

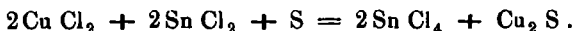
Analytische Chemie.

Scheidung und Bestimmung des Arsens von E. Fischer (*Ann. Chem.* 208, 196—223; *diese Berichte* XIII, 1778)

Zur Bestimmung der Dampfspannung leicht flüchtiger Substanzen von W. Thörner (*Repert. anal. Chem.* 1881, 245). Angabe eines Apparates, dessen Zeichnung im Original mitgetheilt ist.

Ein kleines Dampfstrahlgebläse für Laboratorien beschreibt W. Thörner (*Repert. anal. Chem.* 1881, 246).

Eine neue Methode der Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer von A. Orlowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft* 1881 (I.), 554). Wenn die blaue Lösung eines Kupfersalzes mit Salzsäure angesäuert, durch Zinnchlorür entfärbt und dann mit Schwefelmilch gekocht wird, so erhält man alles Kupfer im Niederschlage.



Wird nun das Filtrat mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so geht nur das Cadmium in Lösung, in der dann durch Schwefelammon der bekannte gelbe Niederschlag erzeugt wird. Jawein.

Ueber einige Spectralreactionen der Alkaloide von C. Hock (*Arch. Pharm.* XVI, 358 und *Compt. rend.* 98, 849). Erhitzt man Digitalin mit concentrirter Salzsäure bis zum Kochen, so erhält man eine grünlich gelbe Lösung. Diese Lösung zeigt bei der Spectralanalyse einen breiten schwarzen Streifen bei *F*, ausserdem ist Violett absorbirt von der Mitte zwischen *F* und *G* an. Die durch Erhitzen von Digitalin mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene röthlich braune Lösung giebt zwei Streifen, einen in Grün bei *Eb*, den anderen schwächeren aber breiteren in Grünblau in der Nähe von *F*. Die carmoisinrothe, mit etwas salpetersäurehaltiger Schwefelsäure erhaltene Digitalinlösung zeigt noch einen dritten starken Streifen bei *D*. Die drei Streifen erscheinen noch intensiver, wenn man zur schwefelsauren Digitalinlösung etwas ($\frac{1}{2}$ pCt.) Eisenchlorid enthaltende Schwefelsäure hinzufügt. Kein Alkaloid zeigt diese charakteristische Spectralreaction. Das mit concentrirter Schwefelsäure behandelte Delphinin giebt ebenfalls eine braune Lösung, zeigt aber nur einen Streifen in Gelbgrün zwischen *D* und *E*. Auch das Belladonnin, welches beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine röthliche Lösung giebt, zeigt nur einen breiten Streifen in Blaugrün in der Nähe von *F*. Pinner.

Methode der quantitativen Analyse der Miloh von M. Giunti (*Gazz. chim.* 1881, 321—330). Der Verfasser theilt mit, welche Operationen zur Milchanalyse ihm als die zweckmässigsten erscheinen,

indem er die Bestimmung von Wasser, Fett, Lactose, Albuminkörpern, unlöslichen und löslichen Salzen ins Auge fasst. Hinsichtlich der Methoden muss auf das Original verwiesen werden. Mylus.

Darstellung und chemische Constitution des englischen und deutschen Aconitins von A. Schneider (*Arch. Pharm.* 16, 327—347). Die Arbeit ist durch Vergiftungen veranlasst worden, deren Ursache die bei weitem energischere Wirkung des englischen Aconitins gegenüber dem deutschen war, und hatte den Zweck, für beide Präparate Unterscheidungsmerkmale aufzufinden. Da die erhaltenen Resultate sich nicht in wenig Worten wiedergeben lassen, zumal es unterlassen worden ist, die physiologische Wirkung der untersuchten Substanzen festzustellen, so muss auf das Original verwiesen werden. Mylus.

Zur Bestimmung von doppelt kohlensauen neben einfach kohlensauen Alkalien empfiehlt G. Lunge (*Chem. Industrie* 1881, 369) folgendes Verfahren. In einem Theil der kalt bereiteten Lösung des Bicarbonates wird zunächst durch Normalsäure der Gehalt an Alkali bestimmt. Eine zweite Probe wird mit einem Ueberschuss von $\frac{1}{2}$ normalem Ammoniak und von Chlorbaryum versetzt, nach Abscheidung des entstandenen kohlensauen Baryts durch Filtration das überschüssige Ammoniak mit Säure zurücktitrirt und das fehlende als gleichwerthig der Bicarbonat-Kohlensäure in Rechnung gezogen. Zählt man diese zu der Monocarbonat-Kohlensäure, welche sich aus der beim ersten Versuch verbrauchten Menge Normalsäure berechnen lässt, so erhält man die Gesamtmenge der vorhandenen Kohlensäure.

Den Gesamtschwefel in Sodalaugen bestimmt derselbe Verfasser (a. a. O.) durch Chlorbaryum nach Oxydation mittels Bromwasser oder concentrirter Chlorkalklösung.

Das Ferrocyankalium in den Soda- und Pottaschrohlaugen empfiehlt Lunge (a. a. O.) entweder nach de Haën (Titrirung des gefällten Berlinerblau mit Chamäleon) oder nach einer näher beschriebenen Modifikation des Kupfervitriolverfahrens von Hurter (Titrirung mit Kupfersulfat, nachdem durch die gerade ausreichende Menge Chlorkalk alles Ferrocyanür in Ferridcyanür verwandelt ist, bis ein Tropfen mit Eisensulfatlösung die rothe Farbe des Kupferferrocyanürs hervorbringt) zu bestimmen. Ersteres Verfahren hat als Nachtheil vor letzterem nur den Zeitaufwand gegen sich, welcher durch das Auswaschen des Berlinerblaus verursacht wird. Mylus.

Reaktionen der Galliumsalze von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 98, 815). Gallium wird mehr oder weniger stark mit niedrigeren beim Fällen von Zink, Kupfer, Mangan, Silber, Arsenik und Eisen mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung. Die Fällung des Galliums durch Ammoniak wird durch die Gegenwart von Weinsäure verhindert. Eine neutrale Galliumalaun-

lösung scheidet nach mehreren Monaten ein weisses basisches Salz aus, welches sich nur langsam in verdünnter Schwefelsäure, schneller in Salzsäure löst. Gelbes Blutlaugensalz giebt mit Galliumsalzen einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Diese Reaction ist so empfindlich, dass eine Lösung, welche $\frac{1}{175000}$ Gallium enthält, nach Zusatz von concentrirter Salzsäure durch Blutlaugensatz noch getrübt wird. Aus den Salzen des Galliums mit starken Mineralsäuren wird nach Uebersättigung mit Ammoniak das Galliumoxyd durch anhaltendes Kochen vollständig gefällt; ebenso wird aus verdünnten Galliumacetatlösungen, die Ammoniumacetat enthalten, durch Kochen der grösste Theil des Galliums niedergeschlagen. Barium- und Calciumcarbonat fallen schon in der Kälte vollständig das Gallium aus. Zur Abscheidung des Galliums empfiehlt Verf. die heissen sauren Lösungen mit Natriumsulfit zu versetzen, um die Eisenoxydsalze zu reduciren, dann Soda bis zur schwach sauren Reaction hinzuzufügen und schliesslich mit einem kleinen Ueberschuss von Calciumcarbonat die Fällung zu bewirken.

Pinner.

Ueber den Kohlensäuregehalt der höheren Luftschichten von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 93, 797). Beide Verfasser, welche durch zahlreiche frühere Untersuchungen festgestellt haben, dass der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in den verschiedenen Gegenden der Erdoberfläche schwankt, haben jetzt auf dem Pic du Midi in den Pyrenäen in einer Höhe von 2877 m an 6 verschiedenen Tagen, dreimal täglich, die Kohlensäure der Luft bestimmt und in 10,000 Volumen zwischen 2.69 und 3.01 Volumen CO_2 gefunden, so dass der Schluss, die Kohlensäure sei in gleicher Weise durch die gesammte Atmosphäre verbreitet, gerechtfertigt ist.

Pinner.

Methode für genaue und rasche Analyse von Luft von Edw. W. Morley (*Amer. Chem. Journ.* 3, 277). Verfasser giebt Beschreibung mehrerer von ihm gebrauchten Vorrichtungen zu Sammlung der Proben, Ueberfüllung in das Eudiometer, Ablesung u. s. w.

Schertel.

Ueber einen neuen Indicator von P. Degener (*Zeitschr. des Vereins f. Rübenz.-Industr.* 1881, 357 nach *Chem. Centralbl.* 1881, 411). Hr. Degener hatte über den von ihm entdeckten und als Indicator in der Alkalimetrie, zumal zur Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien zusammen mit deren kohlensauren Salzen, angewendeten Farbstoff Phenacetolin ausser dem in dem Referat über die Art der Anwendung durch Lunge (*diese Berichte* XIV, 2603) bereits enthaltenen, noch Folgendes mitgetheilt, worüber nachträglich zu berichten ist. Durch Erhitzen von gleichen Molekülen Phenol, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entstehen zwei Farbstoffe, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Der eine, etwas löslichere,

kann durch Auskochen mit Wasser und Erkalten der Lösung erhalten werden. Er ist von brauner Farbe und wird Phenacetolin genannt. Der schwerer lösliche, grüne, löst sich in Alkohol mit derselben Farbe. Beide lösen sich nicht in Aether. Zu Indicatoren eignen sich beide (daher sie nach Lunge nicht getrennt werden brauchen), besonders aber das Phenacetolin. Da es durch Erdalkalien und Alkalien blassgelb, durch deren kohlensaure Salze aber roth gefärbt wird, so glaubt der Verfasser annehmen zu dürfen, dass es ein Hydroxyl enthält, welches nur durch Alkalien, und ein Carboxyl, welches schon durch Erdalkalien gesättigt wird.

Mylius.

Die organische Substanz im Seewasser von William Jago (*Journ. chem. soc.* 1881, I, 320—325). Jago machte quantitative Bestimmungen in Seewasser, welches zwei Monat hindurch annähernd an derselben Stelle geschöpft wurde. Das Verhältniss des organischen N (0.073 — 0.222 in 100 000 Theilen) zum organischen C (0.151 bis 1.188) variierte von 5.3 bis 1.29 (Mitte 3.2). Vom organischen N (durch Verbrennung bestimmt) wurde nur ein kleiner Theil durch alkalische Permanganatlösung als organisches NH_3 entwickelt (0.001 bis 0.038), auch die Oxydirbarkeit nach Tidy (*diese Berichte* XII, 1912) (den zur Titerstellung benutzten Lösungen wurde der NaCl- und KBr-Gehalt des Seewassers gegeben) war verhältnissmässig gering. Ein Heuinfus. (organ. C = 28.426, N = 2.42), dessen Veränderung durch Fäulnisbakterien verfolgt wurde, enthielt nach 20 Tagen organischen C 22.552, N 2.35; das anorganische NH_3 war verschwunden, das organische NH_3 , sowie die Oxydirbarkeit war nach kurz dauernder Zunahme gefallen (vergl. *diese Berichte* XIII, 1365). Verfasser schliesst daraus, dass die organische Substanz des Seewassers ebenfalls zum grossen Theil organisirt sei, was der 6. Bericht der Rivers Commission S. 133 bereits aus den grossen quantitativen Schwankungen vermuthet hatte. Das sich absetzende Sediment war im wesentlichen organisch.

Herter.

Experimentelle Untersuchungen über die besten Methoden, Blei, Silber und Quecksilber bei Vergiftungen im thierischen Organismus nachzuweisen von V. Lehmann (*Zeitsch. Physiol. Chem.* VI, 1—43). Nach Eingeben von Bleisalzen, auch von schwerlöslichen, wie Sulfat und Phosphat, nicht aber von unlöslichem Bleipflaster, ist das Blei nachweisbar im Harn und allen Organen. Wird das Blei in Gaben von 3—4 mg pro Tag Kaninchen eingegeben, so sind Spuren schon nach dem ersten Tag im Harne nachweisbar; die grössere Menge wird in den Organen abgelagert. Nach 4—5 Tagen finden sich im Blute nur Spuren; grössere Mengen in Herz, Lungen, Nieren, Gehirn, Knochen. Zur vollständigen Abscheidung des Bleis aus thierischen Organen oder Flüssigkeiten, muss die organische Sub-

stanz durch chloresäures Kali und Salzsäure zerstört werden. Aus den so gewonnenen Lösungen wird das Blei mit demselben Erfolge entweder zuvor auf einer Platinelektrode abgeschieden oder direct aus der alkalisch gemachten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Ist die Menge des Schwefelbleis zur Gewichtsbestimmung zu gering, so wird es colorimetrisch bestimmt (vgl. Bischoff, *diese Berichte* XII, 129). Ein Gehalt von 0.01 mg Blei in 100 ccm Lösung giebt sich noch durch eine deutliche Braunfärbung zu erkennen. Die Abscheidung des Bleis auf Platin mittels eines Platin-Aluminiumelementes nach Mayençon und Bergeret (*diese Berichte* VII, 262) und die Abscheidung auf Kupfer nach Reinsch ergeben weit weniger genaue Resultate. — Das empfindlichste Reagens auf Silber ist die Salzsäure. Bei einem Gehalt von 0.25 mg Silbernitrat auf 100 ccm Wasser entsteht durch Salzsäure noch eine deutliche Trübung. Zum Nachweis des Silbers in thierischen Flüssigkeiten oder Organen wird die eingedampfte Flüssigkeit oder das Organ mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und der, das reducirte Silber enthaltende Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst. Entsteht auf Zusatz von Salzsäure nur eine Trübung, so wird die Menge des Silbers durch Vergleichung mit einer Trübung von bekanntem Silbergehalt bestimmt. Nach dieser Methode liess sich Silber im Harn eines Kaninchens nachweisen, dem 18 mg Silbernitrat subcutan injicirt waren; im Harn und in der Leber nach Injection von 48 mg Silbernitrat. Weit weniger empfindliche Reactionen auf Silber sind die Abscheidung auf Kupfer, durch Zinkstaub und durch Electrolyse. — Diejenige Methode, welche die kleinsten Mengen von Quecksilber (0.1 mg Quecksilberchlorid in 1 L Harn) nachzuweisen gestattet, ist die Destillation mit Wasserdampf nach A. Mayer (Wiener med. Jahrb. 1877). Um das Schäumen der alkalischen Lösung zu verhindern, setzt man zweckmässig etwas Kochsalzlösung zu. Das in Silbernitrat-Glaswolle aufgefangene Quecksilber wird, nach der Methode von Schneider, durch Erhitzen in ein Cappillarrohr getrieben und in Quecksilberjodid übergeführt. Schneider (Wien, *Acad. Ber.* 1860, Bd. XL) schlägt das Quecksilber nach Zersetzung der organischen Substanz durch chloresäures Kali und Salzsäure auf einer Goldelektrode nieder. Nach diesem Verfahren lässt sich 0.1 mg HgCl_2 in 100 ccm Wasser genau erkennen. Etwas weniger genau ist die Methode von Fürbringer (Berl. klin. Wochenschrift 1878), nach welcher das Quecksilber aus dem angesäuerten, auf 70° erwärmten Harn auf Messingwolle abgeschieden wird. Wenig brauchbar sind die Methoden der trocknen Destillation mit Kalk nach Mayer, die der Ausscheidung durch Zinkstaub nach Ludwig (Wiener med. Jahrb. 1877 und 1880), durch ein Platineisenelement nach Mayençon und Bergeret, und die Methode von Byasson,

nach welcher das durch eine Smithson'sche Säule ausgeschiedene Quecksilber in einem Reagirrohr durch Erwärmen ausgetrieben wird und auf ein mittels Goldchloridnatrium und Platinchlorid hergestelltes Reagenspapier wirkt. — Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Quecksilber fertigt man sich nach der combinirten Mayer-Schneider'schen Methode eine Scala von Jodquecksilber-röhrchen an, ähnlich den Otto'schen Arsenspiegelröhrchen. Nach subcutaner Injection von 3—4 mg Sublimat pro Tag lässt sich beim Kaninchen nach 5 Tagen das Quecksilber im Harn und allen Organen nachweisen. Eine grössere Menge lagert sich in Herz und Lungen, Leber und Muskeln ab, viel weniger im Gehirn und im Knochen. Ebenso geht eine geringere Menge in den Harn über. Schotten.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Phenols von P. Giacosa (*Zeitsch. physiol. Chem.* VI, 43.) Man bereitet sich ein Bromwasser von der Stärke, dass ein gemessenes Volum desselben einem gleichen Volum einer 0.05 procentigen Phenollösung entspricht. Nachdem man durch einen vorläufigen Versuch den Gehalt der zu untersuchenden Carbollösung ungefähr bestimmt hat, verdünnt man bis zu einem Gehalt von etwa 0.05 pCt. und lässt von der abgemessenen Lösung soviel zu 20 ccm Bromwasser fliessen, bis eine — von Tribromphenol freie — Probe der Flüssigkeit Jodstärkekleister nicht mehr bläut. — Um den Gehalt von Verbandstoffen an Phenol zu bestimmen, bringt man eine gewogene Menge derselben in ein Rohr, durch welches man einen, durch Salzsäure schwach angesäuerten, Wasserdampfstrom leitet. Enthält das Destillat harzige Substanzen, so filtrirt man, ehe man das Phenol bestimmt. (Vgl. *diese Berichte* XIV, 1574, 1581, 2305.) Schotten.