

unter Anwendung eines von Carl Zeiss angefertigten, im Original beschriebenen Mikrospektralapparates. Es wurde an grünen, gelben und blaugrünen Zellen im Gaslicht und im Sonnenlicht experimentirt. Das Maximum der Wirkung kommt nach Engelmann dem rothen Licht (zwischen B und C) zu, nach Pfeffer (*Pflanzenphysiologie* I, 1881, 211), Draper und Sachs dagegen dem gelben; letztere experimentirten aber an makroskopischen Objekten, und das rothe Licht wird nach Engelmann von den oberflächlichsten Chlorophyllschichten derselben zu stark absorhirt, um auf die innere Hauptmasse derselben noch kräftig einwirken zu können.

Herter.

Ein neuer Hülfapparat zur Spektralanalyse von Hugo Schulz (*Pflüger's Archiv* 28, 197—199). Verfasser beschreibt ein zerlegbares Doppelkästchen mit parallelen Glaswandungen, welches zwei verschiedene Flüssigkeiten übereinander aufnimmt und zur Vergleichung ihrer Absorptionserscheinungen dient.

Herter.

Analytische Chemie.

Maassanalytische Bestimmung und Trennung der Metalle von A. E. Haswell (*Repert. d. analyt. Chem.* 1882, 243—250). Verfasser hat es unternommen, an der Hand des Werkes von E. Fleischer: »die Titrirmethode als selbständige, quantitative Analyse« die Maassanalyse der am häufigsten vorkommenden Metalle und deren maassanalytische Trennung nach dem heutigen Stande der analytischen Chemie zu prüfen und, wo es von Vortheil erschien, ältere Methoden sowohl der Trennung, wie der Bestimmung durch neue bewährtere zu ersetzen.

Zu diesem Zwecke werden in 4 Tabellen die Trennungen und maassanalytischen Bestimmungen folgender Gruppen von Metallen angeführt:

Tabelle I.

Metalle der Gruppe V: Cadmium, Wismuth, Kupfer, Silber, Blei.

Tabelle II.

Metalle der Gruppe VI: Arsen, Zinn, Antimon nebst Quecksilber (Edelmetalle, Gold und Platin werden nicht angeführt).

Tabelle III.

Metalle der Gruppen II, III und IV: Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Zink, Uran, Nickel, Kobalt, alkalische Erden.

Tabelle IV.

Modification der Bestimmung des Mangans, Zinks, der Alkalierden und Alkalien bei Abwesenheit von Kobalt und Nickel. — Baryum wird stets in einer besonderen Partie bestimmt. Proskauer.

Trennung des Baryums von Strontium und Calcium durch neutrales, chromsaures Kali von Mescheszerski (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 399). Der Verfasser findet mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit des chromsauren Strontiums, die Löslichkeit des chromsauren Baryums in heissem Wasser (1:23000) und Essigsäure und die Eigenschaft desselben, fremde Salze mit niederzureissen, die Methode nur zur qualitativen, nicht zur quantitativen Trennung der drei Metalle geeignet. Will.

Ueber den veränderlichen Titerwerth der Uranlösung von A. E. Haswell (*Repert. d. analyt. Chem.* 1882, 251). K. Brookmann (vgl. *diese Berichte* XIV, 2301) hat auf den veränderlichen Titerwerth des Uranacetats innerhalb der Verbrauchsgrenze von 20 bis 40 ccm dieser Lösung aufmerksam gemacht; in der citirten Abhandlung ergänzt Verfasser diese Titerwerthe für den Verbrauch von 1—20 ccm des Titers. Es zeigt sich dabei, dass bei einem Verbrauche von 1.2 ccm des Urantiters 1 ccm desselben 0.004167 g P_2O_5 entspricht, während bei dem Verbrauche von 20 ccm 1 ccm davon gleich ist 0.005 g P_2O_5 . Proskauer.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis und zur Frage der chemischen Induktion überhaupt von F. Kessler (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 381). Die von Cl. Zimmermann über den rektificirenden Einfluss des Mangansulfats beim Titiren von salzsaurer Eisenoxydullösung durch übermangansaures Kali mitgetheilten Erfahrungen sind schon früher (*Pogg. Annal.* 119, 225—226) vom Verfasser beschrieben worden. Derselbe erklärte die früher mitgetheilten Thatsachen daraus, dass in Flüssigkeiten zusammen gelöste, gegenseitig indifferente Stoffe unter einander aktiv werden können durch andere, in derselben Flüssigkeit vor sich gehende chemische Umsetzungen, was er mit dem Ausdruck »chemische Induktion« bezeichnete. Er beschreibt noch eine Reihe analoger Processe. Will.

Die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode von C. Stükel, Th. Wetzke und P. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 353). Nach einer Reihe von im Original mitgetheilten Versuchen hat sich das folgende Verfahren als das empfehlenswerthe erwiesen.

20 beziehungsweise 25 ccm kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welchen 0.1—0.2 g P_2O_5 enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht und mit soviel concentrirter Ammonitratlösung und soviel

Molybdänlösung versetzt, dass die Gesamtflüssigkeit 15 pCt. Ammonnitrat enthalte und auf 0.1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung vorhanden seien. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbad auf 80—90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, filtrirt und mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit 2½procentiger Ammoniakflüssigkeit in ein Becherglas gespült, durch Umrühren gelöst und mit der Ammoniakflüssigkeit auf etwa 75 ccm aufgefüllt. Auf 0.1 g P_2O_5 werden dann 10 ccm Magnesiainmixture unter beständigem Umrühren eingetröpfelt, der Niederschlag nach zwei Stunden abfiltrirt, mit 2procentigem Ammoniak gewaschen und nach dem Trocknen 10 Minuten über der Bunsenflamme, dann noch 5 Minuten über dem Gebläse geglüht. Die Concentration der Lösungen ist folgende:

Molybdänlösung: 150 g molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 L gelöst und in 1 L Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewichte gegossen.

Concentrirte Ammonnitratlösung: 750 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 L gelöst.

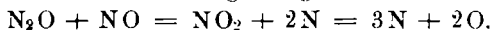
Verdünnte Ammonnitratlösung: 100 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 L gelöst.

Magnesiainmixture: 55 g krystallinisches Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 L 2½procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Will

Zersetzung des Stickstoffoxyduls und eines Gemenges von Stickstoffoxydul mit Stickoxyd in der Glühhitze von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 374). Stickoxydul wird vollständig zersetzt, wenn es bei Ausschluss von Luft über ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlen-saurem Natron geleitet wird, so dass die Menge desselben sowohl aus dem Volumen des dabei gebildeten Stickstoffs, als auch aus der Menge des zu chromsaurem Natron oxydirten Chromoxyds berechnet werden kann, indem 1 Volum Stickoxydul 1 Volum Stickgas liefert und 1 ccm desselben 2.286 mg Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Durch die Glühhitze allein (d. h. wenn das Gas über glühenden Bimsstein geleitet wurde) wurden nur 28.2 pCt. des Stickoxyduls zersetzt. Da Stickoxyd allein bei Ausschluss von Luft durch ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlen-saurem Natron nicht verändert wird, so war es interessant, ein Gemenge von Stickoxydul und Stickoxyd in dieser Hinsicht zu prüfen.

Der Versuch ergab, dass dann das Stickoxydul und ein ihm gleiches Volum Stickoxyd allen Sauerstoff an das Chromoxyd abgibt und nur ein etwaiger Ueberschuss des Stickoxyds die Mischung unverändert passirt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Dieselbe findet nicht statt, wenn das Gasgemenge nur über glühenden Bimsstein geleitet wird.

Darnach lässt sich das Stickoxydul auch in einem Gemenge mit Luft oder Sauerstoff bestimmen, wenn man das Gas über Quecksilber auffängt, einige Tropfen Kalilauge und soviel reines Stickoxyd hineinbringt, dass nach Absorption der gelben Dämpfe noch ein Ueberschuss davon bleibt. Wird das Gas dann langsam durch eine mit Chromoxyd und Natriumcarbonat erfüllte, zum Glühen erhitzte Röhre geleitet, aus welcher die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, so giebt sowohl das Stickoxydul, als auch ein demselben gleiches Volum Stickoxyd allen Sauerstoff ab, während der Ueberschuss des Stickoxyds unverändert entweicht.

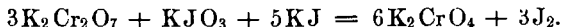
Will.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase von O. Knoblauch (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 335) Die von Valentin angegebene Methode, deren Prinzip auf der Verbrennung des Leuchtgases mittelst Platinschwamm in einer Platinröhre bei Ueberschuss von Luft und Aufsaugen der gebildeten Schwefelsäure in festem, kohlenurem Kali besteht, wird in der Hinsicht abgeändert, dass die Verbrennung in einer mit wenig Platinasbest beschickten Glasröhre vollzogen wird und die Schwefelsäure in einer ganz verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat absorbiert wird.

Die eingehend mitgetheilte Beschreibung des Verfahrens und die Abbildung des Apparates müssen im Original nachgesehen werden.

Will.

Ueber die Einwirkung des doppelt chromsauren Kalis auf Jodkalium und die Alkalität des einfach chromsauren Kalis von M. Richter (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 368). Die Ausscheidung von Jod bei der Einwirkung von Jodkalium auf Kaliumbichromat ist nicht wie E. Donath glaubt, einem Gehalt des letzteren an freier Chromsäure zuzuschreiben. Die Einwirkung geschieht gemäss folgender Gleichung:



Während Donath auf Grund der Jodausscheidung etwaige freie Chromsäure in Bichromatlösungen nachweisen zu können glaubte, kann man dieselbe Reaktion vielmehr benutzen, um in Monochromaten Bichromate zu erkennen.

Die Reaktionsfähigkeit wird erhöht, wenn gleichzeitig mit dem Jodkalium jodsäures Kali zugefügt wird.

0.1 mg Bichromat mit Jodkalium und jodsäurem Kali gelöst und mit CS₂ geschüttelt gaben nach wenigen Augenblicken erkennbare Reaktion. Bei längerem Stehen sind noch geringere Mengen nach-

weisbar. Der Verfasser tritt der Ansicht von Mohr entgegen, wonach das Bichromat als das neutrale Salz aufzufassen sei. Das Auftreten von Ammoniak bei der Destillation von Chlorammonium mit Kaliummonochromat hat seinen Grund in der Dissociation des chromsauren Ammoniaks. Mit Phenolphthaleinpapier lassen sich keine basischen Eigenschaften des Kaliumbichromats nachweisen. Will.

Eine Methode, das Pikrotoxin aus seiner Lösung als unlösliches Salz auszuschcheiden, sowie über eine quantitative Bestimmung des ersteren (Vorläufige Mittheilung) von R. Palm (*Repert. f. analyt. Chem.* 1882, 265—267). Aus einer Lösung von Pikrotoxin wird dasselbe durch ammoniakalisches, basisches Bleiacetat vollständig gefällt; durch Zersetzen des in Wasser suspendirten Bleiniederschlages mittels Schwefelwasserstoffs, Auswaschen des Bleisulfids mit ammoniakhaltigem Wasser, bis dasselbe nicht mehr bitter schmeckt, erhält man eine Lösung des Pikrotoxins, aus welcher dasselbe nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt erhalten werden kann. — Will man eine Lösung von Pikrotoxin in Ammoniak nach äquivalenten Verhältnissen (Ammonpikrotoxin) darstellen, so braucht man nur obigen Bleiniederschlag mit Ammonsulfat gelinde zu erwärmen. — Gelingen es, eine Verbindung mit Pikrotoxin zu constanter Zusammensetzung ausfindig zu machen, so wäre die quantitative Bestimmung desselben ermöglicht; immerhin ist das oben erwähnte Verhalten zu basischem Bleiacetat behufs seiner Ausscheidung aus Bier und Leichentheilen von nicht unwesentlicher Bedeutung. Proskauer.

Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. Kiesling: »Bestimmung des Nicotins im Tabak« von G. Dragendorff (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 383; siehe auch *diese Berichte* XV, 1771).

Ueber den in der Praxis zulässigen Entflammungspunkt des Petroleums von L. Liebermann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 329). Bei einer Reihe der gebräuchlichsten Petroleumlampen wurde bestimmt, in welcher Weise durch die Lampenflamme das in dem Oelbehälter befindliche Petroleum erwärmt wird. Unter Berücksichtigung der hierbei erhaltenen Zahlen und der Maximaltemperaturen der verschiedensten europäischen Gegenden erklärt der Verfasser ein Petroleum, dessen Entflammungspunkt über 60° C. liegt, für in Europa überall verwendbar. Will.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum von L. Liebermann (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 321). Der Verfasser beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes, der sich von den seither zu diesem Zweck construirten durch Einfachheit und leichte Handhabung auszeichnet. Die Resultate, welche mittels desselben erhalten werden,

sind nach den mitgetheilten Versuchen unabhängig von der Form und Grösse des Apparats und der Petroleummenge, und unabhängig vom Zündmittel, namentlich auch von der Entfernung desselben vom Petroleum. Nur der elektrische Funke mit geringer Wirkungszone giebt zu hohe Resultate. — Der Apparat besteht am zweckmässigsten in einem 1.5—2 cm weiten, ungefähr 10 cm hohen, dickeren Röhrentheil, welcher sich nach unten verjüngt und in ein dünneres Röhrenstück von etwa 25 cm Länge übergeht, welches eine oder auch zwei angeblasene Kugeln und einen festen, mit einer durch den Finger verschliessbaren Oeffnung versehenen Kautschuckballon trägt (siehe die Zeichnung im Original). — Der Apparat wird mit Petroleum bis zu einer gewissen Grenze gefüllt und nach Einführung eines Thermometers langsam in einem Luft- oder Wasserbad erwärmt. Von Grad zu Grad wird durch Zusammendrücken des Kautschuckballons Luft durch das Petroleum getrieben und vor die Oeffnung ein brennendes Streichholz gehalten. Ein fortwährendes Durchblasen von Luft ist nicht zu empfehlen. Der Entflammungspunkt wird dabei zu hoch gefunden, weil die Ansammlung einer beträchtlicheren, zum Zustandekommen einer Explosion nöthigen Dampfmenge verhindert wird.

Will.

Zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette von Kratschmer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 399). In einem Capillarrohr wird auf die zu prüfende Substanz ein Quecksilbertröpfchen gebracht und dann das Röhrchen oben zugeschmolzen. In dem Augenblick, wo der Körper schmilzt, sinkt der Quecksilbertropfen. Der Versuch kann mit derselben Probe beliebig oft wiederholt werden.

Will.

Zur Butterprüfung von J. Munier (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 394). Der Verfasser hat ein Jahr lang jeden Monat reine Butterarten auf ihren Gehalt von flüchtigen Fettsäuren geprüft und gefunden, dass von Februar bis August eine merkliche Steigerung desselben, dann wieder eine stetige Abnahme stattfindet. Die niedrigsten Zahlen bleiben beträchtlich hinter der von Reichert und Anderen festgestellten Grenze (12.4—14 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali für gute Butter) zurück. — Um keinen zu grossen Spielraum für die Fälschung zu lassen, müsste man hiernach für die verschiedenen Monate auch verschiedene Grenzen ansetzen.

Will.

Einwirkung von Wein auf Kaolin von R. Kayser (*Repert. d. analyt. Chem.* 1882, 242—243). Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dass es nicht mehr statthaft sein kann, aus einem Thonerdegehalt von 0.3—0.4 g per Liter auf stattgefundenen Alaunzusatz zum Wein zu schliessen, besonders da noch zu berücksichtigen ist, dass das Schönen mit Thon nicht selten wiederholt an demselben

Weine vorgenommen wird. Das Lösungsvermögen des Weines der als Thon vorhandenen Thonerde gegenüber ist wesentlich durch den Gehalt an Säuren, sowie durch die Temperatur bedingt. Proskauer

Eine Methode zur Analyse des Senfs von A. R. Leeds und E. Everhardt (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 21, 389). Hassal hat in seinem Buche »Ueber die Verfälschung der Nahrungsmittel, London 1876« eine Methode zur Analyse des Senfs angegeben, deren Resultate indess zum Theil auf Berechnungen mit nicht genügenden Grundlagen beruhen. Die Verfasser haben folgende Methode ausgearbeitet: Feuchtigkeit und Asche werden wie gewöhnlich bestimmt. Das Oel wird mit Aether, dann das rhodanwasserstoffsäure Sinapin und das myronsaure Kali mit Alkohol extrahirt, wobei das Myrosin mit der Cellulose ungelöst zurückbleibt. Nach dem Abdampfen des alkoholischen Auszugs wird bei 100° getrocknet und gewogen. Hierauf wird nach dem Glühen des Rückstandes aus dem zurückbleibenden, schwefelsauren Kali das myronsaure Kali berechnet und das rhodanwasserstoffsäure Sinapin aus der Differenz gefunden. Aus dem Rückstand des alkoholischen Auszugs wird mit einer 1/2 procentigen Sodalösung das Myrosin ausgezogen, der Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach abermaliger Wägung das Ganze gegläht und die Asche in Abzug gebracht. Die Lösung des Myrosins wird annähernd mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, 50 ccm von Ritthausen's Kupfervitriollösung zugesetzt, dann genau mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und der grüne Niederschlag, die Kupferverbindung des Myrosins, bei 110° getrocknet, gewogen und die Asche desselben bestimmt. Das Gesamtgewicht des Niederschlags nach Abzug der Asche ist gleich dem vorhandenen Myrosin.

Nach dieser Methode lieferte ein von Thurber und Co. in New-York dargestelltes, braunes Senfmehl folgende Zahlen:

Feuchtigkeit	6.9	
Myronsaures Kali	0.61	
Rhodanwasserstoffsäures Sinapin	11.19	
Myrosin	28.70	
Oel	29.21	
Cellulose (aus der Differenz)	19.55	
Asche	3.84	will.