

Es ist daher gerathen, falls man nicht obnehin mit Kalksalzen zu thun hat, zu der Untersuchungsflüssigkeit nach der Färbung mit Purpurin einen Tropfen Gypswasser zu setzen. Barytsalze geben die Reaction der Kalksalze nicht, Strontiansalze konnte ich noch nicht völlig kalkfrei erhalten, um ihr Verhalten festzustellen. Hr. v. Lepel schreibt dem Kalke, wenn er in grosser Menge vorhanden ist, eine ähnliche Reaction wie der Magnesia zu (siehe IX, S. 1847, Curve 8). In der That gilt dieses für die sogenannten chemisch reinen Kalksalze des Handels. Ich constatirte jedoch in denselben nach Ansfällung des Kalkes einen geringen Magnesiagehalt und bleibt noch zu untersuchen, inwieweit dieser die v. Lepel'sche Kalkreaction beeinflusst hat. Kleine Differenzen in der Stellung der Streifen sind nicht entscheidend, da die Absorptionsstreifen keine so feste Lage haben wie die Linien der Flammenspectren. Gegenwart von Salmiak erachte ich nicht in dem Grade schädlich wie Hr. v. Lepel. Es genügt, bei Gegenwart von viel Salmiak einige Tropfen mehr von der Purpurinctur zu nehmen, um die Reaction von Mg und Al sehr deutlich zu erhalten.

Bei dieser Gelegenheit will ich auf eine merkwürdige Eigenschaft der Lösung von Purpurin in reinem Wasser aufmerksam machen. Diese zeigt sich nämlich bei Gegenwart von wenig Alkali ausserordentlich lichtempfindlich. Andere Lösungen thatsächlich lichtempfindlicher Farbstoffe, wie Fuchsin, Alcannaroth, Sandalin entfärben sich selbst nach mehrtägiger Belichtung nicht (rascher erfolgt die Entfärbung damit gefärbter Stoffe). Die gedachte Purpurinlösung von der Intensität eines leichten Rothweines entfärbte sich aber bei heiterem Wetter schon binnen 10 Minuten und selbst Lampenlicht ist in 20 Ctm. Entfernung im Stande, binnen einer halben Stunde dieselbe merklich zu bleichen. Dass hierbei das Absorptionsvermögen für die gelben Strahlen eine Rolle spielt, dürfte nach meinen früheren Untersuchungen wohl als selbstverständlich erscheinen. Alkalische Carminlösung ist ebenfalls lichtempfindlich, doch bei weitem nicht so stark, als alkalische Purpurinlösung.

Berlin, im Januar 1877.

42. F. von Lepel: Ueber den Nachweis der Magnesia mit Hülfe des Spectroskopes.

(Eingegangen am 30. Januar.)

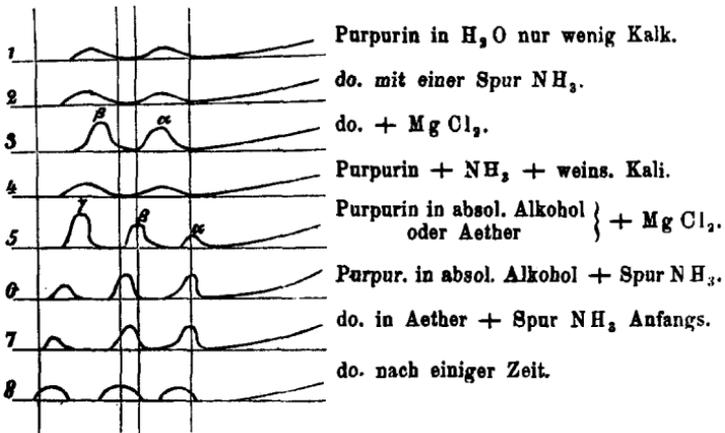
Im Anschluss an meine Mittheilung im 19. Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte, betreffend die Erkennung sehr geringer Mengen von Magnesia mit Hülfe der spectroscopischen Purpurin-
Reaction habe ich die Resultate einiger Versuche anzuführen.

Es kam zunächst darauf an, festzustellen, ob man der neuen Magnesiareaction bei Untersuchungen einen Vorzug geben, ob man sie überhaupt praktisch verwerthen könnte. Zu dem Ende wurde eine Reihe von Niederschlägen, Glührückständen, Aschenauszügen u. s. w. desgleichen mehrere thierische und pflanzliche Flüssigkeiten nach der spectralanalytischen Methode auf Thonerde und Magnesia zu prüfen versucht.

In der gewöhnlichen Kalilauge wurde die Thonerde leicht nachgewiesen. Die Kalilauge wurde stark mit reinem destillirtem Wasser verdünnt, dann erschienen nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischem Purpurins deutlich die charakteristischen Thonerdestreifen, welche auch nach dem schwachen Ansäuern mit verdünnter Essigsäure nicht verschwanden. Gewöhnliches Brunnenwasser liess die Magnesia erkennen, als ein Tropfen verdünnter Ammoniak (1:10) und weinsaures Kali¹⁾ neben dem Purpurin hinzugegeben war. Ohne weinsaures Kali war die Reaction nicht sicher wahrzunehmen, ein Beweis, dass die Menge des Kalkes im Wasser so gross war, die Reaction zu beeinträchtigen. Glührückstände aus einigen Wasseranalysen (enthaltend Al_2O_3 , MgO , CaO , K , Na). Sie wurden in Wasser, welches mit Salzsäure etwas angesäuert war, gelöst und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak die Lösung mit Purpurin und weinsaurem Kali versetzt. Es zeigten sich Thonerde- und Magnesiastreifen neben einander; nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure wurde die Absorption nur schwächer, verschwand aber nicht. In ähnlicher Weise wurde in den wässrigen Auszügen einiger Steinkohlen- und Braunkohlenaschen, in dem gleichen Auszuge mehrerer Holzkohlen- und Aschenarten sowie von Cigarrenasche die Magnesia mit grosser Leichtigkeit nachgewiesen. Es war nur nöthig, den Kalk mit weinsaurem Alkali zu fällen, um eine deutliche Reaction zu erhalten. Unterliesse man diese Operation, so würden sich zwar die Magnesiastreifen einstellen, sie wären aber so verwaschen und unscharf in ihren Grenzen, dass man sie aus den breiten Absorptionsstreifen (vergl. S. 1847, Curve d. d. vor. Jahrg. d. Ber.) des Kalkes nicht leicht herausfinden könnte. Die Löslichkeit der $MgCO_3$ in borsäuren Alkalien hat es manchmal zur Folge, dass man im Boracit die Magnesia anfangs nicht findet. (Vergl. Gmelin, Handb. der Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 247 und Arch. Pharm. 1875, 3, 40). Der Niederschlag, welchen man durch Na_2CO_3 in $MgSO_4$ erhält, löst sich in einer gesättigten Boraxlösung als borsäure Natron-Magnesia auf und kommt erst beim Erhitzen als drittel borsäure Magnesia wieder zum Vorschein. Die klare, kalte Lösung und ebenso eine Boracitlösung zeigen aber, mit Purpurin vermischt, deutlich die Magnesiastreifen.

¹⁾ Ich benutze jetzt an Stelle des Seignettesalzes das neutrale weinsaure Kali zur Abscheidung der alkalischen Erden.

Einige weiter unten anzuführende Versuche liessen vermuthen, dass die Fällung der alkalischen Erden, besonders des Kalkes, durch ein neutrales Salz der Weinsäure nicht immer erspesslich für die Deutlichkeit der Magnesiareaction sei. Es fand sich sogar, dass ein geringer Kalkgehalt der Probeflüssigkeit nicht schädlich sei. Denn, wie eine Prüfung ergab, war ein Gemisch von kalkhaltigem Brunnenwasser mit reinem Wasser nicht im Stande, das Magnesiumspectrum zu verändern. Setzte man aber 2 Tropfen einer Chlorcalciumlösung (Gehalt 1:10) hinzu, so trat sofort eine undeutliche Magnesiareaction ein. Das Verhalten des Kalkes gegen die Purpurinlösung verdiente daher eine genauere Untersuchung. Es war schon früher bemerkt (S. 1848, IX. Jahrg. d. Ber.), dass unter Umständen Kalk- und Magnesiumspectrum völlig übereinstimmen können, dass ein Gemenge von Kalk- und Magnesiumsalzen ein dem Thonerdespectrum identisches veranlassen kann. Ist aber der Kalkgehalt einer Flüssigkeit bei Abwesenheit der Magnesia sehr gering (auch sogenanntes destillirtes Wasser ist bisweilen durch unvorsichtiges Destilliren kalkhaltig), so hat man nach Zusatz von Purpurin ein Spectrum wie mit ganz reinem Wasser. (Fig. 1). Enthielt das Wasser eine Spur Ammoniak, aber nicht Kalk, so liegen die Absorptionsstreifen fast wie bei dem Magnesiumspectrum, nur dass β etwas näher an D beginnt und nicht bei E abschneidet. (Fig. 2.) Mit einem Kalksalz in geringster Menge versetzt, verschwindet α ,



während β bleibt. Theilt man nun diese Flüssigkeit in zwei Theile und setzt zu dem einen etwas $MgCl_2$ (1:10), so tritt sofort die Magnesiareaction auf. (Fig. 3). Setzt man zu dem andern Theil aber ausserdem noch etwas $CaCl_2$, so entsteht eine undeutlich begrenzte Absorption. Man hat es in der Gewalt, auf diese Weise schliesslich ein dem Magnesia- und Thonerde-Spectrum gleiches hervorzubringen. Das Resultat. ist, dass eine geringe Menge von Kalksalzen der Magnesia-

reaction ebenso nützlich, als eine grössere schädlich ist. Um die Grenze dieser entgegengesetzten Wirkungen derselben Substanz festzustellen, war ein Chlorcalciumpräparat aus Aetzkalk ¹⁾ hergestellt, welches absolut frei von Magnesia war. Enthielt die angewandte Chlorcalciumlösung in 1 CC noch 0,004 Gr. CaCl_2 , so lieferte sie mit Purpurin das Kalkspectrum (vgl. Curve 8, S. 1847, Jahrg. IX d. B.) Mit einer Spur verdünntem Ammoniak und weinsaurem Kali versetzt, traten dann zwei Streifen auf, wie bei $\text{NH}_3 + \text{Purpurin}$ (Fig. 4). MgCl_2 hinzugeben, lieferte in dieser Flüssigkeit erst nach dem Fällen mit weinsaurem Kali die deutliche Magnesiareaction. Erst als der Kalkgehalt 0,0008 Gr. im CC. betrug, trat die Erscheinung ein, dass der minimale Zusatz von NH_3 den Streifen zwischen *D* und *E* verschwinden liess, MgCl_2 darauf das Magnesiumspectrum hervorrief und weinsaures Kali es nicht deutlicher machte. Dasselbe war bei einem Kalkgehalt von 0,0005 Gr. und weniger im CC. natürlich der Fall. Wie die zu grosse Menge an Kalk muss übrigens bei dieser spectroscopischen Prüfung auf Magnesia auch ein Ueberschuss von Ammoniak vermieden werden. Denn wenn man zu 2 CC. H_2O 0,1 CC. MgCl_2 (1 : 10) und 0,5 CC. NH_3 (1 : 10) hinzufügt, so erhält man keineswegs das Magnesiumspectrum, sondern die Streifen, welche Ammoniak + Purpurin hervorbringen. Stumpft man das Alkali etwas mit verdünnter Essigsäure ab, so treten dann aber an den bekannten Stellen die Magnesiastreifen auf.

In den Kreis der Untersuchungen wurden ausser den oben genannten Substanzen und einigen technischen Produkten, wie Zucker, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, besonders Thier- und Pflanzflüssigkeiten gezogen. Ueberall war die Zahl der nothwendigen Operationen, um die Gegenwart der Magnesia zu constatiren, eine äusserst geringe. Mehr um die Reaction und die ihr schädlichen Einflüsse zu studiren, als um die Magnesia zu suchen, welche ja überaus verbreitet ist, wurden daher die folgenden Arbeiten unternommen.

Von thierischen Flüssigkeiten wurde die Magnesia in der Glasflüssigkeit des Auges nachgewiesen. Ein Zusatz von weinsaurem Kali war nicht erforderlich. Es schien aber so, als ob das Coaguliren der Eiweisskörper der Reaction schädlich wäre. Spätere Versuche müssen darüber Aufschluss geben. Die Molken von Kuhmilch gaben mit Purpurin nach Zusatz von weinsaurem Kali und Abscheidung des Caseins eine sehr deutliche Magnesiareaction. Ebenso leicht war es nach Abscheidung des Kalkes im Harn von Menschen und einigen Hausthieren die Magnesia zu bemerken. Der benutzte Pferdeharn war nicht mehr ganz frisch und gab bereits eine sehr bedeutende Abscheidung

¹⁾ Aetzkalk aus Marmor erhalten, wurde in reinem H_2O gelöscht und aus dem Kalkwasser oxalsaurer Kalk gefällt. Dieser wurde geglüht, in HCl (reiner) gelöst und wiederholt gefällt. Durch diese Operation musste offenbar alle MgO , wenn sie wirklich spurenweise im Rohmaterial enthalten war, entfernt werden.

von einem weissen Niederschlage. Durch die gelbe Farbe der Flüssigkeit einer frischen Ochsen-galle wurde das Blau im Spectrum auch nach starker Verdünnung absorbiert. Nichts desto weniger traten mit Purpurin sofort die Magnesiastreifen auf.

Von einer Anzahl von Pflanzen wurden Stengel oder Blätter fein zerschnitten und mit warmem Wasser digerirt. Man war leicht in der Lage nach Abscheidung des Kalkes eine ganz unzweifelhafte Magnesiareaction zu erhalten. Die Gegenwart anderer Salze beeinträchtigte dieselbe nicht. — Die Beeren von *Rosa canina* wurden zerrieben und theils mit kaltem, theils mit warmem Wasser einige Zeit digerirt. Nach dem Filtriren liess sich in beiden Proben mit Hülfe von Purpurin und weinsaurem Kali die Magnesiareaction beobachten. — Apfel- und Birnensaft, auf dieselbe Weise erhalten, gab bei der Untersuchung das gleiche Resultat. — Um das Verhalten der eiweiss-haltigen Verbindungen festzustellen, wurde die Frucht von Leindotter zerrieben und mit Wasser, dem eine Spur thonerdefreier Kalilauge zum Lösen der Eiweisskörper hinzugefügt war, längere Zeit digerirt. Erst nach 24 Stunden gab Purpurin mit dem Filtrat das Magnesia-spectrum. Beim Aufkochen der stickstoffreichen Substanzen erschien dasselbe noch deutlicher, obgleich die Probeflüssigkeit in Folge der Coagulation der Eiweisskörper trübe geworden war. Der etwaige Kalkgehalt war in diesem Falle nicht schädlich und brauchte nicht entfernt zu werden. Dass durch das Aufkochen und Coaguliren der Eiweisskörper die Magnesiastreifen deutlicher wurden, lehrte auch die mit Leinmehl angestellte Probe. Das Mehl wurde einen halben Tag mit kaltem Wasser digerirt und der Kleister durch Filtriren abgesondert. Ohne das Aufkochen waren die Magnesiastreifen undeutlich. (Vgl. das Verhalten der Glasflüssigkeit des Auges.) Ein Zusatz von weinsaurem Kali vor oder nach dem Aufkochen machte die Reaction nicht deutlicher. Die Probe mit verdünnter Essigsäure zeigte die Abwesenheit der Thonerde in diesen wässerigen Auszügen.

Auf die Gegenwart von Pflanzenfetten war bei den vorstehenden Versuchen keine Rücksicht genommen. Denn es war mit lauter wässerigen Lösungen operirt, in welche die Fette nicht übergehen. Sollte es sich aber darum handeln, einen ätherischen Auszug zur Gewinnung der Fette zu machen, um darin etwaige Spuren der Magnesia nachzuweisen, so verdient zunächst das Verhalten der ätherischen Purpurinlösung gegen Magnesiasalze Beachtung. — Purpurin in absolutem Alkohol gelöst giebt bekanntlich ein Spectrum mit zwei Absorptionsstreifen, auf *E b* und auf *F*, und eine Verdunkelung bei *G*. Genau ebenso ist das Spectrum einer ätherischen Purpurinlösung. Setzt man zu der alkoholischen Flüssigkeit etwas Wasser, so verschieben sich beide Streifen nach dem Roth und haben verwaschene Ränder. Auffallender noch ist die Erscheinung bei Zusatz von $MgCl_2$ (1 : 10) zur alkoholi-

schen, strohgelben Purpurinlösung. Es entsteht ein dritter neuer Streifen γ zwischen D und E , während die beiden anderen zwar bleiben, sich aber etwas nach dem Violet hin verschieben (Fig. 5). Am schärfsten begrenzt und relativ am intensivsten ist γ , während β und α etwas weniger scharf begrenzt und α am schwächsten ist. Derselbe Streifen γ tritt auch auf, wenn man zum Aether mit Purpurin etwas Alkohol und $MgCl_2$ hinzufügt. Zugleich beobachtet man eine starke Fluorescenz der Flüssigkeit. Hat man stark verdünnten Alkohol, so giebt $MgCl_2$ nur zwei Streifen — es sind die früher beobachteten Magnesiastreifen. Einige Tropfen verdünnter Essigsäure zerstören in der magnesiahaltigen Aetherlösung zuerst die Fluorescenz und rosa Farbe. Es bleibt aber anfangs der Streifen γ noch sichtbar, während die beiden anderen auf Eb und F zurückkehren. Die Farbe wird die des ätherischen Purpurins — strohgelb. Ein etwas grösserer Zusatz von Essigsäure zerstört schliesslich den Streifen γ , aber nicht die strohgelbe Färbung, obwohl die Lösung eben sauer reagirt. Ja selbst ein Ueberschuss von concentrirter Essigsäure vermag die gelbe Farbe und die Streifen auf Eb nicht zu zerstören. — Aehnliche Erscheinungen treten bei der $MgCl_2$ -haltigen Purpurinlösung in absolutem Alkohol ein, nur mit dem Unterschiede, dass die Essigsäure die Färbung viel leichter ganz vernichtet. Soviel zur Charakteristik dieser Magnesia-reaction.

Ein sehr ähnlicher dritter Streifen war bereits früher beobachtet und sein Auftreten auf einen äusserst geringen Ammoniakgehalt der alkoholischen Purpurinlösung zurückgeführt (Fig. 6). Lässt man Purpurin in absolutem Alkohol einige Tage in einem nicht verkorkten Reagensglase stehen, so geht die strohgelbe in eine rosa Farbe über und dann tritt zwischen D und E nahe bei D noch ein ganz schwacher unscharf begrenzter Absorptionsstreifen auf¹⁾. Auch einige Tropfen destillirten Wassers, das einige Tage alt war, verursachten diese Erscheinung. Aetherisches Purpurin mit einem Tropfen Ammoniak liefert den dritten Streifen nur im Anfang (Fig. 7). Er reicht hier näher an D , als in der alkoholischen Lösung und nach kurzer Zeit, während durch Schütteln die unter dem Aether stehende Ammoniakflüssigkeit vom Purpurin immer intensiver gefärbt, die Farbe des Aethers immer matter wird, breiten sich alle drei Streifen aus, α und β nach dem Roth, γ nach beiden Seiten (Fig. 8). Die beiden ersten verlieren dabei bedeutend an Intensität. Essigsäure zerstört in alkoholischer und ätherischer Lösung auch diesen durch Ammoniak hervorgebrachten Streifen vollständig. Seine Lage nahe an D unterscheiden ihn ganz

¹⁾ Die Empfindlichkeit der strohgelben alkoholischen Purpurinlösung gegen Alkali ist sehr bedeutend. Versuche mit Kali haben ergeben, dass ein Gehalt von 0.00004 Grm. KOH im CC. noch eine wahrnehmbare rosa Färbung hervorruft.

charakteristisch von dem entsprechenden Magnesiastreifen. Dass viel Ammoniak mit alkoholischem Purpurin ein besonderes Paar von Absorptionsbändern giebt, wurde schon früher erwähnt (vgl. auch diese Berichte IX, S. 1644, Anmerk. und S. 1847, Curve 3). Die Gegenwart von Thonerdesalzen ändert das Purpurinspectrum im Aether nicht.

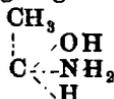
Man müsste danach, wie es scheint, im Stande sein, etwaige Spuren von Magnesiumsalzen in Fetten an dem Auftreten des Streifens γ zu erkennen. Es gelang jedoch nicht, sie nachzuweisen. Dagegen war der von der Gegenwart des Ammoniaks herrührende Streifen deutlich in den ätherischen Lösungen von thierischen Fetten, die bereits einige Tage gestanden hatten, wahrzunehmen. Die ätherischen Auszüge einiger Pflanzensamen zeigten nur die Streifen auf *E* β und *F*. Nach 24 Stunden dagegen stellte sich auch hier der dritte Streifen ein. Auffallend dürfte diese Erscheinung wohl nicht sein bei der Eigenschaft der Fette, aus der Luft Gase aufzunehmen. —

Poppelsdorf, im Januar 1877.

43. Robert Schiff: Zur Constitution des Chloralammoniaks und des Aldehydammoniaks.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Schon seit längerer Zeit beschäftigte ich mich damit Thatsachen aufzusuchen, welche der häufig angenommenen Formel



für das Aldehydammoniak zur Stütze dienen könnten; aber wegen der geringen Beständigkeit jenes Körpers war ich bisher zu keinem entschiedenen Resultate gelangt. Eine Hauptsache wäre es natürlich gewesen, in jenem Additionsprodukt eine Hydroxylgruppe nachweisen zu können, wodurch das Vorhandensein einer Amidgruppe selbstverständlich geworden wäre, da wir wohl die Formel:



als, die Constitution des Aldehydammoniaks möglicherweise ausdrückend, betrachten können.

Die gewöhnlichen Mittel zur Prüfung auf die Existenz einer Hydroxylgruppe, versagen jedoch im vorliegenden Falle völlig den Dienst. Sowohl Chloracetyl als Acetanhydrid als auch Phosphorchlorid spalten das Aldehydammoniak augenblicklich in seine Componenten, welche dann, unabhängig von einander, weiteren Zersetzungen unterliegen.