

dunkelgrüne Lösung, aus welcher durch Einleiten von Kohlensäure neben Natriumbicarbonat die Natriumverbindung des Reactionsproductes von Alkali und Chlorophyll gefällt wird. Die durch mehrfache Operationen möglichst rein erhaltene Natriumverbindung wird beim Verdunsten der rein dunkelgrünen Lösung in absolutem Alkohol als amorpher harzartiger Rückstand gewonnen, welcher im auffallenden Lichte purpurroth und glänzend, im durchfallenden Lichte schön grün erscheint und ein dunkelgrünes Pulver liefert. Die Substanz ist löslich in Wasser. Durch behutsamen Zusatz von Essigsäure wird der mit Natrium vereinigte Körper gefällt in Gestalt grüner Flocken, welche in Aether mit dunkelgrüner Farbe sich lösen. Der nach freiwilliger Verdunstung des Aethers bleibende Rückstand zeigt durchaus das Ansehen der Natriumverbindung. Die Substanz unterscheidet sich aber leicht vom Chlorophyll. Sie ist ohne jedes Merkmal von Krystallisation, wird von kochendem Wasser und von Petroläther nicht, von Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht gelöst. Die Lösungen zeigen ein brillantes Grün mit deutlichem Stich ins Blaue (Unterschied von Chlorophyll) und deutlich rother Fluorescenz. Das Spectrum der ätherischen Lösung weist sechs Absorptionsbänder auf. Verfasser nennt die Verbindung Alkachlorophyll. Dieselbe widersteht der vereinigten Einwirkung von Licht und Luft weit länger als Chlorophyll. Wird die alkoholische Lösung mit Essigsäure versetzt und erwärmt, so verändert sich die grüne Farbe in schmutziges Purpur; unter den Zersetzungsproducten findet sich kein Phyllocyanin, das Hauptproduct ist höchstwahrscheinlich Phyllotaonin.

Schertel.

Analytische Chemie.

Trennung des Platins vom Iridium, von U. Antony (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendot.* 1892, I. Sem., 121—122, *Gazz. chim.* XXII, 1, 275—576). Verfasser hat vergeblich versucht, reines Iridium darzustellen. Er hat dann auf das von ihm gereinigte Metall nach dem Vorschlage von Mylius und Foerster (*diese Berichte* XXIV, 2424) Chlor und Kohlenoxyd bei 250° einwirken lassen und dabei ein Sublimat der Platinkohlenoxydverbindung erhalten; dasselbe bildete sich aber bald nicht mehr, auch nicht, als er die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Zinks steigerte. Hieraus schliesst Verfasser, dass

das Iridium bei Behandlung mit Chlor und Kohlenoxyd keine flüchtigen Verbindungen giebt und das auf die angegebene Weise von ihm gereinigte Iridium kein Platin mehr enthalte. Beide Schlüsse stehen im Widerspruch mit den gleichzeitig mit des Verfassers Mittheilung veröffentlichten Erfahrungen von Mylius und Foerster (*diese Berichte* XXV, 676 u. 677); der Widerspruch dürfte auf Grund der vom Verfasser gewählten Versuchsbedingungen zu erklären sein.

Foerster.

Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure, von M. Spica (*Gazz. chim.* XXII, 1, 117—123). Durch Titirung mit einer auf Natriumammoniumphosphat eingestellten Lösung von Kaliumferrisulfat kann man Phosphorsäure in vollkommen neutraler Lösung recht genau bestimmen. Als Indicator wendet man eine Lösung von Salicylsäure an; wartet man gegen Ende der Operation jedes Mal kurze Zeit, so dass der Niederschlag von Ferriphosphat sich aus den oberen Schichten der Lösung herabsenkt, so kann man das den geringsten Ueberschuss an Ferrilösung anzeigende Auftreten der violetten Färbung sehr gut wahrnehmen; Verfasser verwendet eine Eisenalaunlösung, von der 1 ccm 0.001 g P_2O_5 entspricht. Um die Phosphorsäure, z. B. aus Thomasschlacke, von Eisen, Thonerde und Mangan zu trennen, bewährte sich die Methode am besten, dass man das Material mit Schwefelsäure abraucht, bis der Rückstand nur noch eben von der Säure durchtränkt ist und dann mit absolutem Alkohol aufnimmt. Die Lösung wird vom Alkohol befreit und für die Titirung unter Anwendung von 1 Tropfen Phenolphthalein neutralisirt.

Foerster.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in verdünnter Lösung, von R. Nasini und V. Villavecchia (*Gazz. chim.* XXII, 1, 97—114). Bei Untersuchung von verdünnten Rohrzuckerlösungen, welche 1.2588 bis 0.3350 g desselben in 100 ccm enthielten, ergab sich, dass das spezifische Drehungsvermögen mit zunehmender Verdünnung regelmässig anstieg. Aus 6 Bestimmungen wird die Gleichung $[\alpha]_D = 69.962 - 4.86958 p + 1.86145 p^2$ berechnet, welche die Ergebnisse der Versuche genügend genau wiedergiebt. Obgleich die Bestimmungen gleich denen von Pribrom (*diese Berichte* XX, 1848) mit einem Landolt-Lippich'schen Polaristrobometer ausgeführt wurden, haben sie doch gerade das Gegentheil von den von jenem Forscher erhaltenen Resultaten ergeben; die Verfasser vermögen für diese Abweichung keine Erklärung zu geben.

Foerster.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben in einem Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsproducte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Analyse von Molybdänglanz, Realgar und Auripigment, von P. Jannasch

und V. Wasowicz (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 94—100). Bei dem Auffangen der Verbrennungsproducte in Bromwasser (vergl. diese Berichte XXII, Ref. 820 und 821; XXIII, Ref. 470; XXIV, 3746; XXV, 124) greift besonders der Umstand störend ein, dass das überschüssige Brom und die bei der Reaction entstandene Bromwasserstoffsäure vor der Fällung der Schwefelsäure verdampft werden müssen. Den hiermit verbundenen Zeitaufwand umgeht man bei der Anwendung von Wasserstoffsperoxyd. Benutzt wurden drei Vorlagegefässe, u. z. bei der Analyse des Molybdänglanzes mit zusammen 150 ccm einer 3-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung. Die Verbrennung erforderte ungefähr anderthalb Stunden Zeit. Das Schiffchen wurde nach dem Erkalten gewogen, die Molybdänsäure mit ammoniakhaltigem Wasser extrahirt und in der filtrirten Flüssigkeit nach Verdunsten des Ammoniaks durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, das molybdänsaure Quecksilberoxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Molybdän übergeführt. Der analysirte grossblättrige Molybdänglanz aus Altenberg in Sachsen enthielt 56.36 pCt. Mo; 38.15 pCt. S; 1.64 pCt. Fe; 3.38 pCt. Gangart und 0.18 pCt. Wasser. — Bei der Analyse des Realgars und des Auripigments wurden etwa 500 ccm Wasserstoffsperoxydlösung vorgeschlagen; im Schiffchen blieben nur 0.5—0.6 pCt., bzw. 0.2—0.3 pCt. Gangart mit Spuren von Antimon.

Schotten.

Nachträgliche Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung, von P. Jannasch (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 101—102). Mit Rücksicht auf eine Bemerkung von L. Blum (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 29, 411) erörtert der Verfasser, inwieweit sich seine Methode von der von Sauer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 12, 32) angewendeten unterscheidet. Auf das Historische der in Rede stehenden Methoden will der Verfasser bei einer späteren Gelegenheit noch einmal zurückkommen.

Schotten.

Ueber die Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien, von P. Jannasch und K. Aschoff (*Zeitschr. f. prakt. Chem.* 45, 103—109). Zur Oxydation des Bleiglanzes und des Bournonits wurden verschiedene Methoden versucht: Glühen im Sauerstoffstrom, in einer Mischung von Sauerstoff und Salpetersäuredämpfen, in einer Mischung von Sauerstoff und Ammoniumcarbonat. Die besten Resultate gab eine Combination der beiden letzteren Verfahren; indessen eignen sich die hier versuchten Methoden nicht zur analytischen Verwerthung, da sie zu umständlich und zu zeitraubend sind.

Schotten.

Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Zuhilfenahme von Brom, von P. Jannasch und K. Aschoff (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 110—111). Der Bleiglanz wurde mit Salpetersäure

und Brom oxydirt, der Abdampfrückstand mit heisser verdünnter Natronlauge extrahirt; aus der filtrirten Lösung wurde das Blei durch Brom als Bleisuperoxydhydrat ausgefällt, abfiltrirt, mit verdünnter Chlornatriumlösung ausgewaschen und dann in Bleisulfat übergeführt. Aus dem Filtrat des Bleisuperoxydhydrats wurde nach Eindampfen mit Salzsäure die Schwefelsäure gefällt. Schotten.

Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Ausfällung des Bleis durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung, von P. Jannasch und Th. Bickes (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 111—113). Der Bleiglanz wird durch Salpetersäure und Brom oxydirt, dann wird wiederholt mit Salzsäure eingedampft, das Bleisulfat mit Ammoniumacetat und Ammoniak in Lösung gebracht und aus der filtrirten Lösung das Blei durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte gefällt. Schotten.

Analyse des Bleiglanzes auf trockenem Wege durch Erhitzen desselben in einem mit Brom beladenen Luftstrome, von P. Jannasch und Th. Bickes (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 113—114). Der Bleiglanz wird beim Erhitzen im Bromdampf leicht zersetzt. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen mit dem Bleibromid gewogen, dann der Inhalt mit Chlorwasser und etwas Salpetersäure in der Wärme extrahirt und in der von der Gangart abfiltrirten Lösung das Blei nach bekannter Art als Sulfat gefällt. Die Schwefelsäure wird in der bei der Destillation vorgelegten Flüssigkeit nach dem früher (*diese Berichte* XXII, Ref. 820) beschriebenen Verfahren bestimmt. Die hier gekennzeichnete Methode der Analyse des Bleiglanzes ist als die zur Zeit einfachste zu bezeichnen. Schotten.

Anleitung zu einer genauen und bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode, auch unter stark vermindertem Druck, von C. Schall (*Journ. f. prakt. Chem.* 45, 134—144). Eine ausführliche Anleitung zur Ausführung der in *diesen Berichten* XXIII, 919 und 1701 beschriebenen Verfahrens. Schotten.

Die Bestimmung von Kobalt in Manganerzen und ein rasches Verfahren zur Ermittlung desselben, von Thomas Moore (*Chem. News* 65, 75—77). Um geringe Mengen Kobalt in eisen- und manganreichen Erzen zu bestimmen, schmilzt man etwa 2 g derselben in einem Platingefäss 15 oder 20 Minuten lang mit 4 oder 5 g Kaliumbisulfat bei der höchsten Temperatur eines Bunsenbrenners. Hierauf giebt man zu der ruhig fliessenden Masse nach und nach erbsengrosse Stücke Ammoniumcarbonat, bis nur noch schwache Dämpfe von Schwefelsäure ausgestossen werden. Man giesst dann die Schmelze aus, kocht dieselbe längere Zeit mit etwa 400 ccm Wasser, lässt absetzen und filtrirt. Der Rückstand von Kieselsäure und basischen Sulfaten ist völlig frei von Kobalt und Nickel. Das Filtrat wird er-

hitzt, 30 ccm Essigsäure zugegeben und ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Sobald das wenige gelöste Ferrisulfat reducirt sein mag, fügt man etwa 50 ccm einer concentrirten Lösung von Ammoniumacetat hinzu; wenn die Lösung kochend ist, fällt alles Kobalt und Nickel als dichtes schweres Sulfid aus. Die Trennung und Bestimmung derselben geschieht nach bekannten Methoden. — Eine ammoniakalische Lösung von Kobaltoxyd absorbirt Sauerstoff zur Bildung von Sesquioxyd. Gleiches thut Mangan; enthält aber die Lösung einen Ueberschuss von Citronensäure, so wird die Absorptionsfähigkeit des Mangans so herabgemindert, dass ihr Betrag während der Versuchsdauer vernachlässigt werden kann, während die Sauerstoffabsorption durch das Kobalt nur etwas an Energie einbüsst. Dieses Verhalten benützt der Verfasser zu einem Verfahren der annähernden Bestimmung des Kobalts in Erzen, indem er das Sauerstoffvolumen misst, welches eine ammoniakalische Citronensäure enthaltende Lösung zu absorbiren vermag.

Schertel.

Ueber die Trennung und Bestimmung von Blei, Silber und Zink in den aus Bleiglantz und Blende zusammengesetzten Erzen, von Emile Aubin (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 134—135). Das Erz wird mit rauchender Salpetersäure zersetzt, so dass alles Blei in Sulfat verwandelt wird. Das Bleisulfat wird mit der Gangart auf ein gewogenes Filter gebracht und gewogen, dann mit alkalischem Natriumtartrat gelöst und die Gangart auf demselben Filter zurückgewogen. Die Silber und Zink haltende Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem kleineren abgemessenen Volumen das Zink, im Reste das Silber bestimmt.

Schertel.

Ueber die colorimetrische Bestimmung des Eisens, von L. Lapicque (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 113—117). Um kleine Mengen Eisen in Organen zu bestimmen, zerstört Verfasser die organische Substanz durch Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum, versetzt mit einem bestimmten Volumen Rhodanammonium und bestimmt das Eisen colorimetrisch. Er hält die Zuverlässigkeit des Verfahrens gegenüber den Einwürfen von Krüss und Morath (*diese Berichte* XXII, 2054 und 2061), sowie von Riban (*diese Berichte* XXV, Ref. 218) aufrecht unter folgenden Bedingungen: Gleiche Mengen Lösung müssen stets dieselben Mengen von Rhodanammonium enthalten; dann wird die Intensität der Färbung dem Eisengehalte proportional sein. Die Lösung muss wenigstens deutlich sauer sein; ein grösserer Ueberschuss an freier Säure ist ohne Einfluss auf das Ergebnis. Phosphorsäure schwächt in einer schwach sauren Lösung die Intensität der Färbung; die Gegenwart einer grösseren Menge freier Schwefelsäure hebt die Wirkung der Phosphorsäure wieder auf.

Schertel.

Ueber die colorimetrische Bestimmung des Eisens, von J. Riban (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 199). In dem Umstande, dass die Rhodanmethode nur unter so eng umgrenzten Bedingungen, wie sie im Vorstehenden angegeben sind, zuverlässige Resultate giebt, sieht Verfasser die Rechtfertigung seiner früheren Kritik des Verfahrens.

Schertel.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylanilin, von Frederic Reverdin und Ch. de La Harpe (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 211). In Hinblick auf das Verfahren zur Bestimmung von Anilin und Monomethylanilin (siehe *diese Berichte* XXII, 1004a, Ref. 515) wird bemerkt, dass eine Mischung von Essigsäureanhydrid mit Dimethylanilin, welche Giraud als Reagens empfiehlt (*diese Berichte* XXII, Ref. 776) in wohlverschlossenen Flaschen zwar lange ohne beträchtliche Veränderung haltbar ist, dass in nicht gut geschlossenen Gefässen aber bald die Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan in Mengen, welche nicht mehr zu vernachlässigen sind, bemerkbar wird.

Schertel.

Zur Bestimmung des Kaliums, von Ferdinand Jean und Trillat (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 228). Die Reduction des Platins aus der heissen wässerigen Lösung von Kaliumplatinchlorid wird statt durch ameisen-saures Natrium besser durch eine Lösung von Formaldehyd bewirkt, welches man zu der alkalischen Lösung unter Umrühren zutropfen lässt. Alles Platin schlägt sich dann in schwarzen Flocken nieder, welche nicht am Glase haften.

Schertel.

Ueber die Ursachen der schleimigen Flocken im Liqueur Kali arsenicosi, von W. Bräutigam (*Chem. Centralh.* 1892, 16, 224). Verfasser hält die flockigen Abscheidungen nicht für Pilze, sondern für anorganische Substanzen.

Will.

Beitrag zur chemischen Untersuchung von Handschriften, von A. Roberson und J. J. Hofmann (*Chem. Centralh.* 1892, 16, 225). Anhaltspunkte zur Unterscheidung verschiedener Tinten in Schriften zur Entdeckung von Fälschungen etc.

Will.