

Was den Glanz der Linien betrifft, von denen wir annehmen, dass sie dem nur eine kleinste Spur Natrium enthaltenden, sonst aber reinen Cäsium angehören, so folgen sich die rothen Linien also: VI., II., VII., I., V., III., IV. Die Linie IV. ist nur unter den günstigsten Bedingungen zu erkennen. II., fast mit der α Lithiumlinie von Kirchhoff und Bunsen zusammentreffend und von denselben nicht abgebildet, ist so glänzend, wie ihre γ Linie von Cäsium, welche wir mit VI. bezeichnet haben (?). Die grünen und gelben Linien zur Rechten der Natriumlinie folgen sich bezüglich des Glanzes also: VIII., IX., XI., XII., XIV., XIII., XV., X. Die gelbe Linie VIII. ist für das Spectrum des reinen Cäsium's kaum weniger charakteristisch, als die zwei blauen Linien. Sie ist auch, wenn Natrium in nicht zu grosser Menge vorhanden, fast so deutlich, als eine der grünen Linien, und lässt sich viel leichter erkennen, als die äusserste rothe Linie δ des Rubidium's. Kurz, wir finden vier rothe Linien zur Linken der von Kirchhoff und Bunsen erhaltenen, wovon eine so glänzend ist, wie irgend eine der rothen Linien im Cäsiumspectrum. Ferner sind die rothen Linien von K. und B. nicht in ihrer wahren Lage, sondern zu nahe aneinander und zu weit rechts abgebildet. Endlich beobachten wir eine feine gelbe Linie und zwei unwichtige grüne Linien, welche von K. und B. nicht gezeichnet sind. Die Linien, welche wir denen von K. und B. hinzugefügt haben, sind nicht charakteristisch, ausgenommen, wenn fremde Stoffe abwesend sind, und gerade aus diesem Grunde werden sie für diejenigen wichtig, welche mit dem Studium der neuen Elemente beschäftigt sind.

New Haven, Conn., 24. Dec. 1862.

Fig. 1.



Ueber Verwendung von Hämatoxilin-Lösung und Hämatoxilin-Papier zu analytischen Zwecken.

Von

Robert Wildenstein.

1) Löst man Hämatoxilin in Wasser oder Alkohol, so hat man eine Flüssigkeit, die zu analytischen Zwecken manche brauchbare Eigenschaft besitzt. Die Lösung ist ein im hohen Grade empfindliches Reagens zur Auffindung einiger Metalle in deren Lösungen, so wie zur Ent-

deckung freier Alkalien und alkalischer Erden (ist auch verwendbar kohlensaure alkalische Erden nachzuweisen), besonders aber geeignet, freies Ammon zu erkennen, zu welchem letzteren Zwecke das Hämatoxilin bereits längst von Erdmann als das empfindlichste Reagens empfohlen worden (Vergl. Journ. f. pract. Chem. 26, 183).

Ein mittelst Hämatoxilin-Lösung dargestelltes Reagenspapier übertrifft an Empfindlichkeit sowohl das rothe Lackmus- als das Curcuma-Papier bei Weitem und verdient vor diesen entschieden den Vorzug.

Auch bei der Alkalimetrie leistet eine Hämatoxilin-Lösung statt der blauen Lackmustinctur vortreffliche Dienste.¹⁾ Zu allen Zwecken lässt sich das sehr theure krystallisirte Hämatoxilin durch einen alkoholischen Auszug oder eine unmittelbar vor dem Gebrauche bereitete Abkochung von reinem Blauholz ersetzen, die man leicht wie folgt darstellt:

Man wählt ein Stück Blauholz bester Sorte ohne Risse und Spalten (das käuflich gemahlene Holz ist aus dem Grunde nicht zu verwenden, weil dasselbe bei dem Mahlen mit 20—25 pCt. unreinem Fluss- oder Brunnenwasser versetzt wird und in diesem feuchten Zustande längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt bleibt, wodurch die gelbliche Farbe des Holzes in die rothe, im Handel gewünschte, übergeführt wird), theilt dasselbe mitten durch und entnimmt mittelst eines Hobels von den innern Flächen recht feine Späne. Diese müssen von gelber, der des frischen Mahagoniholzes gleicher Farbe sein, andern Falls sind sie zu verwerfen. Die Späne werden hierauf, ohne solche dem Einflusse der Luft lange auszusetzen, entweder zur sofortigen Verwendung des Decoctes mit Wasser ausgekocht, oder in eine Flasche mit gut schliessendem Glas- oder Korkstopfen gebracht, mit Hülfe eines Glasstabes recht fest aufeinander gedrückt und endlich mit so viel gewöhnlichem Alkohol übergossen, als zur gänzlichen Bedeckung der Späne erforderlich. Nach 24 Stunden giesst man die schwache Tinctur auf ein gleiches Quantum in einer Flasche befindlicher Späne, welche Operation man, sollte die Tinctur noch nicht die gewünschte Stärke haben, zum dritten Male wiederholt.

Die so erhaltene Blauholztinctur ist von gelbröthlicher, beim Verdünnen mit vielem Wasser fast citronengelber Farbe, welche bei der Blauholzabkochung mehr hochroth und auf Zusatz grösserer Mengen Wasser rothgelb erscheint. Die Tinctur hat vor der wässrigen Abkochung den Vorthell, dass dieselbe sich wohlverschlossen sehr gut erhalten lässt und somit immer zur Hand sein kann. Dagegen erwies

¹⁾ Vergl. Pohl, Bestimmung des Säuregehaltes im Weine etc. Journal für prakt. Chem. 81. 59.

sich frisch bereitete Abkochung, so wie eine etwa 6 Monate alte in halbgefülltem Glase aufbewahrte Tinctur, namentlich aber erstere, merklich empfindlicher, indem die Farb-Reactionen hierbei in dunklerer Nüance auftraten. Eine dem Blauholzdecoct gleich wirkende Tinctur, die sich auch sehr gut conservirt, erhält man, indem eine concentrirte Abkochung von reinem Blauholz mit 1 — 2 Volum. Weingeist vermischt wird.

Behufs Darstellung des Hämatoxilinpapiers ist sehr reines Papier erforderlich. Man verwendet am Besten vom feinsten schwedischen Filtrirpapier, vorher nach gebräuchlicher Weise mit verdünnter Salzsäure behandelt und auf das Vollkommenste ausgewaschen. Nach dem Trocknen tränkt man das reine Papier mit ganz frisch dargestellter Blauholz-Abkochung oder Tinctur, worauf man möglichst rasch in warmer ammonfreier Atmosphäre trocknet. Das auf diese Weise erhaltene Reagenspapier hat die gelbe Farbe des Nankings ¹⁾; mit Tinctur bereitetes ist mehr gelblich und gibt bei Verwendung die betreffende Reaction in weniger dunkler Farbe im Vergleich zu dem durch Blauholz-Abkochung angefertigten; ohne indessen von wesentlich merkbar geringerer Empfindlichkeit zu sein. Man hebt das Blauholzpapier in gut verschlossenen Gläsern auf, am Besten im Exsiccator über Schwefelsäure. — Freies Ammon, Alkalien und alkalische Erden erzeugen je nach deren Natur und Menge, rothe, violette und veilchenblaue Färbung. Brunnenwasser röthet das Papier schwach. Milch, Nasenschleim, Speichel geben intensive Reaction. Flüssigkeiten, deren alkalische Reaction mit Curcumapapier nicht mehr zu erkennen, vermögen das Blauholzpapier noch deutlich zu färben. Von freiem Ammon lassen sich wie bekannt durch Blauholz-Abkochung, -Tinctur und -Papier die geringsten Spuren nachweisen. 65 CC. Wasser, dessen Ammoniak-Gehalt $\frac{1}{532,000}$ entsprach, wurde auf Zusatz einiger Tropfen ganz verdünnter Blauholztinctur sehr deutlich rosaroth gefärbt. Die Reaction trat noch bei $\frac{1}{1,000,000}$ Ammoniak-Gehalt hervor, doch erschien die Farbe hierbei orangeroth. Die Blauholztinctur ist hiernach zur Erkennung des freien Ammons empfindlicher, als die von Luckow (Journ. f. pract. Chem. 84, 424; auch diese Zeitschrift 1. 387) empfohlene Chochenilletinctur, welche nach dessen Versuchen nur $\frac{1}{200,000}$ Ammoniak erkennen lässt,

¹⁾ Ueber Darstellung eines blauen und pfirsichblüthrothen Blauholzpapiers, von welchen ersteres durch Hülfe von essigsaurem Chromoxyd, letzteres mittelst Alauns oder Kupfervitriols, Chlorcalciums und Salzsäure erhalten wird. Vergl. Pharmac. Centr. Halle 1862, 43, und Winkler (unter Verweisung auf Deutsche Musterzeitung 8. Jahrg.) techn. chem. Taschenbuch Bd. 4. S. 302.

Von kohlensaurem Kali¹⁾ war die Gegenwart von $\frac{1}{110,000}$ genügend eine dem Ammon gleiche, starke Reaction hervorzubringen.

Bei der Entdeckung des gebundenen Ammons habe ich zwar die Grenzen der Empfindlichkeit nicht genau ermittelt, indessen mögen die nachstehenden Versuche einen Begriff davon geben, welcher geringen Spuren eines Ammonsalzes es nur bedarf, um dasselbe erkennen zu können.

100 CC. einer Lösung, in welcher $\frac{1}{7,500,000}$ Ammoniak als Salmiak vorhanden, wurden genau nach der von Fresenius zur Bestimmung des Ammons in Mineralwässern (siehe dessen quantitative Analyse, 4. Aufl. S. 589) angegebenen Methode direct unter Zusatz einer kleinen Menge frisch bereiteter Natronlauge destillirt und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, die mit Blauholz-Tinctur schwach gelb gefärbtes Wasser enthielt. Da wo das Destillat und die Dämpfe mit dem Vorlagen-Inhalt zusammentrafen, zeigte sich, vorübergehend, schwache, aber gut zu bemerkende Röthung ¹⁾.

25 CC. einer Flüssigkeit, die $\frac{1}{100,000}$ Ammon als Salmiak enthielt, wurden in ein kleines Becherglas gebracht, etwas frisch dargestellte Natronlauge zugefügt und das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt, auf dessen innerer Seite sich ein angefeuchtetes Streichen Blauholzpapier befand. Nach allmählicher Erwärmung bis auf 100 ° zeigte das Papier eine dunkel-rothe Färbung.

2) Die violettrothen, violettblauen und blauschwarzen Färbungen und Niederschläge, welche beim Vermischen von Blauholz-Abkochung oder Tinctur mit den Auflösungen des Kupfers, des Bleies, des Zinns, des Antimon's und des Eisens bei Einwirkung der Luft entstehen, sind hinlänglich bekannt und öfter beschrieben, nicht aber so bekannt dürfte es sein, dass, wenn in Lösungen selbst verschwindend kleine Mengen dieser Metalle enthalten sind, die Gegenwart der letzteren durch Zusatz von Blauholz-Tinctur (oder Abkochung) an den auch dann noch hervortretenden Färbungen nachgewiesen werden kann.

Befinden sich die Metalle gelöst, im Verhältniss von 1 zu 10,000 Theilen Wasser, so liefert eine solche Flüssigkeit mit Blauholzlösung versetzt die Färbungen sehr intensiv. Diese, bei gedachter Stärke der Lösungen, von zum Theil sehr grosser Verschiedenheit, verlieren dagegen bei steigender Verdünnung immer mehr das ihnen charakteristisch Eigene,

¹⁾ Bei einem Gegenversuche mit 100 CC. des verwendeten dest. Wassers und etwas Natronlauge zeigte sich ersteres nicht absolut frei von Ammon, doch war die Reaction äusserst gering und fast nicht zu bemerken.

und erscheinen endlich in höchster Verdünnung in leicht violetter Nüance ¹⁾, von nicht mehr, oder höchstens nur noch vergleichsweise kaum zu beobachtender Verschiedenheit. Eine Ausnahme hiervon machen die durch Eisenslösungen hervorgebrachten Färbungen, welche auch bei grösster Verdünnung wohl kenntlich blauschwarz sind. Ist das Eisen als Oxydul in Lösung, so tritt, namentlich wenn nur Spuren vorhanden, die Reaction nicht sofort ein, sondern erst nach längerem Stehen, nach allmählicher Oxydation des Oxyduls zu Oxyd.

Unter Anwendung etwas grösserer Volumina der metallhaltigen Flüssigkeiten habe ich die Grenzen der Empfindlichkeit der Blauholzinctur gegen Lösungen obiger Metalle in etwas zu ermitteln gesucht. Zu den Versuchen wurde die Blauholzinctur ²⁾ mit dem 20 — 25fachen Volumen Wasser verdünnt, einige Tropfen hiervon in ein grosses Probierrohr gebracht, dann dieses mit 60—65 CC. der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt und der Inhalt von Oben gesehen beobachtet, während ein weisses Papier untergehalten wurde.

Bis noch zum deutlich Unterscheidbaren kann auf diese Weise (vorausgesetzt, dass keine fremdartigen die Reaction störenden Stoffe vorhanden) nachgewiesen werden:

Von Kupfer (als Kupfervitriol in Lösung)	$\frac{1}{10,000,000}$.
„ Blei (als salpetersaures Bleioxyd in Lösung)	$\frac{1}{500,000}$.
„ Zinn (als Zinnchlorür in Lösung)	$\frac{1}{5,000,000}$.
„ Antimon (als Brechweinstein in Lösung)	$\frac{1}{50,000}$.
„ Eisen (als schwefelsaures Eisenoxydul in Lösung)	$\frac{1}{10,000,000}$.

Auch gegen Lösungen des Wismuths ist Blauholzinctur empfindlich. (In Betreff der Chromsäure vergl. diese Zeitschrift I. S. 328.)

3) Bedient man sich der Blauholzinctur bei der Alkalimetrie, so bringt man zweckmässig die zur Untersuchung kommende Lösung in eine verhältnissmässig grosse Porzellanschale, verdünnt wenn nöthig mit einer entsprechenden Menge Wasser und fügt sehr allmählich, damit, im Falle Kohlensäure entweicht, kein Verlust durch Aufspritzen entsteht, titrirte Schwefelsäure zu der mit einigen Tropfen Tinctur schön roth gefärbten Flüssigkeit, bis die rothe Farbe in eine rein hellgelbe übergegangen oder vielmehr, bis das letzte Tröpfchen Schwefelsäure ³⁾ keine Farbenveränderung mehr hervorbringt. Man trifft diess wirklich sehr befriedigend, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, bei Zusatz

¹⁾ Bei sofortiger Beobachtung.

²⁾ Zu diesen Versuchen diente eine ältere, aber wohl verschlossen aufbewahrte Tinctur, welche ähnlich dem Holzabsud die Farben-Reactionen in dunklerer Nüance ergab.

³⁾ Ist bei der Berechnung in Abzug zu bringen.

der letzten Tropfen Schwefelsäure nicht fortwährend umzurühren, sondern diess erst dann thut, nachdem man die Wirkung des Tröpfchens Schwefelsäure, wo solches hinfällt, beobachtet hat, indess die Flüssigkeit noch vom vorherigen Umrühren leicht bewegt ist. Während der Operation erhält man den Inhalt der Schale durch eine untergestellte Lampe auf etwa 100°. — So ausgeführt, mögen noch die Resultate einiger Versuche Stelle finden. Verwendet wurden eine Lösung von kohlensaurem Kali: 1 CC. = 0,036 Grm. kohlensaurem Kali und eine titrirte Schwefelsäure: 1 CC. entsprechend 0,038294 Grm. Schwefelsäure.

CC. der kohlens. } Kalilösung		erforderten { CC.	100 CC. kohlens. Kalilösung
		Schwefelsäure	enthalten Grm. kohlens. Kali
1.	5	2,85	3,662
2.	10	5,6	3,598
3.	20	11,2	3,598
4.	25	14,0	3,598
5.	30	16,9	3,619

berechnet: 3,6 Grm.

Aachen, den 19. November 1862.

Ueber eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure.

Von

A. Vernon Harcourt. ¹⁾

Im Laufe einiger Untersuchungen über die alkalischen Hyperoxyde ²⁾ hatte ich Veranlassung, die Menge Stickstoff in einer Mischung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali zu bestimmen. Da für diesen Zweck keine passende Methode vorlag, so war ich genöthigt, auf dem Wege des Experimentes eine solche aufzusuchen. Die, zu welcher ich gelangte und welche sich in der bereits erwähnten Abhandlung kurz mitgetheilt findet, gibt sehr genaue Resultate und wird sich bei der Bestimmung der Nitate und Nitrite, womit diese auch immer gemischt sein mögen, nützlich erweisen.

Unterdessen ist eine Methode von Prof. Schulze ³⁾ publicirt worden, die sich nur in einem wichtigen Punkte von der von mir befolgten unterscheidet, nämlich in der Anwendung platinirten Zink's an Stelle

¹⁾ Von dem Verfasser in englischer Sprache mitgetheilt.

²⁾ Journ. Chem. Soc. Vol. 16, p. 289.

³⁾ Chem. Centralbl. 1861. Nr. 53.