben worden sind. Dieselben beziehen sich aber fast ausschliesslich auf physikalische Erscheinungen. Im Uebrigen ist der Projectionsapparat in der Form der eigentlichen Laterna magica meist nur benutzt worden, um durchsichtige Glasbilder vergrössert auf einer weissen Wand darzustellen²⁾, wozu in neuerer Zeit namentlich die

¹⁾ Siehe z. B.: J. Tyndall. Die Wärme; deutsch von H. Helmholtz u. G. Wiedemann, 1867. — J. Tyndall. Das Licht; herausgegeben von G. Wiedemann, 1876. — Moigno. L'art des projections. Paris 1872.

²⁾ H. Vogel. Die Laterna magica als Hilfsmittel in chemisch-physikalischen Vorlesungen. Diese Berichte, VI, 1345.