

Analytische Chemie.

Beiträge zur Azotometrie von C. Mohr (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 26). Die Schlösing'sche Methode der Stickstoffbestimmung in salpetersauren Salzen und Düngermischungen durch Reduktion mittelst Eisenchlorür und Messen des gebildeten Stickoxydgases, will der Verfasser nach dem Vorgange von Muntz dadurch verbessern, dass er während der Reaction einen Strom von Kohlensäure durch den Zersetzungskolben gehen lässt, wodurch ein Zurücksteigen vermieden und die Entwicklung des Stickoxyds erleichtert wird. Die Kohlensäure wird dann durch Aetznatronlauge (1.2—1.25 spec. Gew.) absorbiert.

Dieser Notiz ist die Beschreibung eines einfachen Azotometers beigelegt.
 WIL.

Arsenprobe der Pharmakopoe und einige neue Silberverbindungen von Th. Poleck und K. Thümmel (*Arch. Pharm.* 222, 1—20). Ein mit concentrirter Silberlösung betupftes Papier färbt sich durch Arsenwasserstoff bekanntlich gelb mit braunem Rande; Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff rufen ähnliche Erscheinungen hervor. Wird in eine concentrirte Lösung von Silbernitrat (1 Theil Nitrat in 1 Theil Wasser) unter beständigem Schütteln Schwefelwasserstoff geleitet, bis das austretende Gas Jodzinkstärkelösung blaut, so erhält man einen gelbgrünen Niederschlag, der mit verdünnter Salpetersäure gewaschen werden kann, bei 180° C. noch unzersetzt bleibt, durch Wasser aber in Schwefelsilber und Silbernitrat zerlegt wird. Die Analyse der Verbindung führte zur Formel $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$. Dieselbe entsteht auch durch Erhitzen von gefällttem Schwefelsilber mit rauchender Salpetersäure. — Trägt man in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 40 Theilen Silbernitrat in 30—35 Theilen Wasser, 5 Theile reinen Schwefel, so scheidet sich ein grüngelber Niederschlag aus, welcher mit verdünnter Salpetersäure wiederholt befeuchtet und eingedampft in ein braunviolettes schweres Pulver übergeht, das mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen wird und die Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ besitzt. — Leitet man Arsenwasserstoff in eine concentrirte unter 0° abgekühlte Lösung von Silbernitrat, so erstarrt dieselbe zu einer krystallischen eigelben Masse, welche sich unter Silberabscheidung bald zersetzt und deshalb Darstellung in reiner Form unmöglich macht. Aus der Analyse der Zersetzungsprodukte wurde die Zusammensetzung $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ gefolgert. Die Krystalle sind in wenig Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich. Auch durch Eintragen von feingepulvertem Arsen in concentrirte Silberlösung wird die gelbe Verbindung erhalten. — Lässt man Phosphorwasserstoff, welcher durch einen Strom Kohlensäure verdünnt ist, in Silbernitratlösung eintreten, so wird die Lösung gelb und setzt

beim Verdünnen Phosphorsilber ab. Die gelbe Verbindung besteht nach der Analyse der Zersetzungsprodukte aus $\text{Ag}_3\text{P} \cdot 3\text{AgNO}_3$ — Durch Einleiten von Antimonwasserstoff in die concentrirte Lösung von Silbernitrat wurde die gelbe Lösung der Verbindung $\text{Ag}_3\text{Sb} \cdot 3\text{AgNO}_3$ erhalten. Zur Darstellueg eines relativ reinen Antimonwasserstoffgases wurden 400 Theile 2 pCt. Natriumamalgam mit 8 Theilen frisch reducirten Antimons zusammengeknetet und durch allmähliche Zugabe von Wasser zersetzt. — Bei der berührten Arsenprobe geben 0.006 mg arseniger Säure nach 15—20 Minuten noch einen deutlich erkennbaren gelben Fleck. Als Arsenflecken dürfen nur jene angesehen werden, welche die charakteristische gelbe Farbe mit braunem bis braunschwarzem Raude zeigen und durch Benetzen mit Wasser in Schwarz übergehen.

Schertel.

Indigotin zur Salpetersäurebestimmung in Wasser und sein Verhalten zu Oxydationsmitteln von J. Skalweit (*Rep. analyt. Chem.* IV, 1—5). Verfasser hat Versuche angestellt, den Wirkungswerth des Indigotins gegen Oxydationsmittel quantitativ festzustellen. Da eine ausführliche Publikation noch bevorsteht, so sei als Resultat der bisherigen Versuche nur angeführt, dass Indigotin in sehr grosser Verdünnung auf Wasserstoffhyperoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure im Verhältnisse des in den Verbindungen vorhandenen disponiblen Sauerstoffes wirkt.

Schertel.

Anwendung von Bromsäure in der Alkalimetrie mit Hämatoxylin als Indicator von A. Levin (*Rep. analyt. Chem.* IV, 5). Die von Guyard als Grundlage der Alkalimetrie vorgeschlagene geschmolzene Borsäure giebt auch mit Hämatoxylin wie mit den übrigen Indicatoren nur verwaschene unsichere Farbenübergänge.

Schertel.

Die bei dem Ausbruch des Kratakau zu Batavia am 27. August 1883 gefallenen vulkanischen Aschen von A. Renard (*Bull. acad. Roy. Belg.* [3] 6, 495—506). Die zu Batavia, also etwa 250 Kilometer vom Vulkan entfernt, gesammelte Asche bildet einen grünlichgrauen Staub, dessen fast unfehlbare Partikel etwa 0.1 mm Durchmesser besitzen, und unter dem Mikroskop als glasige, mit Blasen durchsetzte Masse erscheinen. Die darin mit Sicherheit bestimmten Mineralien gehören zum Plagioklas, zu einem rhombischen Pyroxen, zum Augit und Magnetit. Die Analysen ergaben: Kieselsäure 65.04, Thonerde 14.63, Eisenoxyd 4.47, Eisenoxydul 2.82, Manganoxydul: Spuren, Magnesia 1.20, Kalk 3.34, Kali 0.97, Natron 4.23, Glühverlust 2.74 pCt. Die grosse Menge der glasartigen Partikelu macht eine Vertheilung der erhaltenen Werthe auf die verschiedenen genannten Mineralspecies illusorisch. Die Asche scheint durch Zerpulverung einer feuerflüssigen Masse entstanden, deren Theilchen durch Expansion von Gasen fort-

geschleudert und in der Atmosphäre rapide abgekühlt worden sind. Wasserdampf spielt zwar eine wichtige Rolle bei Eruptionen, doch liessen sich flüssige Einschlüsse nicht nachweisen.

Gabriel.

Bestimmung freier Schwefelsäure in Weinsäurelösungen von C. O. Weber (*Chem. Ztg.* VII, 1654). Freie Schwefelsäure giebt sich neben Weinsäure leicht zu erkennen, wenn eine Probe* der betreffenden Lösung auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad unter Zusatz von einigen Körnchen Zucker eingedampft wird. Bei Gegenwart der Mineralsäure tritt Schwärzung ein. Nach dieser Methode ist es auch möglich, nach Zusatz von mehr als der Hälfte der zur Zersetzung von Calciumtartrat nöthigen Schwefelsäure die zur vollständigen Zersetzung noch fehlende Menge zu bestimmen. Die freie Weinsäure bildet nämlich mit dem Rest des Calciumtartrats ein lösliches Bitartrat, und in einer filtrirten Probe lässt sich nach Zusatz von etwas Zucker und Eindampfen mit allmählich zugesetzten, abgemessenen Mengen $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure die noch fehlende Quantität der letzteren bis auf 1—1.5 pro Mille genau ermitteln.

Will.

Einige Bemerkungen über die Anwendbarkeit der Schlösing'schen Ammoniakbestimmungsmethode auf Pflanzenextrakte von E. Schultze (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 13). E. Bosshard hat gezeigt (*diese Berichte* XVI, 2774), dass bei Gegenwart von Glutamin die Bestimmung des Ammoniaks in Pflanzensäften und Pflanzenextrakten nach der Schlösing'schen Methode keine brauchbaren Resultate liefern kann, dass aber auch die Gegenwart von Asparagin die Genauigkeit der Analysen nach jener Methode beeinträchtigt. E. Schultze findet, dass, wenn man die über die Extrakte gestellte Säure schon nach 48 Stunden zurücktitrirt, auch bei einem asparaginhaltigen Pflanzenextrakt die Ammoniakbestimmung annähernd genau wird, da das Asparagin von kalter Kalkmilch in den ersten 24 Stunden gar nicht, in den zweiten 24 Stunden nur äusserst wenig angegriffen wird. Wenn aber Zweifel sind, ob neben Asparagin auch Glutamin vorhanden ist, dann wird in der Regel eine andere Methode vorzuziehen sein.

Will.

Ueber eine Methode der Ausscheidung und quantitativen Bestimmung des Digitalins, Digitaleins und Digitins von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 22). Die Gewinnung der Glykoside aus dem Kraut von Digitalis wird zweckmässig folgenderweise ausgeführt. Das gröblich gepulverte Material wird mit Wasser erschöpft, der Auszug bis zur Entfärbung über Thierkohle filtrirt und das Filtrat bis zur vollständigen Fällung mit Bleiacetat versetzt. Zu der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird eine Lösung von Bleiessig und alkoholischem Ammoniak (12 Theile Bleiessig und 1 Theil Liquor

Dzondii) zugesetzt, wodurch die Bleiverbindung der Glykoside gefällt wird, welche nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Wird nun filtrirt, so enthält das Filtrat alles Digitalein. Aus dem Rückstand wird das Digitalin mit Chloroform und zuletzt das Digitin mit Alkohol ausgezogen.

Das Verhalten des Digitalins gegen Bleiessig und alkoholisches Ammoniak kann besonders auch zur Ausscheidung desselben bei Vergiftungsfällen benutzt werden. Unter denselben Bedingungen wird auch das Pikrotoxin und das Solanin gefällt.

Während aber der Bleiniederschlag des Pikrotoxins schleimig ist und auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure safrangelb wird, ist derjenige des Digitalins gelatinös und wird durch concentrirte Schwefelsäure fleischfarbig. Der Bleiniederschlag des Solanins ist sandig, färbt sich mit Schwefelsäure dunkel rehfarben und nimmt auf Zusatz von etwas Zucker eine violette, später blau werdende Färbung an.

Will.

Ueber die Bestimmung der Stärke von C. O'Sullivan (*Chem. Soc.* 1884, 1—10). Die fein gemahlene Cerealien werden durch Extraktion mit Aether von Fett befreit, mit Alkohol vom specifischen Gewichte 0.9 von Zucker und gewissen Albuminoiden, mit Wasser von 35—38° von den Amylaneu. Der Rückstand wird mit ca. 45 ccm Wasser in einen Kolben gespült, einige Minuten unter Umschütteln auf 100° erhitzt, mit 0.03 g Diastase versetzt und eine gute Stunde der Einwirkung derselben bei 62—63° überlassen. Dann wird zehu Minuten gekocht, filtrirt und Filtrat und Waschwasser auf 100 ccm aufgefüllt. In aliquoten Theilen der Flüssigkeit wird dann die Maltose durch Fehling'sche Lösung, Maltose und Dextrin im Polarisationsapparate bestimmt. 1 Theil Stärke liefert 1.055 Theile Maltose; die Umwandlung von Stärke in Dextrin erfolgt ohne Gewichtsvermehrung. Die specifische Drehung der Maltose wird $[\alpha]_j = 154^\circ$ ($\alpha_D = 139^\circ$); die des Dextrins $\alpha_j = 222^\circ$ ($\alpha_D = 200.4^\circ$) angenommen.

Schotten.