Chemikern an, im Cymol sei Normalpropyl enthalten, das Isopropyl hingegen in der Cuminsäure. Dagegen hatte sich Widman einer neuen Hypothese bedient, nach welcher gewisse, zu einem Propyl in para-Stellung befindliche Gruppen dasselbe zur Bildung des Normalpropyls prädisponiren, gewisse andere aber zur Bildung des Isopropyls. Diese Hypothese ist jetzt hinfällig geworden, da, wie Widman selbst sehr richtig in seiner kürzlich erschienenen Abhandlung sagt, solche Umlagerungen nicht stattfinden. Es liegt Widman daher noch ob, in anderer Weise diejenigen Reactionen zu erklären, in welchen sich, seinen Angaben nach, gleichzeitig ein Normal-Propyl-derivat und ein Isopropylderivat durch Umlagerung innerhalb der Propylgruppe bilden, wie z. B. die Nitrirung der Cumenylacrylsäure, bei welcher er ausser Paranitrozimmtsäure und o-Nitro-p-isopropylzimmtsäure auch ein Isomeres der Letzteren fand, welches er als o-Nitro-p-propylzimmtsäure angesprochen hat.

Turin, Chem. Laborat. der kgl. Universität.

Der Concentrationsgrad von Lösungen, bestimmt durch das Brechungsvermögen;

von

H. O. G. Ellinger.

Löst man einen Stoff in einer Flüssigkeit auf, so wird dadurch der Brechungsexponent derselben verändert, und zwar umsomehr, je concentrirter die Lösung ist; dieses Verhältniss lässt sich zu einer sehr genauen Bestimmung des Concentrationsgrades benutzen.

Zu dergleichen Bestimmungen ist das von Amagat und Jean construirte Oleorefractometer besonders geeignet; „Differenz-Refractometer“ wäre indessen ein besserer Name, weil der Apparat eine weit ausgedehntere Anwendung zulässt, als es der ursprüngliche Name andeutet.

Der Apparat ist folgendermassen eingerichtet: Der Kollimator und das Fernrohr sind in fester Lage angebracht, ihre Achsen in der Verlängerung von einander; wenn das Licht den Kollimator verlässt, tritt es in eine von zwei planparallelen und unter sich parallelen Glasplatten begrenzte Flüssigkeitsschicht und aus dieser in das Fernrohr; allein, auf seinem Wege durch die Flüssigkeitsschicht durchdringt das Licht einen Raum, der mittelst zweier planparallelen Glasplatten wie ein Prisma gestaltet ist, in welches eine Flüssigkeit gegossen werden kann. Der Kollimator hat statt einer Spalte einen Schieber mit senkrechter scharfer Kante, welcher durch Millimeterschrauben seitwärts verstellbar ist und in einer bestimmten Stellung festgeklemmt werden kann. Im Fernrohr findet sich eine durchsichtige Platte mit einer feinen Scala; es befinden sich in der That zwei solche Scalen im Apparat, die eine über der andern, jede mit 100 Eintheilungen, aber mit verschieden gestelltem Nullpunkt. Bei den unten erwähnten Versuchen habe ich nur die untere Scala benutzt, welche 40 Eintheilungen links und 60 rechts vom Nullpunkte hat.

Um den Behälter, in welchem die von den zwei parallelen Glasplatten begrenzte Flüssigkeitsschicht eingeschlossen ist, findet sich eine grössere Mulde, in welche warmes Wasser gegossen werden kann, um dadurch die Temperatur variiren zu können. Bei den unten erwähnten Versuchen habe ich jedoch davon keinen Gebrauch gemacht; die Temperatur war die Zimmerwärme.

Alle drei Flüssigkeitsbehälter haben Abzugsröhren mit Hähnen.

Die hier zu erwähnenden Versuche haben den Zweck, die Menge eines in Wasser gelösten Stoffes zu bestimmen.

Das hierbei benutzte Verfahren ist folgendes: In den Behälter zwischen Kollimator und Fernrohr, sowie in das hohle Prisma wird destillirtes Wasser gegossen. In geringer Entfernung von dem Schieber des Kollimators wird ein Stearinlicht aufgestellt; man wird alsdann das Feld des Fernrohrs in zwei Theile, einen hellen und einen dunkeln, geschieden sehen, die durch eine senkrechte, scharfe Linie getrennt sind. (Sollte diese Grenzlinie farbig und also weniger scharf erscheinen, so kann man einfarbiges Licht verwenden, z. B. indem

man dasselbe durch eine rothe Glasplatte fallen lässt, bevor es in den Kollimator dringt.) Der Platz dieser Grenzlinie lässt sich durch Verstellung des Schiebers ändern; man bringe den letzteren in eine solche Stellung, dass die Grenzlinie auf den Nullpunkt der Scala fällt; in dieser Stellung klemmt man den Schieber fest.

Vertauscht man dann das Wasser in dem Prisma mit der wässrigen Lösung eines Stoffes, so wird sich die Grenzlinie nach einem anderen Punkte der Scala verschoben zeigen; da in dem Apparate die brechende Kante des hohlen Prismas vom Fernrohr aus gesehen nach links gekehrt ist, wird eine Verschiebung der Grenzlinie nach rechts anzeigen, dass die Lösung einen grösseren Brechungsexponenten hat als das Wasser. Selbst sehr kleine Beimischungen ergeben eine merkbare Verschiebung. Hat man es mit einer Kochsalzlösung zu thun, so wird eine Beimischung von nur 1 pro Mille die Grenzlinie bis $\frac{3}{16}$ verschieben; eine Salzmenge von 1% giebt die Ablesung $7\frac{1}{2}$, von 2% 15 und von 5% 38. Aus der Ablesung kann man also den Concentrationsgrad mit grosser Genauigkeit ableiten. Aehnlich geht es mit andern Lösungen.

Aus einem oder mehreren einzelnen Versuchen wird sich also offenbar leicht ein Promillefactor bestimmen lassen, d. h. die Zahl, mit welcher der abgelesene Zahlenwerth multiplicirt werden muss, um das Promillequantum des Stoffes in der Lösung zu ergeben. In der untenstehenden Tabelle ist dieser Promillefactor für eine Reihe von Stoffen angegeben; doch ist zu bemerken, dass wenn die Ablesungen in den äussersten Theil der Scala fallen, der angegebene Factor etwas zu gross ist, der eingelaufene Fehler wird aber ein paar Zehntel Procent nicht übersteigen.

Ist die vorliegende Lösung stärker concentrirt als das Maximum, welches der Apparat anzugeben vermag, so kann man dieselbe nach einem bekannten Verhältniss verdünnen, bis sie hinlänglich schwach ist, dass sie der Apparat angeben kann (7%—8%, was das Kochsalz betrifft), wonach der Concentrationsgrad der ursprünglichen Lösung leicht zu bestimmen ist. Auch kann man, wenn die vorliegende Lösung eine Ablesung ergiebt, welche in den äusseren Theil der Scala fällt, durch Verdünnung eine kleinere Ablesung erlangen und dadurch grössere Genauigkeit erreichen, wenn man mit einem constanten Promillefactor zu rechnen hat.

Dieser Apparat gestattet, mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten, 2 Ccm. genügen; die Methode ist schnell und leicht anwendbar. Wenn es nicht nöthig ist, die Lösung zu verdünnen, so ist die Bestimmung, wenn der Apparat ein für allemal in Ordnung gebracht ist, in einem Augenblicke zu

Ende gebracht; man hat nur das Licht anzuzünden, destillirtes Wasser in den Behälter und die Probe in das Prisma zu giessen, die Ablesung vorzunehmen und mit dem Promillefactor zu multipliciren. Irgend welche praktische Fertigkeit ist also nicht einmal erforderlich.

Als Beispiele der Genauigkeit, welche die Methode ergibt, sei Folgendes angeführt:

- a) Eine Zuckerlösung wurde geprüft 1. so wie sie vorlag, 2. mit einem Gewichtstheil, 3. mit zwei Gewichtstheilen und 4. mit drei Gewichtstheilen Wasser verdünnt.

Die Ablesungen waren resp.: 49, 24, 16, 12.

Da der Promillefactor des Zuckers 1,6 ist, sind die Zuckermengen demnach, resp. 78,4, 38,4, 25,6 und 19,2 pro mille; danach berechnet, müsste also die Zuckermenge in der ursprünglichen Lösung, resp. 7,84, 7,68, 7,68 und 7,68% betragen. Aus den oben angeführten Ursachen ist der erste dieser Werthe wahrscheinlich der am wenigstens genaue; während die Ablesungen 12 und 16 sehr scharf waren, zeigte die von 24 eine etwas steigende Tendenz; eine Ablesung von 48 statt 49 hätte ein mit den drei übrigen vollkommen übereinstimmendes Resultat ergeben, falls der Promillefactor constant war. — Die Zuckerlösung war von einem Assistenten präparirt und enthielt 7,7% Zucker.

- b) Eine zweite Zuckerlösung enthielt zuviel Zucker, um direct durch den Apparat angegeben zu werden. Dieselbe wurde deshalb 1. mit einem Gewichtstheil, 2. mit zwei Gewichtstheilen, 3. mit vier Gewichtstheilen und 4. mit sechs Gewichtstheilen Wasser gemischt.

Die Ablesungen waren resp.:

35½ 23,1 14,1 10,

indem das bei 23 und 14 hinzugefügte Zehntel eine steigende Tendenz bezeichnen soll.

Die Anwendung des Promillefactors ergibt die bezüglichen Zuckermengen in pro mille:

56,8 36,96 22,56 16;

in der ursprünglichen Zuckerlösung finden sich also, hiernach berechnet, resp.:

11,36% 11,08% 11,28% 11,20%.

Die Lösung enthielt 11,11% Zucker.

Mischt man Wasser mit Weingeist, so wächst der Brechungsexponent, doch nicht so stark, wie wenn einer der in der Tabelle angeführten Stoffe in Wasser gelöst wird. Die Rechnung mit einem constanten Promillefactor würde deshalb ziemlich ungenaue Resultate ergeben; man kann sich aber

alsdann zuerst eine Tabelle über die Ablesungen bilden, entsprechend den verschiedenen Mengen von Weingeist in den Mischungen, und dann diese Tabelle benutzen. Indem die angegebenen Weingeistmengen Volumenprocente sind, ergaben sich folgende Resultate (die Viertel beruhen auf annähernder Schätzung):

Procent	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Ablesung	2	4	8 $\frac{1}{4}$	13	18	22 $\frac{3}{4}$	27 $\frac{3}{4}$	32 $\frac{3}{4}$	38	43 $\frac{1}{4}$	48 $\frac{1}{4}$

Die Ablesungen 2 und 4 zeigten eine fallende Tendenz.

Aus dieser Tabelle wird man mittelst Interpolation immer aus der Ablesung die Weingeistprocente finden können, wenn dieselben unter 20 sind.

Beispiele: 5 verschiedene Proben ergaben die bezüglichlichen Ablesungen:

44 $\frac{1}{4}$ 33 21 $\frac{1}{4}$ 6 14.

Sie ergeben folgende Weingeistprocente:

18,4 13,7 9,4 3,1 6,4.

Die Mischungen waren von einem Assistenten so präparirt, dass sie an Procenten Weingeist enthielten:

18,4 13,6 9,5 2,9 6,5.

Tabelle der Werthe des Promillefactors.

Natriumchlorid	1 $\frac{1}{3}$	Ferrocyankalium	1 $\frac{2}{7}$	Natriumnitrat	2
Kaliumchlorid	1,7	Ferricyankalium	1 $\frac{3}{5}$	Kaliumnitrat	2 $\frac{1}{3}$
Salmiak	1 $\frac{1}{6}$	—	—	Ammoniumnitrat	1,84
Calciumchlorid	1	Borax	2 $\frac{1}{5}$	Bleinitrat	2
Baryumchlorid	1 $\frac{4}{5}$	—	—	Baryumnitrat	2
—	—	Magnesiumsulfat	2 $\frac{1}{4}$	Strontiumnitrat	1 $\frac{3}{4}$
Kaliumjodid	1 $\frac{3}{4}$	Zinksulfat	2,3	—	—
Kaliumbromid	1,9	Kupfersulfat	1,95	—	—
—	—	Ferrosulfat	2 $\frac{1}{8}$	Kaliumoxalat	1 $\frac{4}{5}$
Kaliumchlorat	2 $\frac{6}{7}$	Ammoniumsulfat	1 $\frac{2}{5}$	Ammoniumoxalat	1 $\frac{1}{3}$
—	—	Ferro-Ammoniumsulfat	1 $\frac{7}{9}$	—	—
Kaliumdichromat	1 $\frac{1}{4}$	Kaliumalaun	2,3	Seignettesalz	2
—	—	Ammoniumalaun	2 $\frac{1}{5}$	—	—
Kaliumcarbonat	1,45	Mangansulfat	2,1	Zucker	1,6
Kaliumhydrocarb.	2,08	—	—	Dextrin	1,6
Natriumcarbonat	1 $\frac{1}{9}$	Natriumthiosulfat	1 $\frac{3}{4}$	Gummi	1,6
—	—	Natriumsulfit	2	—	—

Das Krystallwasser ist in das Gewicht des Stoffes eingerechnet.

Mit den oben genannten Zahlenwerthen wurden die folgenden 51 Proben im Verlaufe von 2 bis 3 Stunden, wie unten angeführt, bestimmt. Die erste Zahl ist die Ablesung, die zweite der berechnete Gehalt (in Procenten), die dritte der wirkliche Gehalt.

Natriumchlorid	a) 26,1 3,48 3,47	Natriumcarbonat	27 ¹ / ₂ 3,06 3,08
	b) 22 ¹ / ₄ 3,0 3,05	Ferrocyanalkalium	36 4,63 4,55
Kaliumchlorid	a) 16 ¹ / ₄ 2,76 2,77	Ferrieyanalkalium	31 ¹ / ₂ 4,41 4,35
	b) 16 ³ / ₄ 2,85 2,81	Borax	a) 10 ¹ / ₄ 2,25 2,22
Salmiak	a) 21 2,52 2,5		b) 15 3,30 3,33
	b) 28 3,36 3,43	Magnesiumsulfat	a) 16 3,6 3,6
Baryumchlorid	a) 16,1 2,90 2,9		b) 11,1 2,5 2,5
	b) 18 3,24 3,33	Zinksulfat	a) 12 2,76 2,73
Kaliumjodid	a) 29 ¹ / ₂ 5,16 5,0		b) 14 3,22 3,25
	b) 18,1 3,17 3,13	Kupfersulfat	14 2,73 2,72
Kaliumbromid	a) 16 ¹ / ₄ 3,09 3,11	Kaliumalaun	a) 14 3,22 3,24
	b) 14 2,66 2,66		b) 10 2,30 2,22
Kaliumchlorat	7 ³ / ₄ 2,21 2,2	Ammoniumalaun	a) 14 ¹ / ₂ 3,20 3,20
Kaliumdichromat	a) 17 ³ / ₄ 2,22 2,26		b) 11 ¹ / ₄ 2,48 2,48
	b) 27 3,38 3,5	Mangansulfat	a) 13 2,73 2,73
Natriumthiosulfat	18 3,15 3,13		b) 17 ¹ / ₄ 3,63 3,64
Natriumsulfid	14 2,8 2,86	Strontiumnitrat	a) 20 3,5 3,53
Natriumnitrat	a) 17 ¹ / ₄ 3,45 3,53		b) 15 2,63 2,66
	b) 12 ¹ / ₂ 2,50 2,48	Kaliumoxalat	a) 24,1 4,34 4,35
Kaliumnitrat	9 ¹ / ₄ 2,16 2,22		b) 17 3,06 3,03
Ammoniumnitrat	a) 19 3,5 3,47		c) 18 ¹ / ₄ 3,29 3,33
	b) 12 2,21 2,22		d) 13 ¹ / ₄ 2,38 2,4
Bleinitrat	a) 12 ¹ / ₂ 2,5 2,4	Ammoniumoxalat	22 2,93 3,03
	b) 18 3,6 3,5	Seignettesalz	a) 12 ³ / ₄ 2,55 2,52
Baryumnitrat	a) 12 ¹ / ₂ 2,5 2,5		b) 17 3,4 3,43
	b) 17 ¹ / ₂ 3,5 3,5		

Kopenhagen, im Mai 1891.

Optische Analyse von Butterfett;

von

H. O. G. Ellinger.

Mittelst des von Amagat und Jean construirten Oleo-refractometers sind eine grosse Menge Versuche über Butterfett angestellt worden zur Beleuchtung der Frage, inwiefern es möglich ist, auf diesem Wege, also durch das Brechungsvermögen, etwaigen Fälschungen auf die Spur zu kommen, Versuche, deren Ergebnisse in verschiedenen Zeitschriften mitgetheilt worden sind. Die Ergebnisse sind indessen nicht besonders übereinstimmend; einige Experimentatoren schliessen aus ihren Versuchen, dass die Methode dem genannten Zwecke ganz vorzüglich entspreche, andere, dass deren Werth zweifelhaft sei.

Die Versuche werden bei 45° angestellt, und zu dem Ende ist die den Flüssigkeitsbehälter umgebende Mulde mit hinlänglich warmem Wasser gefüllt; da diese Mulde mit einem Deckel verschlossen und mit Filz bekleidet ist, verändert sich die Temperatur nur langsam. Bevor die Flüssigkeiten in die bezüglichen Behälter gegossen werden, sind sie bis ca. 50° erwärmt