die weiteren Specialitäten, welche der Verf. bezüglich der Ausführung des Verfahrens etc. beibringt, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Zur Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen scheidet F. Kessler*) das Eisen aus einer Lösung, welche dasselbe als Chlorür enthält, nebst den begleitenden Metallen durch Ferrocyankalium aus und fällt aus dem Filtrate die Phosphorsäure in Form ihres Ammonmagnesiumsalzes.

Da der abzufiltrierende Niederschlag, wenn auch nicht in dem Grade wie Berlinerblau, doch sehr voluminös ist, so empfiehlt der Verf. nur die Hälfte des Filtrates zur Bestimmung der Phosphorsäure zu benutzen. Nimmt man an, das Metall enthalte 1 Proc. Phosphor, so muss man 2,793 Grm. desselben auflösen, um 0,1 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zu erhalten, und wenn man nur die Hälfte des Filtrates zur Fällung der Phosphorsäure benutzen will, ist es zweckmässig etwa die doppelte Menge des Metalls anzuwenden. 5,6 Grm. Roheisen erfordern zur Fällung 42 Grm. krystallisirtes Ferrocyankalium und bilden einen Niederschlag, der abgesehen von dem chemisch gebundenen Wasser 34 Grm. wiegt, dessen Volumen also bei Abmessung der Hälfte der Flüssigkeitsmenge in Rechnung gezogen werden muss. 11 Grm. weichen Eisendrahts in Salzsäure aufgelöst und die Lösung auf 500 CC. verdünnt, lieferten eine Flüssigkeit von 1,055 spec. Gew., 84 Grm. Ferrocyankalium gelöst und bis zu 500 CC. verdünnt, eine solche von 1,093 spec. Gew. Als der Verf. 250 CC. der erstern mit ebensoviel der letztern Lösung vermischte, fand er das Volumen der Mischung 505 CC. betragend, und die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte ein spec. Gew. von 1,033, woraus sich die Flüssigkeitsmenge = $250 \cdot 1,055 + 250 \cdot 1,093 - 34 = 503$ Grm. und das Volumen des Niederschlags = $505 - \frac{503}{1,033} = 18$ CC. berechnen liess.

Um daher bei Anwendung von 250 CC. Filtrat die Hälfte der Phosphorsäure in Lösung zu erhalten, muss man die Gesamtmenge des Gemisches auf 518 CC. bringen. Der Verf. empfiehlt, je nach dem Grade der Reinheit des Metalls auf 517,5 bis 518,5 CC. aufzufüllen. Er bedient sich absichtlich des grosskrystallinischen Ferrocyankaliums der Rohfabriken und untersuchte deshalb den Gehalt der constant angewandten Menge desselben an Phosphorsäure oder einer anderen Verunreinigung, welche schliesslich das Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia hätte

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] Bd. 2, p. 364.

vermehrten können, indem eine abgemessene Menge Eisenchlorid, welche 5,58 Grm. Eisen und keinen Phosphor enthielt, in eben der Weise wie die anderen Probemischungen mittelst des Ferrocyankaliums auf Phosphor geprüft wurde. Hierbei ergab sich anstatt des Magnesiumammoniumphosphates eine kleine Menge einer gelben, flockigen Substanz, welche incl. Filterasche einen Glührückstand von 1 Mgrm. hinterliess. Es wurde daher bei allen Versuchen mit Ferrocyankalium anstatt der sonst auf 0,0005 Grm. festgestellten Filterasche 0,001 Grm. in Abzug gebracht.

Von dem hinreichend zerkleinerten Eisen — für Robeisen genügt Durchsieben desselben durch ein Sieb, dessen Oeffnungen 0^{mm},5 Weite haben — werden 5,6 Grm. in einer bedeckten Porzellan-Casserolle in 60 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst und die Lösungeingedampft. Wenn nach etwa 1½ Stunden die Masse in der Schale dickflüssig zu werden und zu spritzen beginnt, erwärmt man die Schale unbedeckt über einem Rundbrenner bei etwas stärkerem Feuer, indem man sie beständig umschwenkt, so dass die Masse völlig eintrocknet. Dies nimmt bei Vermeidung alles Verlustes etwa 10 Minuten in Anspruch. Alsdann wird der Griff der Casserolle in einen Halter gespannt und die letztere über stärkstem Feuer bis zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt, soweit er sich mechanisch loslösen lässt, in einen Platintiegel gebracht und darin, um den Kohlenstoff zu verbrennen, zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Was an den Wänden der Schale sitzen blieb, hatte eben dort schon die nöthige hohe Temperatur erhalten.

Der Inhalt des Platintiegels wird in die Schale zurückgebracht und hierauf in gelinder Wärme mit 35 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. behandelt.

Die salzsaure Lösung wird, ohne dass eine Abscheidung der ungelöst gebliebenen Kieselsäure erforderlich ist, in einen Kolben gebracht, auf etwa 200 CC. verdünnt und mit Schwefelwasserstoff zur Ueberführung des Eisenoxyds in Oxydul behandelt. Für letzteren Zweck versieht man den Kolben mit einem Kautschukstopfen, dessen eine Durchbohrung einen Glasstab als Ventil, dessen andere eine Glasröhre fasst, welche einerseits in den Hals des Kolbens bis zu dessen beginnender Erweiterung hinabreicht und andererseits mit einem selbst registrirenden Schwefelwasserstoffapparat communicirt. Man öffnet das Ventil auf einige Augenblicke, schwenkt den Kolben stark um, ohne dass die Flüssigkeit emporschlägt und wiederholt diese Operation abwechselnd so oft, bis das dichtere Zusammenballen des Schwefels oder dessen schon bei geringem Kupfergehalt

des Eisens plötzlich eintretende Bräunung die Beendigung der Reduction anzeigt. Bei nicht allzu rücksichtsvoller Schonung des im Schwefelwasserstoff-Apparate generirten Gases, dessen fremde Beimengungen eine öftere Beseitigung durch die hier vorzunehmende «Ventilation» erfordern, gelingt es diese Operation in 5 Minuten auszuführen, während eine Reduction mittels eines Sulfids, mit Allem, was sich daran anknüpft, bei weitem längere Zeit in Anspruch nimmt.

Hierauf werden 200 CC. einer Lösung von Ferrocyankalium (210 Grm. krystallisirtes Salz im Liter enthaltend) der Eisenlösung hinzugefügt und das Volumen des Gemisches auf 518 CC. gebracht. Sodann wird durch ein trocknes Faltenfilter, unter Bedeckung des Trichters, filtrirt, wobei die ersten 20 bis 30 CC. trübe durchzulaufen pflegen. 250 CC. des klaren Filtrates sammelt der Verf. in einer eingetheilten Flasche und fällt in der gewöhnlichen Weise, indem er 10 CC. Magnesiamixtur (200 Grm. schwefelsaure Magnesia im Liter enthaltend) zusetzt. Der Verf. beobachtete, dass der Niederschlag stets mit einer graulichen, flockigen Masse bedeckt war, welche er dadurch beseitigte, dass er den mit Ammonlösung von 0,98 spec. Gew. ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure von 1,035 spec. Gew. auflöste, wobei eine blaue Ferrocyanverbindung ungelöst blieb. Die gelöste phosphorsaure Ammonmagnesia wird dann wieder mit Hülfe von Ammon gefällt und in gewöhnlicher Weise behandelt.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode analysirte der Verf. nach derselben Flüssigkeiten, welche bereitet waren durch Mischung zweier normirter Lösungen in verschiedenen Verhältnissen, nämlich eines constanten Volumens einer Lösung von phosphorfreiem Eisenchlorid und eines veränderlichen Volumens einer Lösung von phosphorsaurem Natron. Zur Herstellung der ersteren diente ein Eisenoxyd, das bereitet war durch Fällen einer Eisenchlorürlösung mit Oxalsäure, sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages durch Schütteln mit Wasser in einer verschlossenen Flasche, Decantiren und Wiederholung dieser Operation bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser, Trocknen des oxalsauren Salzes und Rösten desselben zu Eisenoxyd. Von diesem wurden 160 Grm. in 700 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Nach einem Titrirversuch enthielten 5 CC. dieser Lösung 0,558 Grm. reines Eisen. Die zweite Lösung enthielt 6,45 Grm. durch gestörte Krystallisation gereinigtes und zwischen Fliesspapier gut getrocknetes gewöhnliches phosphorsaures Natron im Liter. 5 CC. derselben

sollten 0,1 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia liefern. Die sieben Versuche, welche der Verf. anführt, — 2, 5, 10, 15 und 100 CC. als Lösung des phosphorsauren Salzes auf je 50 CC. der des Eisenchlorids — gaben ganz befriedigende Resultate, wie nicht minder drei Reihen von Controlversuchen, bei denen in der einen Reihe die meisten der in der Hauptreihe untersuchten Mischungen mittels Molybdänsäure, in der zweiten verschiedene Volumina der Lösung des phosphorsauren Salzes mit Ausschluss der Eisenlösung mit Magnesiamixtur nach vorheriger Darstellung der Molybdänsäureverbindung und in der dritten Reihe Volumina desselben Salzes lediglich mit Magnesiamixtur der Phosphorsäurebestimmung unterworfen wurden. Bei allen diesen Controlversuchen betrug das Volumen, aus welchem der erste Magnesieniederschlag fiel, vor dem Uebersättigen mit Ammon 250 CC. und befanden sich darin 15 CC. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 10 CC. der Lösung von schwefelsaurer Magnesia, so dass die Umstände denen der Hauptversuche möglichst ähnlich waren. Zur Wiederauflösung des ersten Niederschlages und zum Auswaschen des Filters wurden in den Fällen, wo 0,1 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zu erwarten war, 180 CC., bei den übrigen 60 CC. Salpetersäure von 1,035 spec. Gew. verwendet.

Im Allgemeinen ergab sich aus den Versuchen des Verf's., dass bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen sowohl nach der beschriebenen als auch nach der Molybdänsäuremethode die Resultate höchstens eine Einheit in der zweiten Decimalstelle des Phosphorprocentgehaltes von der berechneten Menge abweichen.

Der Verf. macht zum Schluss noch darauf aufmerksam, dass die in Vorschlag gebrachte neue Methode vielleicht Manchem, der an feinere analytische Operationen gewöhnt ist, namentlich wegen der Massenhaftigkeit des Niederschlages von Ferrocyaneisenkalium, äusserst roh erscheinen werde. «Ueberwindet man aber», fährt er fort, «das sich hierbei einstellende Vorurtheil, so wird man bemerken, dass die ganz uniforme Behandlung, welche nach dieser Methode allen Eisensorten bis zur Aufsammlung des ersten Magnesieniederschlages zu Theil wird, eine gewisse Sicherheit gewährt. Erst von da an wird das individuelle Urtheil des Analytikers in Anspruch genommen, um die Menge des Niederschlages zu taxiren und danach die Menge der lösenden Salpetersäure zu bemessen — einerseits gross genug, um eine Verunreinigung des zweiten Magnesieniederschlages durch Magnesiahydrat zu verhindern und anderntheils nicht so gross, um eine erhebliche Menge gelöst bleibender phosphorsaurer

Ammonmagnesia zu verlieren. Dass eine geschickte Compensation dieser beiden Fehlerquellen wesentlich die Erlangung guter Resultate bedingt, ist durch das, was den letzten Jahren über die Eigenschaften dieser Verbindung geschrieben worden ist, bereits hinlänglich bekannt.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff. Ueber diesen höchst interessanten und physiologisch wichtigen Gegenstand macht Maly *) folgende vorläufige Mittheilung.

Löst man Bilirubin in verdünnter Kali- oder Natronlauge und bringt zu der vor der Luft geschützten Lösung Natriumamalgam, breig oder in Stücken, so merkt man als Zeichen der Hydrogenisirung keine Wasserstoffentwicklung, aber die erst ganz dunkle, undurchsichtige Lösung wird heller, bis nach 2 — 3täg. Einwirkung sie gelb bis hellbraun geworden ist, und nunmehr tritt auch H-Entwicklung auf.

Aus dieser Flüssigkeit scheidet Salzsäure unter Rothfärbung in voluminösen braunrothen Flocken ein Pigment aus, das wie das Cholepyrrhin noch den Charakter einer schwachen Säure hat und mit den Alkalien braungelbe, lösliche, mit den schweren Metallen in rothen Flocken sich ausscheidende, nicht lösliche, Verbindungen bildet. Das Pigment löst sich sehr leicht in Alkohol, wenig, aber doch, in Wasser, leicht in Ammon und Alkalien.

Die alkalischen Lösungen sind gelb, in verdünntem Zustande von der Nüance normalen Harns, auf Säurezusatz werden sie roth (bei durchfallendem Lichte granatroth) in concentrirterer Lösung, rothbräunlich im verdünnten Zustande, wie etwa stark sauer gemachter Harn.

Die für die qualitative Erkennung bemerkenswertheste Eigenschaft der Substanz ist aber ein dunkles, schwarzes Absorptionsband im Spectrum zwischen grün und blau entsprechend den Fraunhofer'schen Linien b — F. Dieses Band erscheint in saurer, rother Lösung so markirt wie

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft. 1871. Nr. 54.