fliessen des Ueberschusses an condensirter Flüssigkeit stattfindet, da bei der öfteren Unterbrechung der Destillation der leichter flüchtige Antheil gewissermaassen abgeblasen wird.

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Veränderungen des Nullpunktes, welche die Thermometer erleiden, sind in neuerer Zeit von R. Weber*) und von H. F. Wiebe**) in Gemeinschaft mit Abbe und O. Schott eingehende Untersuchungen angestellt worden. Die Resultate beider Arbeiten stimmen im Wesentlichen überein. Weber fasst das Ergebniss seiner Versuche dahin zusammen, dass die sehr leicht flüssigen Alkali-Kalkgläser am ungeeignetsten, reine Kaligläser mit reichlichem Gehalte von Kieselsäure dagegen recht geeignet zur Herstellung von Thermometern sind.

Die Versuche von Wiebe, Abbe und Schott ergaben, dass die Nullpunkts-Veränderungen bei Gläsern mit nahezu gleichem Gehalt an Kali und Natron viel grösser sind, als wenn eines der beiden Alkalien dem anderen gegenüber bedeutend überwiegt.

Da im letzteren Falle die Zusammensetzung des Glases ebenfalls einen grossen Einfluss auf seine Schmelzbarkeit hat, so wird sich der Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Nullpunkts-Änderungen wohl dahin zusammenfassen lassen, dass es von der Schmelzbarkeit einer Glassorte abhängt, in wie hohem Maasse sich beim raschen Abkühlen der Thermometerkugel die Spannungserscheinungen zeigen, die zuerst von Despretz und dann in viel allgemeinerer Weise von Crafts, ***) von Pernet†) und von Wiebe sowohl in der oben erwähnten als auch in einer früheren Abhandlung††) als die Ursachen der Nullpunkts-Änderungen erkannt worden sind.

Zur Titerstellung der Chamäleonlösung, überhaupt gefärbter Lösungen, empfiehlt Gerhard Krüss†††) den Gehalt an dem wirksamen Bestandtheil, also in dem direct erwähnten Falle an übermangansauerm Kali, mit Hülfe der quantitativen Spectralanalyse festzustellen, da diese Methode in wenigen Minuten sichere Zahlen liefert. Wenn man näm-

*) Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften in Berlin 1883, Sitzung vom 13. December.

**) Zeitschrift für Instrumentenkunde 5, 21.

**) Vergl. diese Zeitschrift 20, 539; 22, 67; 23, 522.

†) Vergl. diese Zeitschrift 20, 542; 22, 67; 23, 522.

††) Vergl. diese Zeitschrift 22, 68.

†††) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 1580.

Absorptionsspectrum von Kaliumpermanganat.

Spectralregion *)	In 1 cc der Lösung sind enthalten:								Absorptions- ver- hältniss. †)
	0,001 g		0,00025 g		0,000125 g		0,0000625 g		
	Licht- stärke **)	Extinctions- coefficient ***)	Licht- stärke	Extinctions- coefficient	Licht- stärke	Extinctions- coefficient	Licht- stärke	Extinctions- coefficient	
λ 680,7	33,7	0,47238	77,0	0,11351	—	—	—	—	0,002159
λ 650,1	19,1	0,71897	67,5	0,17070	—	—	—	—	0,001427
λ 613,2	8,3	1,08093	53,2	0,27409	—	—	—	—	0,0009186
λ 596,4	—	—	39,3	0,40561	68,8	0,16242	—	—	0,0006845
λ 582,8	—	—	19,3	0,71445	44,6	0,35067	—	—	0,0003532
λ 572,9	—	—	3,8	1,42022	—	—	—	—	0,000176
λ 558,6	—	—	—	—	4,0	1,39794	23,8	0,62343	0,0000945
λ 544,8	—	—	—	—	4,5	1,34679	27,5	0,56067	0,0001013
λ 535,6	—	—	—	—	3,4	1,46853	20,0	0,69897	0,0000872
λ 524,1	—	—	—	—	3,9	1,40894	21,0	0,67779	0,0000904
λ 516,8	—	—	—	—	6,7	1,17393	29,3	0,58314	0,0001116
λ 501,6	—	—	—	—	14,1	0,85079	39,0	0,40894	0,0001498
λ 494,7	—	—	—	—	23,0	0,63828	47,7	0,32149	0,0001909
λ 486,5	—	—	4,3	1,36654	28,7	0,54212	53,9	0,26842	0,0002251
λ 480,9	—	—	6,7	1,17393	44,0	0,35655	—	—	0,0003277
λ 474,8	—	—	15,4	0,81248	53,8	0,26922	—	—	0,0004582
λ 462,1	—	—	28,0	0,55285	68,3	0,16558	—	—	0,000725
λ 456,5	—	—	43,8	0,35853	74,5	0,12785	—	—	0,0009409
λ 450,4	—	—	53,0	0,27573	—	—	—	—	0,001422
λ 438,2	19,8	0,70334	—	—	—	—	—	—	—

*) λ und λ_1 bedeuten den optischen Ort des linken und rechten Randes der zur Beobachtung benutzten Spectralregion, und zwar sind die diesen Stellen des Spectrums entsprechenden Wellenlängen in Millionteln eines Millimeters ausgedrückt.

**) Die unter „Lichtstärke“ aufgeführten Werthe bezeichnen procentisch, wieviel Licht von einer 1 Centimeter dicken Schicht der Absorptionsflüssigkeit in den betreffenden Regionen nicht absorbiert ist.

***) Der Extinctionscoefficient ist gleich dem negativen Logarithmus der übrig bleibenden Lichtstärke.

†) Zur Berechnung der Absorptionsverhältnisse wurde in jedem Falle das Mittel aller in einer Region bei den verschiedenen Concentrationen gefundenen Extinctionscoefficienten benutzt.

lich die Absorptionsverhältnisse (A) eines Körpers ein- für allemal kennt, so hat man nur nöthig, seine Extinctionscoefficienten (E) für eine bestimmte Region des Spectrums festzustellen, um durch Multiplication dieser beiden Grössen die Concentration (C) der Lösung zu finden $A \cdot E = C$. Da über die Absorptionsverhältnisse der Kaliumpermanganatlösungen bis jetzt nur einige wenige Bestimmungen von Vierordt vorlagen, hat der Verfasser dieselben nunmehr eingehend studirt. Zu seinen, nach der Vierordt'schen Methode der quantitativen Spectralanalyse ausgeführten Versuchen benutzte er eine durch Abwägen von ganz reinem übermangansauerm Kali hergestellte Lösung, deren Gehalt er ausserdem noch durch Titration mit auf Jod gestellter Lösung von unterschweflig-sauerm Natron controlirte.

Die vom Verfasser erhaltenen Resultate sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Für Messungen am geeignetsten erwiesen sich die Regionen:

$$\lambda \text{ 494,7} \quad \text{---} \quad \lambda_1 \text{ 486,5}$$

$$\lambda \text{ 486,5} \quad \text{---} \quad \lambda_1 \text{ 480,9}$$

$$\lambda \text{ 480,9} \quad \text{---} \quad \lambda_1 \text{ 474,8.}$$

Es wurden unter Zugrundelegung der in diesen Bezirken gefundenen Absorptionsverhältnisse folgende Gehaltsbestimmungen von Lösungen, welche aus käuflichem Permanganat hergestellt waren, ausgeführt und dieselben stets auf dem oben erwähnten Wege durch Titration mittelst Natriumhyposulfits controlirt. Drei gesonderte Lösungen wurden hergestellt, indem je 2 g Permanganat in ungefähr einem Liter Wasser zur Lösung gebracht wurden. Je 5 cc dieser Flüssigkeiten, mit Wasser auf das Sechzehnfache verdünnt, liessen genügend Licht zur quantitativen spectralanalytischen Bestimmung ihres Gehaltes durch:

Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	mit Berücksichtigung der Verdünnung gefundene Concentration (g in 1 cc)	durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gefundene Concentration (g in 1 cc)
I.	$\lambda \text{ 494,7} \quad \text{---} \quad \lambda_1 \text{ 486,5}$	0,00195	—
—	$\lambda \text{ 486,5} \quad \text{---} \quad \lambda_1 \text{ 480,9}$	0,00184	—
—	$\lambda \text{ 480,9} \quad \text{---} \quad \lambda_1 \text{ 474,8}$	0,00188	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00189	0,00191

Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	mit Berücksichtigung der Verdünnung gefundene Concentration (g in 1 cc)	durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gefundene Concentration (g in 1 cc)
II.	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00218	—
—	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00218	—
—	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00219	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00218	0,00217
III.	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00227	—
—	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00230	—
—	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00226	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00228	0,00229

Um nun aus dem so ermittelten Gehalte direct die Menge von verfügbarem Sauerstoff oder Eisen zu erfahren, dem ein bestimmtes Volumen der Lösung entspricht, hat der Verfasser die für die drei genannten Regionen erhaltenen Absorptionsverhältnisse mit dem zur Umrechnung von übermangansaurem Kali auf Sauerstoff oder Eisen erforderlichen Factoren reducirt und die so erhaltenen Werthe in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganats, reducirt für die directe Titerbestimmung desselben in Bezug auf

Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	Sauerstoff (g in 1 cc)	Eisen (g in 1 cc)
λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00004833	0,0003383
λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00005699	0,0003989
λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00008296	0,0005807

Man hat also im entsprechenden Falle nur den gefundenen Extinctionscoefficient statt mit dem eigentlichen Absorptionsverhältniss mit der in der letzten Tabelle für die benutzte Region angegebenen Zahl zu multipliciren um den Titer in Bezug auf Sauerstoff oder Eisen zu erhalten.

Der Verfasser führt schliesslich noch als Belege mehrere Bestimmungen mittelst spectralanalytisch auf ihren Gehalt geprüfter Cha-

mäleonlösung im Vergleich zu gewichtsanalytisch ermittelten Zahlen an, die eine sehr gute Uebereinstimmung zeigen.

Zur Erzeugung von Jodidbeschlügen, wie sie von Bunsen*) zuerst als Erkennungsmittel der einzelnen Metalle vorgeschlagen worden sind, hat E. Haanel**) eine neue Art der Anwendung der Jodwasserstoffsäure angegeben und Wheeler und Lüdeking***) haben bei im übrigen gleicher Weise des Operirens die Jodwasserstoffsäure durch Jodtinctur ersetzt.

Man bedient sich an Stelle der Löthrohrkohle kleiner Täfelchen aus Gyps, die in bekannter Weise aus gebranntem, mit Wasser angerührtem Gyps gegossen werden. Auf diese bringt man die zu untersuchende Substanz, befeuchtet sie mit einem Tropfen Jodwasserstoffsäure oder Jodtinctur und erhitzt mit der Oxydationsflamme. Die Jodide verflüchtigen sich und bilden ausserhalb der Flamme charakteristische Beschlüge, deren Farbe in den einzelnen Fällen im wesentlichen mit der von Bunsen angegebenen übereinstimmt.

Die Verfasser theilen ausserdem noch folgende von Bunsen nicht beobachtete Jodidbeschlüge mit:

Silber kalt schwach graugelb, heiss hellgelb, nahe der Probe.

Wismuth chocoladebraun, in der Nähe der Probe röthlich.

Kobalt grünlich braun mit grünen Ecken; der braune Beschlag verschwindet, namentlich beim Behauchen, es bleibt ein schwach grünlicher Anflug.

Molybdän gibt auf diese Weise einen tief ultramarinblauen Beschlag, welcher ein beständiges Oxyd ist.

Wolfram schwach grünlichblauer Beschlag nahe der Probe.

Kupfer weisser Beschlag.

Zur Beobachtung der weissen Beschlüge muss man als Unterlage Kohle verwenden, oder die Gypstäfelchen erst anrussen.

Die Anwendung der Reductionsflamme beim Erzeugen der Beschlüge würde Störungen durch den sich ausscheidenden Russ ergeben.

*) Vergl. diese Zeitschrift 5, 362.

**) Transact. of the royal society of Canada, Vol. I. (Angeführt in der im folgenden Citat angegebenen Abhandlung).

***) Chem. News 51, 88. (Die Verfasser scheinen Bunsen's Abhandlung nicht gekannt zu haben).