

Apparatus reagentium. Reagentienapparat.

A) Reagentien.

Zur Prüfung der Identität, der Beschaffenheit und des Gehaltes der Arzneikörper müssen in den Apotheken nachstehende Reagentien von tadelloser Reinheit in mit Glasstopfen verschlossenen Gläsern vorrätig sein. Die häufiger verwendeten Reagentien sind in Lösung zu halten. Das entsprechende Mengenverhältniss von Substanz und destillirtem Wasser, womit die Lösung herzustellen ist, wird durch die in Parenthesen beigefügten Ziffern angedeutet.

Acidum aceticum. Essigsäure.
Acidum hydrochloricum. Chlorwasserstoffsäure.
Acidum nitricum. Salpetersäure.
Acidum oxalicum. Kleesäure.
Acidum picricum. Pikrinsäure.
Acidum sulfuricum concentratum. Concentrirte Schwefelsäure.
Acidum sulfuricum dilutum. Verdünnte Schwefelsäure.
Acidum sulfurosum. Schweflige Säure.
Acidum tannicum. Gerbsäure.
Acidum tartaricum. Weinsäure.
Aether. Aether.
Aether petrolei. Petroleumäther.

Dessen specifisches Gewicht darf nicht höher als 0·675 sein. Damit benetztes Fliesspapier darf nach dem Verdunsten weder einen Geruch, noch einen Fleck zurücklassen.

Ammonia. Ammoniak.
Ammonium carbonicum. Kohlensaures Ammonium (1:3, überdies 1 Theil Ammoniak).
Ammonium chloratum. Chlorammonium (1:9).
Ammonium oxalicum. Kleesaaures Ammonium (1:9).
Ammonium sulfuratum. Schwefelammonium.

Die durch Sättigung von Ammoniak mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas bereitete Flüssigkeit darf durch schwefelsaures Magnesium nicht getrübt werden.

Anilinum sulfuricum. Schwefelsaures Anilin.
Aqua Calcis. Kalkwasser.
Aqua Chlori. Chlorwasser.
Aqua hydrosulfurata. Schwefelwasserstoffwasser.

Destillirtes Wasser, durch Auskochen von der Luft befreit und dann abgekühlt, ist mit gewaschenem Schwefelwasserstoff zu sättigen, bis eine entnommene Probe, mit Eisenchloridlösung versetzt, sogleich stark milchig getrübt wird.

Argentum nitricum. Salpetersaures Silber (1:9).
Baryum carbonicum. Kohlensaures Baryum.
Baryum chloratum. Chlorbaryum.
Baryum nitricum. Salpetersaures Baryum (1:9).
Benzinum. Benzin.

Das specifische Gewicht darf nicht unter 0·680 und nicht über 0·700 liegen. Bei 60—80° soll es sieden und, auf Fliesspapier gegossen, ohne Rückstand verdunsten.

Benzolum. Benzol.

Dessen specifisches Gewicht sei 0·880—0·885. Erstarrt bei 0° und siedet bei 80·5°.

Bromum. Brom.

Calcium sulfuricum. Schwefelsaures Calcium (in gesättigter wässriger Lösung).

Carboneum sulfuratum. Schwefelkohlenstoff.

Charta exploratoria caerulea et rubra. Rothes und blaues Reagenspapier.
Charta exploratoria lutea. Gelbes Reagenspapier.

Streifen weissen Fliesspapiers sind durch Eintauchen in eine, aus einem Theil grob zerstoßener Curcumawurzel mit sechs Theilen verdünntem Weingeist durch mehrtägige Maceration erhaltene und filtrirte Tinctur zu färben, an einem schattigen Orte zu trocknen und vor Licht geschützt zu bewahren.

Chloroformium. Chloroform.**Cuprum laminatum. Kupferplatte.****Ferri lamina. Eisenplatte.****Ferrum sesquichloratum. Eisenchlorid (1:9).****Ferrum sulfuratum. Schwefeleisen.****Ferrum sulfuricum. Schwefelsaures Eisen.****Glycerinum. Glycerin.****Hydrargyrum bichloratum. Quecksilberchlorid (1:19).****Kalium aceticum. Essigsäures Kalium.****Kalium bichromicum. Säures chromsaures Kalium.****Kalium chloricum. Chlorsaures Kalium.****Kalium chromicum. Chromsaures Kalium.****Kalium Ferricyanatum. Ferricyankalium.****Kalium Ferrocyanatum. Ferrocyanalium.****Kalium hydroxydatum. Kaliumhydroxyd (1:9).****Kalium hypermanganicum. Kaliumpermanganat (1:100).****Kalium jodatum. Jodkalium.****Kalium nitrosum. Salpetrigsäures Kalium.****Kalium sulfocyanatum. Schwefelecyanalium.****Magnesium sulfuricum. Schwefelsaures Magnesium (1:9).****Manganum hyperoxydatum nativum. Braunstein.****Natrium carbonicum. Kohlensaures Natrium (1:9).****Natrium hydroxydatum. Natriumhydroxyd.****Natrium phosphoricum. Phosphorsaures Natrium (1:9).****Phenolphthalëinum (1:100 Spiritus Vini). Phenolphthalëin (1 Theil in 100 Theilen Weingeist).****Plumbum aceticum. Essigsäures Blei.****Solutio Indigocarmini (1:100). Indigocarmin.****Solutio Laccæ musci. Lackmuslösung.**

Zerstoßenes käufliches Lackmus ist zweimal mit heissem Weingeist auszulaugen, dann mit wenig Wasser abzuwaschen. Der Rückstand wird mit 20 Theilen kochenden destillirten Wassers übergossen und unter öfterem Umschütteln einige Tage lang digerirt. Die überstehende Flüssigkeit ist abzuziehen, der Rückstand in gleicher Weise zu behandeln, so lange die erhaltenen Auszüge dunkelblau gefärbt erscheinen. Die so gewonnenen Auszüge werden zusammengemischt und filtrirt. Die erhaltene Flüssigkeit ist in zwei Theile zu theilen, der eine Theil wird tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt, bis die blaue Farbe der Lösung in lebhaftes Roth übergegangen ist, sodann vom anderen Theil so lange zugefügt, bis die Flüssigkeit eine purpurblaue Farbe erlangt hat.

Um blaues Reagenspapier zu erhalten, werden weisse Streifen Filtrirpapiers durch diese Flüssigkeit gefärbt.

Behufs Darstellung des rothen Reagenspapiers ist einem Theile der Lackmuslösung so viel Phosphorsäure zuzusetzen, bis die Farbe aus blau in roth umschlägt.

Die Lackmuslösung ist in einer bis zur Hälfte gefüllten und statt des Pfropfens mit lockerer Baumwolle lose verstopften Flasche zu bewahren.

Spiritus Vini absolutus. Absoluter Alkohol.**Stannum foliatum. Zinnfolie.****Zincum granulatum. Granulirtes Zink.**

Das vorstehende Verzeichniss enthält nebst den, bei qualitativen chemischen Untersuchungen überhaupt gebräuchlichen Reagentien auch einige, die nur zur Ausführung besonderer, für einzelne Artikel vorgeschriebener Prüfungen erforderlich sind, ferner Bereitungsvorschriften zur Darstellung volumetrischer Flüssigkeiten, die zur Vornahme von Gehaltsbestimmungen dienen, endlich einige Verbindungen, welche bei Untersuchungen als Lösungs-, beziehungsweise Scheidungsmittel benöthigt werden.

Die häufiger gebrauchten Reagentien sind, wenn sie nicht ohnehin in flüssiger Form vorliegen, in Lösungen vorrätbig zu halten, die in der Regel so herzustellen sind, dass in 10 Gewichtstheilen Lösung 1 Gewichtstheil der Substanz enthalten ist. Bei einigen Reagentien sind besondere Verhältnisse für Substanz und Lösungsmittel vorgeschrieben. Die Anordnung der ungarischen Pharmacopoe, wonach für einige Reagentien Lösungen herzustellen sind, in welchen jedes Cubikcentimeter soviel Substanz enthält, als dem Multiplum oder Submultiplum ihres Aequivalentgewichtes entspricht, hat keine Nachahmung gefunden.

Die Pharmacopoe stellt die Forderung, dass sämmtliche Reagentien von tadelloser Reinheit seien, gibt aber keine Weisung wie die Prüfung hierauf vorzunehmen sei. In der That müsste eine solche Weisung so eingehend ertheilt werden, dass die einer Pharmacopoe gesteckten Ziele dadurch weit überschritten würden.

Nicht wenige Reagentien sind zugleich Gegenstand arzneilicher Anwendung und daher in der Pharmacopoe als Heilmittel aufgenommen. Für letztere ist auch der Reinheitsgrad vorgeschrieben und die Prüfungsweise angegeben, wie derselbe zu ermitteln ist. Unstatthaft wäre es, hieraus die Folgerung zu ziehen, dass der für den Heilzweck geforderte Reinheitsgrad auch für die Anwendung als Reagens ausreiche. Eine Salpetersäure, die Spuren von Chlor, eine Chlorwasserstoffsäure, die Spuren von Schwefelsäure, eine Schwefelsäure, die geringe Mengen salpetriger Säure, eine Ammoniakflüssigkeit, die spurenweise mit Chloriden, Salzen u. s. w. verunreinigt ist, wasser- oder weingeisthaltiger Aether, Chloroform, mag als Heilmittel unbedenklich Verwendung finden, ohne den Heilzweck zu beirren; als Reagens gebraucht, würde in manchen Fällen damit das Ergebniss der Untersuchung in Frage gestellt.

Für viele Reagentien lässt sich die Anforderung an ihre Reinheit nicht blos dahin begrenzen, dass sie keine Verbindungen enthalten dürfen, zu deren Entdeckung sie gebraucht werden. Der systematische Gang bei einer chemischen Untersuchung macht es nöthig, dass eine Probefflüssigkeit nicht blos mit einem, sondern aufeinanderfolgend mit mehreren Reagentien versetzt werden muss, weshalb es nicht genügt, dass jede einzelne Reagensflüssigkeit von den Verunreinigungen frei sei, zu deren Nachweis sie gebraucht wird, sondern dass sie auch keine Bestandtheile enthalte, die mit den anderen, der Probefflüssigkeit zugesetzten Reagentien in Gegenwirkung treten und solcher Art zur Annahme Anlass geben könnten, als sei die Reaction durch das Probeobject verursacht.

Ist man nicht von vorneherein der Reinheit der Reagentien versichert, so ist es unerlässlich, sich bei Vornahme jeder Prüfung darüber Rechenschaft zu geben, ob die hervorgerufene Erscheinung durch das Probeobject oder durch die in die Probefflüssigkeit gebrachten Reagentien hervorgerufen sei. Gewissheit hierüber erlangt man in den meisten Fällen derart, dass man in der Reihenfolge, in welcher die Prüfung des Probeobjectes vorzunehmen ist, die Reagentien in destillirtes Wasser oder in jene Flüssigkeit einträgt, mit welcher die Lösung des Prüfungsobjectes bewirkt wird und beobachtet, ob durch sie allein solche Erscheinungen auftreten, die durch das Probeobject hervorgerufen werden.

Es wird schon hieraus ersichtlich, dass den Anforderungen, welche an die Reinheit der Reagentien gestellt werden, auch die zur Herstellung der Probefflüssigkeiten benützten Lösungsmittel — das destillirte Wasser, der Alkohol, die Säuren, Alkalien u. s. w. — genügen müssen, dass sie frei von jenen Verunreinigungen sein sollen, welche auf das eine oder andere im Gange der Untersuchung angewendete Reagens einwirken.

Ein wesentliches Erforderniss, die Reagentien rein zu erhalten, ist deren zweckmässige Aufbewahrung in widerstandsfähigen, dicht verschlossenen Glasgefässen. Der dichte Verschluss wird am einfachsten in der Art geprüft, dass man in die Flasche eine kleine Menge einer mit Lackmus gefärbten sehr beweglichen Flüssigkeit, Weingeist, Aether oder dergleichen gibt, den Stopfen aufsetzt und dann die Flasche umstürzt. Die Flüssigkeit dringt bei unvollkommenem Verschlusse in die vom Stopfen nicht berührten Stellen des Flaschenhalses und sammelt sich bei undichtigem Verschlusse in Tropfen am Rande oder an dem Kopfe des Pfropfens an. Kleinen Mängeln des Verschlusses lässt sich durch Nachschmirmeln abhelfen.

Zu den einzelnen, in die Pharmacopoe aufgenommenen Reagentien ist Folgendes zu bemerken.

Die Essigsäure dient zum Neutralisiren oder zum Ansäuern von Flüssigkeiten, in welchen die Anwesenheit freier Mineralsäuren vermieden werden soll, so z. B. behufs Fällung des Kalks durch Kleesäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure und Magnesia; behufs Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von Thonerde, ferner beim Nachweise von Kaliumverbindungen mittelst Weinsäure und umgekehrt der Weinsäureverbindungen mittelst Kaliumhydrat oder kohlensaurem Kalium. Die concentrirte Essigsäure dient auch zur Unterscheidung von ätherischen Oelen und Harzen.

Die Chlorwasserstoffsäure wirkt als Gruppenreagens bei Silber, Quecksilberoxydul- und Bleilösungen; dient als spezifisches Reagens auf Ammoniak, mit dem sie, in die Nähe gebracht, Salmiaknebel bildet, und wird verwendet zur Lösung von in Wasser unlöslichen Verbindungen; zum Ansäuern von Flüssigkeiten, welche mit Schwefelwasserstoff geprüft werden sollen, und zur Entdeckung von Superoxyden, mit welchen sie beim Erwärmen Chlor entwickelt. Die concentrirte Säure dient zur Trennung von Schwefelantimon und Schwefelarsen, ersteres löst sich, letzteres nicht.

Die Salpetersäure wird als Oxydationsmittel, ferner zum Ansäuern von Flüssigkeiten, insbesondere bei Anwendung von Silberlösungen und als Lösungsmittel verwendet; in letzteren Fällen ist ein grösserer Ueberschuss von dieser Säure zu vermeiden, weil hiedurch leicht Störungen bei Zusatz weiterer Reagensflüssigkeiten eintreten. Dies ist namentlich der Fall, wenn die Probeobjecte Chlorverbindungen enthalten, wodurch Anlass zur Bildung von Königswasser gegeben wird; so kommt z. B. die Reaction mit Schwefelwasserstoff nicht zu Stande, indem das frei gewordene Chlor sowohl, als auch die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes auf den Schwefelwasserstoff zersetzend wirken. Salpetersäure in concentrirtem Zustande ist auch ein häufig gebrauchtes Reagens auf organische Verbindungen, Alkaloide, Glycoside, Harze etc.

Die Kleesäure dient als spezifisches Reagens auf Calciumverbindungen (bei Abwesenheit von Strontium- und Baryumsalzen), in der quantitativen Analyse insbesondere zur Titrestellung für die acidimetrischen Lösungen auch der übermangansäuren Kaliumlösung; von der Pharmacopoe wird sie zur Herstellung der alkalimetrischen Lösung vorgeschrieben, auch zur Unterscheidung des gelben und rothen Quecksilberoxydes.

Die durch Schmelzen mit Kalihydrat aus Sägespänen dargestellte Kleesäure ist stets mit kleeurem Alkali verunreinigt und lässt sich nicht leicht von dieser Verunreinigung frei machen. Zu analytischen Zwecken, und zwar insbesondere zur Herstellung richtig titrirter Lösungen, eignet sich eine solche Kleesäure nicht. Die aus Zucker durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnene Kleesäure lässt sich durch Umkrystallisiren völlig rein und frei von Salpetersäure erhalten. Sie enthält zwei Molecüle Krystallwasser, verwittert aber beim Aufbewahren an einem wärmeren Orte. Ihre wässerigen Lösungen zersetzen sich, dem Lichte ausgesetzt, um so schneller, je verdünnter sie sind. Ein Hundertel Normaloxalsäure ändert ihren Titre beim Stehen im Tageslicht schon innerhalb weniger Tage.

Eine zur Herstellung von volumetrischen Lösungen geeignete Oxalsäure muss, auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand sich vollständig verflüchtigen, darf beim Erhitzen in einer Glasröhre keine rothen Dämpfe entwickeln und keine Kohle ausscheiden, in wässriger Lösung, mit Eisenvitriol versetzt, nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure keine braune Färbung hervorrufen, die Krystalle müssen wasserhell, durchsichtig und farblos sein und dürfen keine Spuren eingetretener Verwitterung zeigen. Baryum- und Silbernitrat dürfen in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung keine Trübung erzeugen.

Die Pikrinsäure dient insbesondere als Fällungsmittel für Alkaloide und kann zur Trennung und Unterscheidung derselben benützt werden; sie verbindet sich auch mit mehreren Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, insbesondere mit Benzol, Naphtalin und deren Homologen, theils beim directen Zusammenbringen, theils beim Vermischen ihrer heissen alkoholischen Lösungen. Da die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas-, der Aethylen- und Acetylenreihe und auch die Terpene mit Pikrinsäure, selbst nicht unter Mitwirkung von Alkohol, Verbindungen eingehen, so ist damit ein Mittel gegeben, diese Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen.

Beim Erwärmen von Pikrinsäure mit löslichen Cyanmetallen entstehen Salze der Pikrocyanaminsäure, deren verdünnteste Lösungen noch roth gefärbt sind. Auch beim Erwärmen einer alkalischen Traubenzuckerlösung entsteht diese Verbindung. Es kann somit die Pikrinsäure auch als Reagens für Cyanmetalle und auf Traubenzucker Verwendung finden.

Die concentrirte Schwefelsäure wird zum Nachweise der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, zum Freimachen leichter verflüchtigbarer Säuren, insbesondere aber zur Prüfung der Identität oder Reinheit zahlreicher organischer Verbindungen, vorzüglich vieler Pflanzenbasen verwendet, die entweder mit dieser Säure für sich oder auf Zusatz eines Oxydationsmittels — Salpetersäure, Chromsäure, Bleisuperoxyd — ganz charakteristische Färbungen erzeugen, oder scheinbar gar nicht verändert werden. Bei diesen Reactionen ist es besonders wichtig, sich der Reinheit der Säure zu versichern, da schon sehr geringe Spuren Salpetersäure genügen, andere Reactionen hervorzurufen.

Die Prüfung der Schwefelsäure auf solch geringe Mengen Salpetersäure oder salpetriger Säure mittelst einer Lösung von Eisenvitriol würde für vorstehende Reactionen nicht ausreichen, sie muss mit Jodzinkstärkelösung vorgenommen werden. Diese Lösung ist derart zu bereiten, dass man 1 Gramm Stärkepulver mit 5 Grammen Chlorzink, das in 100 Cubikcentimeter destillirten Wassers gelöst und bis zum Sieden erhitzt ist, vermischt; der klaren Mischung wird 0.5 Gramm Jodzink und so viel Wasser zugesetzt, dass sie 250 Cubikcentimeter beträgt. Die filtrirte Lösung ist im Dunkeln wohl verschlossen aufzubewahren. Eine Probe derselben darf sich, mit der fünfzigfachen Wassermenge verdünnt, nicht blau färben. Die Prüfung der Schwefelsäure mit dieser Lösung ist derart vorzunehmen, dass man eine Probe derselben mit der sechsfachen Menge Wasser vermischt und dann etwas Jodzinkstärkelösung zusetzt; tritt sofort eine Bläuung der Flüssigkeit ein, so ist salpetrige Säure vorhanden, tritt diese erst auf, nachdem der verdünnten Schwefelsäure einige Körnchen Zink und hierauf die Jodzinklösung zugesetzt wurde, so ist die Anwesenheit von Salpetersäure angedeutet.

Die verdünnte Schwefelsäure dient zur Fällung des Bleioxyds und der alkalischen Erden, zum Nachweis der Chlor-, Brom- und Jodsäure in den Chlor-, Brom- und Jodmetallen, zum Entwickeln von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff etc.

Die schweflige Säure wird als Reductionsmittel benützt; sie reducirt die Sauerstoffsäuren der Halogene, Chlor-, Brom-, Jodsäure und des Stickstoffes, die Arsensäure, die Metallsäuren, Chromsäure, Mangan- und Uebermangansäure, die Superoxyde, das Eisenoxyd und Manganoxyd. Chlor, Brom, Jod werden in ihre Wasserstoffverbindungen unter Einwirkung der schwefligen Säure überführt.

Die Gerbsäure hat beschränkte Anwendung; sie dient zur Entdeckung des Eisenoxyds, besonders dann, wenn es als Verunreinigung in sehr geringen Spuren vorhanden ist, indem es sich durch das Auftreten der tintenblauen Färbung am unzweideutigsten bemerkbar macht. Ausserdem dient sie als Reagens auf Leim und auf Eiweissstoffe und fällt Alkaloide und manche Glycoside.

Die Weinsäure dient als Reagens auf Kaliumsalze, indem sie aus deren Lösungen, wenn keine freie Mineralsäure oder freie Kleesäure vorhanden ist, das Kalium als Weinstein niederschlägt; diese Fällung findet nicht bei allen Kaliumverbindungen gleich rasch statt, man muss sie durch Schütteln der Mischung oder durch Zusatz von Alkohol begünstigen. Die Löslichkeit des Niederschlages in 240 Theilen kalten Wassers macht diese Reaction zu keiner empfindlichen. Die Weinsäure wird auch benützt, um die Fällbarkeit von Metalloxyden, insbesondere von Eisenoxyd und Thonerde, durch Alkalien zu verhindern, so wenn die Phosphorsäure von diesen Oxyden getrennt und an Magnesia gebunden werden soll. Die Weinsäure darf nicht in Lösung vorrätzig gehalten werden, weil sie durch Schimmelbildung rasch verdirbt.

Der Aether dient vorzüglich als Mittel, Alkaloide, Fette, Harze, auch organische Säuren zu lösen und sie von anderen in Aether unlöslichen oder schwerer löslichen zu trennen, z. B. Morphin von Narkotin, Cinchonin von Chinin etc., oder sie den wässerigen Lösungen zu entziehen. Zu diesen Proben ist möglichst alkoholfreier Aether zu verwenden. Ein Aether, der mit seinem gleichen Volum Wasser von 15° gemischt, um mehr als ein Zehntel seines Volumens abnimmt, ist hiezu wenig geeignet.

Petroleumäther, Benzin und Benzol dienen als Lösungs-, beziehungsweise als Trennungsmittel bei Untersuchung organischer Verbindungen, insbesondere der Alkaloide, Bitterstoffe, Glycoside, Harze etc.

Das Ammoniak ist eines der häufigst benützten Reagentien; es dient zur Neutralisation saurer Lösungen, zur Ausscheidung der Metalloxyde sowie auch basischer organischer Verbindungen aus ihren Salzen, wobei die Eigenschaft des Ammoniaks, im Ueberschusse zugesetzt, viele Metalloxyde und auch Alkaloide zu lösen, ein weiteres Mittel an die Hand gibt, zugleich eine Trennung und Unterscheidung der gefällten Basen zu bewirken. Man benützt es zur Erkennung des durch Chlorwasserstoffsäure in Metalllösungen erzeugten Niederschlages, der, mit Ammoniak zusammengebracht, sich auflöst, wenn er aus Chlorsilber besteht, schwarz wird, wenn er Quecksilberchlorür enthält, aber weiss bleibt, wenn er Chlorblei ist. Auch zur Trennung des Jodsilbers von Chlor-, Brom-, Cyansilber, des Schwefelarsens von Schwefel und Schwefelmetallen, des Chinins von den anderen Chinabasen u. s. w., wird das Ammoniak vielfach verwendet.

Das zu analytischen Zwecken verwendete Ammoniak muss, im Wasserbade verdunstet, sich vollkommen, ohne Rückstand zu lassen, verflüchtigen, und darf mit dem gleichen Volum Kalkwasser versetzt, keine erhebliche Trübung zeigen.

Das kohlen-säure Ammonium dient beim systematischen Gange der Analyse zur Trennung der Magnesia von Kalk, Baryt und Strontian, wirkt auch fällend auf schwere Metallsalze; von den gefällten Verbindungen lösen sich einige im Ueberschusse des Fällungsmittels. Es wird auch zur Trennung des Schwefelarsens von Schwefelantimon und Schwefelzinn, welche beide in kohlen-säurem Ammonium unlöslich sind, benützt, desgleichen zur Unterscheidung des Chlorsilbers von Bromsilber, indem ersteres von kohlen-säurem Ammonium gelöst wird, letzteres ungelöst bleibt. Bei Prüfung von Pflanzenbasen kann das kohlen-säure Ammonium statt des Aetzammoniaks verwendet werden, doch zeigen manche Alkaloide gegen beide ein verschiedenes Verhalten.

Das Ammoniak und kohlen-säure Ammonium werden in der Analyse den fixen Alkalien vorgezogen, weil durch sie ein nicht flüchtiger Körper in Lösung kommt, der, wenn es nöthig ist, wieder aus der Untersuchungsflüssigkeit durch Erwärmen entfernt werden kann.

Die Lösung des kohlensauren Ammoniums ist nach Vorschrift der Pharmacopoe derart herzustellen, dass 1 Theil des Salzes mit 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniakflüssigkeit zusammenzubringen ist. Der Ammoniakzusatz ist aus dem Grunde vorgeschrieben, weil das kohlensaure Ammonium des Handels und der Officinen keine neutrale Verbindung ist, sondern aus saurem kohlensaurem Ammonium und aus carbaminsaurem Ammonium besteht, durch den Ammoniakzusatz die Bildung von neutralem Salz vermittelt wird.

Das Chlorammonium wird in der Analyse mehrseitig angewendet. Es dient dazu, die Fällung von Basen, z. B. Eisen-, Manganoxydul, Magnesiumoxyd oder Salzen — weinsaurem Kalk — zu verhindern, wenn andere Basen oder Salze durch Ammoniak gefällt werden wollen. Diese Anwendung gründet sich auf die Eigenschaft der Ammoniumsalze, mit einigen Salzen lösliche Doppelverbindungen zu bilden. Das Chlorammonium dient auch dazu, Niederschläge von Magnesiumverbindungen von einander zu unterscheiden, z. B. kohlensaures, borsaures, etc. Magnesium von phosphor- oder arsensaurem Ammoniummagnesium, indem letztere in Chlorammonium hältigen Flüssigkeiten unlöslich, erstere löslich sind. Man benützt Salmiaklösungen auch dazu, in Kalium- oder Natriumhydroxyd gelöste, in Ammoniak aber unlösliche Metalloxyde, z. B. Thonerde, Chromoxyd, aus solchen Lösungen zu fällen und von anderen in Ammoniak löslichen Oxyden — Zinkoxyd — zu trennen. Der Salmiak setzt sich nämlich mit dem Alkali um, es bildet sich Chlorkalium, Wasser und Ammoniak, und letzteres bewirkt die Fällung der in der alkalischen Lösung enthaltenen Oxyde.

Das oxalsaure Ammonium bildet mit mehreren Metallsalzen, insbesondere mit Kalk, Baryt, Strontian, Blei, in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen und kann daher zur Fällung derselben aus wässerigen Lösungen verwendet werden. Die hauptsächlichste Anwendung findet dasselbe zur Entdeckung und Abscheidung des Kalks aus Lösungen, die neben Magnesium keine anderen alkalischen Erden enthalten. Der oxalsaure Kalk ist in Flüssigkeiten, die Salmiak, Ammoniak oder freie Essigsäure enthalten, unlöslich, wogegen die Magnesiumverbindungen gelöst bleiben.

Das Schwefelammonium fällt alle schweren Metalle aus ihren neutralen oder schwach sauren Lösungen. Im Ueberschusse des Fällungsmittels lösen sich nebst Schwefelgold und Schwefelplatin auch das Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen, es kann daher das Schwefelammonium als Gruppenreagens und zugleich als Trennungsmittel für die eben genannten Schwefelmetalle benützt werden. Da von den gefällten Schwefelmetallen eine Anzahl auch in verdünnter Säure löslich, die übrigen aber darin unlöslich sind, so zieht man es beim Gange der Analyse vor, die aus sauren Lösungen fällbaren Metalle nicht mit Schwefelammonium, sondern mit Schwefelwasserstoff zu fällen und so deren Trennung von den aus sauren Lösungen nicht fällbaren Metallen zu bewirken, das Schwefelammonium aber nur zur Ausscheidung der letzteren zu verwenden. Aus den Lösungen der Thonerde und der Chromoxydsalze fällt das Schwefelammonium keine Schwefelverbindungen, da diese sich nicht auf nassem Wege bilden, sondern Hydroxyde. Die in Wasser unlöslichen, nur durch Vermittlung von Säuren löslichen — phosphorsauren und oxalsauren — Verbindungen der alkalischen Erden werden durch Schwefelammonium unverändert aus dem Grunde gefällt, weil unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff die freien Säuren das Ammonium des Schwefelammoniums binden, wodurch den vorbenannten Salzen das Lösungsmittel entzogen wird.

Zur Darstellung des Schwefelammoniums muss gewaschenes Schwefelwasserstoffwasser in Anwendung kommen und darauf geachtet werden, dass die Entwicklung des Gases nicht zu stürmisch erfolge, damit etwa aus der Entwicklungsflasche mitgerissene Verunreinigungen in der Waschflasche zurückgehalten werden.

Zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffes wird gewöhnlich Schwefeleisen benützt. Enthält dasselbe, was häufig der Fall ist, metallisches Eisen, so kann durch einen Arsengehalt des letzteren eine sehr bedenkliche Verunreinigung des entwickelten Schwefelwasserstoffes mit Arsenwasserstoff stattfinden, welche letzterer von dem Wasser der Waschflasche nicht zurückgehalten wird und dadurch in das Schwefelammonium geräth, wo er in Schwefelarsen umgewandelt und als solches gelöst erhalten wird. Durch Einschaltung von mehreren Waschflaschen (Lenz wendet deren 4 an, von welchen die erste eine Mischung von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Wasser, die zweite 1 Theil Säure und 4 Theile Wasser, die dritte 1 Theil Säure und 8 Theile Wasser, die vierte reines Wasser enthält), von denen einige mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salzsäure beschickt sind, gelingt es, diese bedenkliche Verunreinigung zu zersetzen und als Schwefelarsen zurückzuhalten, wenn die Gasentwicklung entsprechend verlangsamt wird. Aus Schwefeleisen, das kein metallisches Eisen beigemengt enthält, kann man arsenfreies Schwefelwasserstoffgas gewinnen; dasselbe wird von Ammoniak so vollständig absorbiert, dass das in die Ammoniakflüssigkeit eintretende Gas völlig verschwindet; unabsorbirte Gasblasen deuten darauf, dass nebst Schwefelwasserstoff auch Wasserstoff entwickelt wird, und in solchem Falle hat man Ursache, eine Verunreinigung mit Arsenwasserstoff zu besorgen. Aus Schwefelantimon, sowie aus Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium entwickeltes Schwefelwasserstoffgas ist arsenfrei.

Die Sättigung der Ammoniakflüssigkeit ist erreicht, wenn eine Probe, mit schwefelsaurer Magnesiumlösung versetzt, auch nach einer Viertelstunde keinen weissen Niederschlag — Magnesiumhydroxyd — ausscheidet. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak bildet sich anfänglich Schwefelammonium $[\text{NH}_4]_2\text{S}$, das bei weiterem Einleiten in Ammoniumsulfhydrat (NH_4SH) übergeht. Die Reaction zwischen Schwefelammonium und Metallsalzen findet derart statt, dass unter Austausch der Bestandtheile glatt auf Ammoniumsalz und Schwefelmetall gebildet wird. Ammoniumsulfhydrat wirkt auf Metallverbindungen, die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, in gleicher Weise; bei Metallsalzen jedoch, deren Schwefelverbindungen in Säuren löslich sind, bildet sich neben Ammoniumsalz und Schwefelmetall auch Schwefelwasserstoff (z. B. $\text{FeSO}_4 + 2[\text{NH}_4\text{SH}] = [\text{NH}_4]_2\text{SO}_4 + \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$), es entzieht sich also die halbe Menge des Schwefelwasserstoffes der Verwerthung, wenn nicht die Flüssigkeit, in welcher die Reaction stattfindet, freies Ammoniak — was in der Regel der Fall ist — enthält.

Um in allen Fällen den Wirkungswerth des Präparates vollständig auszunützen, setzt man 3 Theilen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Ammoniakflüssigkeit noch 2 Theile Ammoniakflüssigkeit zu, wodurch das gebildete Sulfhydrat grösstentheils in Einfach Schwefelammonium verwandelt wird. Zur völligen Umwandlung wären gleiche Theile Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen, man unterlässt dies, weil es besser ist, das Präparat enthält Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, als freies Ammoniak.

Das frisch bereitete Präparat ist anfänglich farblos, färbt sich aber alsbald unter Einwirkung des Sauerstoffes der Luft gelb, indem Ammoniak, Wasser und mehrfach Schwefelammonium entsteht. Die gelbe Färbung wird in dem Grade gesättigter, als die Zersetzung fortschreitet, endlich tritt ein Moment ein, wo der ausgeschiedene Schwefel nicht mehr gebunden wird, er scheidet sich am Boden der Reagensflasche ab, die Flüssigkeit verblasst, und es ist nach beendeter Zersetzung nur mehr Ammoniak neben unterschwefligsaurem Ammonium in derselben enthalten.

Schwefelhaltiges Schwefelammonium kann ebenso, wie Einfach Schwefelammonium, zur Fällung der Metalle verwendet werden, nur enthält der Niederschlag überschüssigen Schwefel, wenn sich kein Metallpolysulfuret bilden kann. In gelbem Schwefelammonium löst sich das Zinnsulfür und die Schwefelverbindung des Platins und Golds leichter, als im Einfach Schwefelammonium, weshalb man es zu diesen Zwecken mit Vorliebe benützt. Einfach Schwefelammonium entwickelt auf Zusatz von Chlorwasserstoff-

säure nur Schwefelwasserstoff ohne Ausscheidung von Schwefel, letztere erfolgt, wenn gelbgefärbtes Schwefelammonium mit Säuren versetzt wird.

Das schwefelsaure Anilin hat eine beschränkte Anwendung. Es dient zum Nachweis von Chloroform, indem sehr geringe Mengen desselben mit Anilin- und alkoholischer Kalilauge gelinde erwärmt eine, durch ihren höchst widerlichen, betäubenden Geruch sich auszeichnende Verbindung, Phenylcarbylamin bilden. Nur der Vierfach Chlorkohlenstoff gibt bei gleicher Behandlung diese Reaction.

Das Kalkwasser dient insbesondere zum Nachweis der Kohlensäure in Gasgemengen sowohl, als in Flüssigkeiten, möge sie im freien oder gebundenen Zustande vorhanden sein; der entstandene Niederschlag verschwindet, wenn durch einen Ueberschuss von Kohlensäure die Bildung von saurem kohlensaurem Calcium erfolgt, kommt aber beim Kochen, wodurch die überschüssige Säure ausgetrieben und das Bicarbonat in Carbonat verwandelt wird, wieder zum Vorschein.

Das Kalkwasser wird auch zur Unterscheidung der Wein-, Citron- und Aepfelsäure benützt, indem dasselbe mit der Weinsäure schon in der Kälte, mit der Citronsäure erst beim Kochen und mit der Aepfelsäure überhaupt keinen Niederschlag bildet.

Weniger eignet sich das Kalkwasser zur Fällung der Magnesia aus Lösungen, die noch Alkalien enthalten, man benützt zur Trennung der letzteren von den alkalischen Erden zweckmässiger Barytwasser, weil sich der überschüssige Baryt minder umständlich aus der abfiltrirten Lösung durch Schwefelsäure oder auch durch kohlensaures Ammonium entfernen lässt.

Das Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) benützt man zum Freimachen des Ammoniaks aus dessen Salzen, auch zur Trennung von Alkaloiden, z. B. des Morphin von Narkotin.

Zu analytischen Zwecken verwendetes Kalkwasser muss frei von Alkali sein; es muss daher nach Ausfällung des Kalks mittelst kohlensaurem Ammonium in der Siedhitze ein Filtrat geben, das, zur Trockenheit verdunstet und erhitzt, keinen oder nur einen sehr geringen Rückstand, der im Wasser ungelöst bleibt und demselben keine alkalische Reaction verleiht, hinterlassen darf.

Das Chlorwasser dient zum Freimachen von Brom und Jod aus ihren Verbindungen mit Metallen, ferner als Oxydationsmittel, um z. B. Eisenoxydul in Oxyd, arsenige Säure in Arsensäure, schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln u. s. w. Als spezifisches Reagens wird es zur Unterscheidung von Chinin und Chinidin, von Cinchonin und Cinchonidin etc. benützt. Man verwendet es auch zur Zerstörung organischer Substanzen. Zu dem Zweck wird das Chlor aus einem Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kalium freigemacht. $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl}$ geben $\text{KCl} + 6\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Schwefelwasserstoffwasser enthält, wenn es völlig gesättigt ist, etwa 3 Volume Schwefelwasserstoff; man erkennt die völlige Sättigung am einfachsten daran, dass man die nicht ganz vollgefüllte Flasche mit dem Daumen verschliesst und tüchtig schüttelt; macht sich ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Sättigung erreicht; wird dagegen der Daumen in den Flaschenhals gezogen, so nimmt das Wasser noch Schwefelwasserstoff auf. Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Probe mit Eisenchlorid beruht darauf, dass das Eisenchlorid vom Schwefelwasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel zu Eisenchlorür reducirt wird ($4\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{S} = 4\text{Fe}_2\text{Cl}_2 + 4\text{HCl} + \text{SS}$). Nur ein gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser vermag bei dieser Probe eine reichliche Ausscheidung von Schwefel zu bewirken. Das Schwefelwasserstoffwasser erleidet durch den Sauerstoff der Luft eine Zersetzung, unter Bildung von Wasser wird Schwefel ausgeschieden, der das Präparat trübt.

Der Schwefelwasserstoff ist als allgemeines Erkennungsmittel für schwere Metalle und, da unter den Schwefelmetallen einige durch besondere Farben sich auszeichnen, auch

als spezifisches Reagens verwendbar. Von den häufiger vorkommenden Metallen werden das Silber, das Quecksilber, das Wismuth, das Blei, das Kupfer und das Cadmium aus den Lösungen ihrer Salze, mögen dieselben freie Säure oder freies Alkali enthalten, durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt; das Gold dagegen, das Platin, das Zinn, Antimon und das Arsen, werden nur aus sauren Lösungen bleibend gefällt; in Lösungen, die Schwefelmetalle der Alkalien enthalten, bleiben aber die gebildeten Schwefelmetalle gelöst; eine dritte Gruppe von Metallen, darunter das Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Zink, wird aus den Lösungen ihrer Salze nur dann durch Schwefelwasserstoff gefällt, wenn dieselben so viel Alkali enthalten, dass die durch Fällung des Schwefelmetalles freigewordene Säure sofort von dem vorhandenen Alkali gebunden werden kann. Die Bedingungen also, unter welchen die Fällungen erfolgen, sind so verschieden, dass durch entsprechende Aenderung die Metalle in Gruppen geschieden und diese von einander getrennt werden können.

Bei Verwendung des Schwefelwasserstoffes zur Fällung von Metallen kommt ebenso, wie bei Verwendung des Schwefelammoniums erörtert wurde, ein möglicher Arsengehalt dieses Reagens sehr zu beachten.

Man hat daher, wenn Schwefeleisen zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffes verwendet wird, vor Allem sich zu versichern, ob die Beschaffenheit des Schwefeleisens derart ist, dass die Entwicklung von Arsenwasserstoff zu besorgen steht. Wie bereits beim Artikel Schwefelammonium erörtert, ist dies nur dann der Fall, wenn das Schwefeleisen metallisches Eisen enthält, in welchem Falle durch die Einwirkung der angewandten Säure neben Schwefelwasserstoff auch Wasserstoff entwickelt wird. Man überzeugt sich hievon am einfachsten derart, dass man eine Probe des Gases, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Entwicklungsapparat in zuverlässiger Weise ausgeschlossen oder entfernt ist, in einen grösseren mit Kalilauge gefüllten Reagenscylinder, der mit Quecksilber abgesperrt ist, auffängt und beobachtet, ob dasselbe von Kali vollständig absorbiert wird oder ein Theil auch nach dem Schütteln unabsorbirt bleibt. Im letzteren Falle trage man Anstand, das vorliegende Schwefeleisen zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu verwenden.

Um ganz reines, namentlich arsenfreies Schwefelwasserstoffgas und zugleich einen gleichmässigen regulirbaren Gasstrom zu erhalten, empfiehlt Fresenius*), aus 4 Theilen Schwefelcalcium und 1 Theil gebrannten Gyps, die innig gemengt mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt werden, Würfel zu formen und diese bei gelinder Wärme getrocknet, in einem Kipp'schen Gasentwicklungsapparat mittelst Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen. Zur Darstellung des Schwefelcalciums bereitet R. Otto aus 7 Theilen entwässerten Gyps, 3 Theilen Kohlenpulver und 1 Theil Roggenmehl mit Wasser einen steifen Brei, der zu Kugeln oder Cylindern geformt wird. Diese werden vollständig getrocknet, in gut bedeckten hessischen Tiegeln bei starker Hellrothgluth ausgeglüht.

A. Winkler empfiehlt Schwefelbaryum in compacter gesinterter Gestalt, wie man es durch Erhitzen von Schwerspath und Kohle unter Zugabe eines schmelzbaren, in Wasser löslichen Salzes — Kochsalz — erhält, zur Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff zu verwenden. 100 Theile fein vermahlener Schwerspath, 25 Theile Steinkohlenpulver, 20 Theile Kochsalz werden innig gemengt mit Wasser angefeuchtet, bis sich eine ballende Masse bildet, in einem Thontiegel eingerammt, nach dem Trocknen bei gelinder Wärme mit grobem Steinkohlenpulver überschichtet und nach aufgelegtem Deckel, dessen Fugen mit Chamotte und Thon verstrichen sind, einige Stunden bis zur Weissgluth erhitzt. Beim Umstürzen des rasch erkalteten Tiegels erhält man einen steinharten gesinterten Kegel, der in Stücke zerschlagen im Kipp'schen Apparate zur Entwicklung eines sehr gleichmässigen Stromes von Schwefelwasserstoff verwendet wird. Zur Zersetzung ist mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure zu verwenden.

*) Zeitschrift für analyt. Chemie. 26. Jahrg. 1887, pag. 339.

Das Schwefelcalcium und Schwefelbaryum muss in trockenen, gut verschlossenen Gefässen bewahrt werden.

Bei Anwendung von Schwefelwasserstoff hat man sich zu vergegenwärtigen, dass er durch verschiedene Stoffe, insbesondere von leicht reducirbaren Sauerstoffverbindungen, Salpetersäure, salpetrige Säure, von den Sauerstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, auch durch die genannten Elemente, durch Metallsäuren, Hyperoxyde, durch Eisenoxyd, aber auch durch schweflige Säure unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird.

Die Fällung von Metallen aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff erfolgt bei Gegenwart der vorgenannten Substanzen erst dann, wenn diese entfernt oder in irgend einer Weise — selbstverständlich auch durch den Schwefelwasserstoff selbst — unwirksam gemacht werden.

Da die gefällten Schwefelmetalle sich an der Luft rasch oxydiren und bei Anwesenheit freier Säuren dann lösen, so muss, wenn man sie auf einem Filter gesammelt hat, die Einwirkung der Luft möglichst abgehalten und der Filterinhalt vor der Oxydation durch dem Waschwasser zugesetzten Schwefelwasserstoff geschützt werden.

Das salpetersaure Silber findet als Gruppen- und auch als spezifisches Reagens vielfache Verwendung. Da es mit Chlor, Brom, Jod, Cyan (auch Ferro- und Ferrieyan) Verbindungen eingeht, die in Wasser und Säuren unlöslich sind, so ist es ein vorzügliches Mittel, diese Körper von allen anderen Säuren zu trennen. Durch das verschiedene Verhalten der Halogenverbindungen des Silbers zu Ammoniak und kohlen-saurem Ammonium und des Cyansilbers zu heisser Salpetersäure, ist es aber auch möglich, das Jodsilber, das in Ammoniak und das Bromsilber, das in kohlen-saurem Ammonium unlöslich ist, von dem Chlorsilber und das Cyansilber, das sich in heisser, concentrirter Salpetersäure löst, von den darin unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers zu trennen und zu unterscheiden.

Das salpetersaure Silber bildet mit mehreren Mineralsäuren und mit zahlreichen organischen Säuren in Wasser unlösliche Verbindungen, die sich theils durch ihre besondere Färbung (Phosphorsäure, Arsen- und arsenige Säure, Chromsäure), theils durch ihr eigenthümliches sonstiges Verhalten zu anderen Lösungsmitteln (viele organische Säuren) oder in der Wärme (Ameisensäure, Weinsäure etc.) so eigenthümlich kennzeichnen, dass die Silberreaction als charakteristisch sich auch in dieser Beziehung verwerthen lässt. Dies ist auch der Fall im Verhalten zu anderen, nicht sauren organischen Verbindungen — Aldehyden, Alkaloiden, Glycosiden etc.

Das salpetersaure Silber muss als Reagens frei sein von freier Salpetersäure und von salpetriger Säure, ferner von anderen Metallbasen. Wird eine Probe der Lösung mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure gefällt, so muss die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade, ohne Rückstand zu lassen, verdampfen, der Niederschlag selbst aber sich in Ammoniak leicht und vollständig lösen. Das salpetersaure Silber dient auch zur quantitativen Bestimmung der Halogene und des Cyans auf volumetrischem Wege.

Das Chlorbaryum und das salpetersaure Baryum werden als Gruppen- und als spezifisches Reagens verwendet. Das Chlorbaryum darf nicht Lösungen zugesetzt werden, welche durch Chlor fällbare Verbindungen (Silber, Quecksilberoxydul, Blei) enthalten. Man zieht daher wegen der allgemeineren Verwendbarkeit das salpetersaure Baryum vor. Dieses muss jedoch stets in verdünnteren Lösungen zur Anwendung kommen und darf Flüssigkeiten, die grössere Mengen freier Säure enthalten, erst nach erfolgter stärkerer Verdünnung mit Wasser zugesetzt werden, weil das salpetersaure Baryum in säurehaltigem Wasser wesentlich schwerer löslich ist, als in reinem Wasser, und daher in Folge seiner Ausscheidung zu Täuschungen Anlass geben kann.

Beide Baryumverbindungen fallen aus Lösungen, die keine freien Säuren enthalten, Phosphorsäure, arsenige und Arsensäure, Chromsäure, Borsäure, schweflige und unterschweflige Säure, Kohlensäure, ausserdem auch Schwefelsäure und Kiesel-

flusssäure, letztere beide Verbindungen aber nicht blos aus neutralen, sondern auch aus Lösungen, die freie Säuren enthalten, weshalb es möglich ist, dieselben von den vorgenannten Säuren zu trennen.

Das Baryum bildet mit einer grossen Anzahl organischer Säuren in Wasser schwer oder unlösliche Verbindungen. Im analytischen Gange bietet jedoch die Verwendung des Chlorcalciums als Reagens auf diese Säuren mehr Vortheile, als die der Baryumsalze, weshalb letztere hierbei geringere Verwendung finden.

Das Brom und dessen wässerige Lösung findet bisher noch als Reagens eine beschränktere Verwendung. Man benützt es vorzüglich zu Identitätsreactionen bei Alkaloiden, Glycosiden etc., mit welchen es einige charakteristische Farbenreactionen hervorbringt. Auch zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure und des Harnstoffs, auf volumetrischem Wege, wird es benützt.

Das schwefelsaure Calcium findet Verwendung zur Erkennung der Oxalsäure, zur Unterscheidung der Traubensäure, welche durch Gypslösung gefällt wird, von der Weinsäure und zur Erkennung von Lösungen des Baryums und Strontiums, indem erstere sogleich, letztere nur allmählig mit Gypswasser einen Niederschlag erzeugen.

Blaues und rothes Lackmuspapier — Lackmuslösung. Im Laufe der letzten Jahre wurde eine namhafte Anzahl von Indicatoren zur Alkalimetrie und Acidimetrie empfohlen und sind die gegenseitigen Vorzüge der einzelnen und ihre Anwendbarkeit unter verschiedenen Umständen Gegenstand vergleichender Untersuchungen gewesen. Bei Erörterung der als Reagens in die Pharmacopoe aufgenommenen Phenolphthaleinlösung ist Gelegenheit gegeben, hierüber das Beachtenswerthe zu besprechen. Wenn auch als nachgewiesen gelten darf, dass das Lackmuspigment unter verschiedenen Umständen an Empfindlichkeit, Schärfe und Charakteristik von anderen Indicatoren übertroffen wird und keineswegs als allgemein anwendbares Reagens anzusehen ist, so behauptet dasselbe doch seine Bedeutung und kann vorläufig als das für die gewöhnlichen analytischen Untersuchungen verwendbarste immerhin noch angesehen werden.

Zur Darstellung der Lackmuslösung benützt man die kleinwürfelige, tiefblau gefärbte Lackmussorte, die entweder nur mit kaltem Wasser abgewaschen und dann mit 6 Theilen Wasser ausgezogen, oder nach Vorschrift der Pharmacopoe erst nach vorgängiger Behandlung mit Alkohol und Waschen mit Wasser, wodurch organische, mit Alkalien sich violett färbende Bestandtheile, ferner die alkalischen Verbindungen entfernt werden, extrahirt.

Die im Lackmus enthaltenen und in den wässerigen Auszug übergehenden organischen Bestandtheile sind nicht vollständig ermittelt. So weit die Untersuchungen vorliegen, ist der Träger der Reaction eine roth gefärbte Verbindung — Azolitmin — sauren Charakters, die mit Alkalien blaue Salze bildet. Diese Verbindung ist auch aus dem Orcin darstellbar, wenn es bei 60—80° mit Ammoniakflüssigkeit und Soda unter Luftzutritt digerirt wird. Im Lackmus ist dieser rothe Farbstoff an Alkali gebunden, nebstdem sind aber noch alkalisch reagirende Verbindungen vorhanden, die gleichfalls in den wässerigen Auszug übergehen. Würde man, ohne dieselben zu neutralisiren oder zu entfernen, den Lackmusauszug als Probeflüssigkeit verwenden, so wäre er sehr wenig empfindlich. Um eine möglichst empfindliche Lackmustinctur herzustellen, muss derselben so viel Schwefelsäure vorsichtig zugesetzt werden, bis der rothe Farbstoff, welcher der Träger der Reaction ist, aus seiner Verbindung frei wird, was sich aus dem Uebergange der rein blauen Farbe in violett zu erkennen gibt. In diesem Zustande werden die Lösung und die mit ihr gefärbten Papiere durch die geringsten Spuren vorhandener freier Säure roth und durch Spuren von Alkali blau gefärbt und sind daher für die Ermittlung der sauren und alkalischen Reaction verwendbar. Für die gewöhnlichsten Fälle ist es jedoch unter Verzicht auf grössere Empfindlichkeit bequemer, deutlich rothe oder blaue Papiere zu verwenden; man pflegt

daher die Lackmuslösung in zwei Hälften zu theilen, die eine Hälfte mit Schwefelsäure bis zur deutlichen Rothfärbung zu versetzen und dann von der anderen so lange zuzumischen, bis die weinrothe Färbung in blau umschlägt; bei Darstellung von rothem Lackmuspapier hört man mit dem Zusatz der alkalischen Tinctur auf, sobald die zwiebelrothe Färbung der Flüssigkeit sich in's Weinrothe neigt und ein in dieselbe getauchter Streifen Papier beim Trocknen keine lebhaft rothe, sondern eine in's Weinroth übergehende Farbe annimmt.

Blaue Lackmuspapiere halten sich, im Dunkeln aufbewahrt, unverändert, rothe werden, wenn die Lackmустinctur freie Mineralsäure enthält, abgesehen von ihrer geringen Empfindlichkeit, brüchig, besonders, wenn zum Ansäuern Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure benützt wird.

Der Lackmusfarbstoff reagirt nicht blos auf freie Säuren und freies Alkali, sondern auch auf eine grosse Reihe neutraler Salze. Die löslichen Salze der meisten schweren Metalloxyde bewirken den Uebergang der blauen Farbe in roth, die kohlen-sauren Alkalien dagegen, sowie die Schwefelverbindungen der alkalischen Erden und Alkalien und die Verbindungen stärkerer Basen mit schwachen Säuren, bewirken die Bläuung des gerötheten Lackmus. Flüchtige Säuren bewirken eine vorübergehende saure, flüchtige Basen eine vorübergehende alkalische Reaction.

Die Einwirkung starker Säuren auf den Lackmusfarbstoff besteht in nichts Anderem, als im Freimachen der schwachen rothgefärbten Säure, was bei der geringsten Spur der starken Säure erfolgt, ohne dass irgend ein merkbarer Theilungsvorgang beschränkend einwirkt. Dieses vollständige Freimachen gilt nur für die Säuren und Salze, welche durch das Wasser keine erkennbare Zersetzung erleiden. Sobald aber ein Alkalisalz unter dem Einflusse des Wassers auch nur den Anfang einer Zersetzung zeigt, wird die alkalimetrische Bestimmung der Säure weniger genau, weil der in der Lösung befindliche Antheil der freien Base mit der Säure des Lackmus eine entsprechende Quantität des blauen Salzes bildet, wodurch ein entsprechender Ueberschuss der zu bestimmenden Säure erforderlich wird, um die Lackmussäure vollständig frei zu machen, das heisst, die durch das Alkali gebildete Quantität des blauen Salzes soweit herabzumindern, dass ihre färbende Kraft nicht mehr zur Geltung kommt. Dies zeigt sich schon bei den Alkalisalzen der Essigsäure und anderer Säuren aus der Reihe der Fettsäuren, ebenso, aber im umgekehrten Sinne, bei der Bestimmung des Ammoniaks. Noch mehr tritt dies hervor, je grösser die durch die Einwirkung des Wassers auf die neutralen Salze in Freiheit gesetzte Menge der Basis wird, so dass z. B. die Borsäure, das Phenol und die Alkohole, welche Alkalisalze bilden, mittelst des gewöhnlichen alkalimetrischen Verfahrens nicht bestimmt werden können. Aehnliches findet statt bei Säuren mit wechselnder Wirkung, die verschiedene Arten von Salzen bilden, nur werden die Verhältnisse dabei noch complicirter. Die eine Art dieser mit Alkalien gebildeten Salze ist beständig, die anderen Arten der mit einem Ueberschuss von Basis gebildeten Salze werden durch Wasser zerlegt und dabei hängt die raschere oder geringere Art der Einwirkung des Wassers auch von der Menge des Lösungsmittels ab. Vollzieht sich die Zersetzung des Alkalisalzes rasch, so dass in einer einigermassen verdünnten Flüssigkeit nur zu vernachlässigende Spuren basischer Salze neben normalen bestehen bleiben, so lässt sich das gewöhnliche alkalimetrische Verfahren anwenden, dies ist bei der Milchsäure, welche hierbei einbasisch wird, bei der Wein- und Aepfelsäure, welche zweibasisch werden, der Fall. Erfolgt die zersetzende Wirkung des Wassers nur allmählig und wächst sie nur langsam mit der Menge des Lösungsmittels, wie dies z. B. bei den Sulphiten der Fall ist, so lassen sich diese Säuren mit der gewöhnlichen alkalimetrischen Methode, wobei Lackmus als Indicator dient, nicht bestimmen.

Das Lackmuspigment wird sehr leicht reducirt, auch beim Stehen der Lösung in verschlossenen Gefässen wird sie durch eine Art Gährung verändert, sie verliert ihre reine Farbe und erlangt ein schmutzig grünes, zuletzt braunes Aussehen. Werden solche Lösungen mit Luft tüchtig durchgeschüttelt, so nehmen sie, wenn die Ver-

änderung noch nicht zu weit vorgeschritten ist, wieder ihre blaue Farbe an. Es muss daher die Lackmuslösung in nicht vollgefüllten und dem Luftzutritt nicht völlig verschlossenen Gefässen bewahrt werden. Auch Schwefelwasserstoff zersetzt das Lackmuspigment.

Um ein haltbareres Präparat zu erhalten, soll nach Bertholet die gewöhnliche Tinctur mit Schwefelsäure angesäuert, aufgeköcht, nach theilweisem Abkühlen mit Barytwasser versetzt, durch Einleiten von Kohlensäure der Ueberschuss von Baryt ausgefällt, hierauf die Kohlensäure durch Aufkochen entfernt werden. Die filtrirte Lösung ist mit einem Zehntel Volum Weingeist zu vermischen.

Das gelbe Reagenspapier — Curcumaepapier — dient als empfindliches Reagens zur Auffindung freier Alkalien und alkalischer Erden und zur Entdeckung der Borsäure. Erstere verwandeln die gelbe Farbe in braun, letztere in roth. An Empfindlichkeit steht dieses Reagens dem Lackmus zurück, die Farbenänderung ist aber sehr charakteristisch und kann bei manchen gefärbten Flüssigkeiten noch gut wahrgenommen und daher nicht leicht entbehrt werden. Die specielleren Eigenschaften dieses Indicators sind wenig bekannt. Thomson stellt sich durch Tränken von Filtrirpapier in einer durch Natronlauge alkalisch gemachten alkoholischen Curcumalösung ein lichtrothbraunes Papier dar, das nach dem Trocknen durch Befeuchten mit reinem Wasser oder einer neutralen oder alkalischen Lösung intensiver gefärbt erscheint und sich bei der Titrirung der organischen Säuren mit fixen Alkalien als sehr werthvoll erweist. Taucht man das Papier zum Theil in eine sehr verdünnte Säure, so erscheint der eingetauchte Theil gelb, darüber befindet sich ein durch aufgesogenes Wasser dunkler gefärbter Streifen, der obere Theil ist unverändert. Speciell zur Titrirung der Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, ist es ebenso gut wie Phenolphthaleïn zu verwenden, und ist besonders an seinem Platz, wo dunkel gefärbte Lösungen vorliegen. Vorzüglich geeignet ist das rothbraune Curcumapapier auch noch zur Prüfung von Alkohol auf einen schwachen Säuregehalt.

Das Chloroform gestattet vermöge seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften eine vielseitigere Anwendung als der Aether, um aus verschiedenen, sowohl sauren, neutralen oder alkalischen wässerigen Lösungen, Substanzen abzuscheiden und sie weiteren Untersuchungen zugänglich zu machen. Insbesondere dient es beim Nachweise von Brom und Jod und verschiedenen organischen Verbindungen, vorzüglich der Alkaloide. Zu letzteren Zwecken muss es sowohl von Weingeist als von Säuren völlig frei sein. Es darf daher, mit dem gleichen Volum Wasser geschüttelt, diesem keine saure Reaction ertheilen, und fünf Volumen Chloroform mit einem Volum einer aus 1 Theil übermangansaurem Kalium, 10 Theilen Kalihydrat und 250 Theilen Wasser hergestellten Mischung zusammengeschüttelt, dürfen innerhalb einer Stunde die violette Färbung der letzteren nicht in grün verwandeln. Das officinelle Chloroform hält diese nur zum Nachweis von Weingeist im Chloroform geeignete Probe nicht aus, weil nach dem specifischen Gewicht ein Weingeistgehalt, der bis 1 Procent geht, zulässig ist.

Die Kupferfolie dient zum Nachweis von Quecksilber, welches sie aus quecksilberhaltigen Flüssigkeiten metallisch auf sich niederschlägt, auch zur Vornahme der Reinsch'schen Arsenprobe etc.

Die Eisenplatte wird zum Ausfällen und zur-Erkennung des Kupfers benützt, indem es, mit kupferhaltigen Substanzen in Berührung gebracht, dieses Metall auf seiner Oberfläche niederschlägt. Man säuert zu diesem Ende das zur Untersuchung vorliegende Object mit wenig Essigsäure an und legt das blank gescheuerte Eisenblättchen, auch ein dickeres Stück Eisendraht eignet sich hiezu, in dasselbe mit der Vorsicht, dass das Eisen von der Flüssigkeit völlig bedeckt und etwa 12 Stunden damit in Berührung bleibt. Conserven, Fruchtsäfte, Extracte, Pulpen u. dgl. sind in dieser Weise am einfachsten auf etwaigen Kupfergehalt zu prüfen.

Das Eisenchlorid in wässriger Lösung dient zum Freimachen von Brom und Jod aus ihren Salzen, zur Prüfung des Schwefelwasserstoffwassers auf seine Sättigung mit Schwefelwasserstoff, zum Nachweis und theilweise auch zur Erkennung von Gerbstoff und vielen organischen Säuren, von Schwefelcyanverbindungen; zur Unterscheidung der Bernstein- und Benzoësäure, auch zur Unterscheidung von Alkaloiden etc.

Das schwefelsaure Eisenoxydul dient insbesondere als Reductionsmittel beim Nachweis der Salpeter- und salpetrigen Säure, mit Eisenchlorid gemischt als Reagens auf Cyanwasserstoff und einfache Cyanmetalle, mit welchem es, in alkalischer Flüssigkeit erwärmt, gelbes Blutlaugensalz bildet und hierauf nach dem Ansäuern der Mischung Berlinerblau abscheidet.

Das Schwefeleisen dient als Materiale zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es darf kein metallisches Eisen enthalten, indem es durch diesen Gehalt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen beim Auflösen in Säuren die Bedingungen zur Entwicklung von Arsenwasserstoff bietet und dadurch zu grossen Täuschungen bei Verwendung des aus so beschaffenem Materiale bereiteten Schwefelwasserstoffs Anlass gibt. Wird Eisen und Schwefel nur bis zum Rothglühen erhitzt, so erhält man eine zusammengesinterte Masse, die viel unverbundenes Eisen enthält; ein durchweg gleichartiges, körnig krystallinisches Schwefeleisen wird erhalten, wenn man Eisenblechabfälle in einem Tiegel bis zur Weissgluth erhitzt und dann Schwefelstücke unter häufigem Umrühren der schmelzenden Masse so lange einträgt, bis der Schwefel nicht weiter mehr gebunden wird, sondern verdampft; die Schmelze ist einige Zeit im Flusse zu erhalten, dann auszugliessen. Wird nicht genügend hoch die Masse erhitzt, so bleibt zweifach Schwefeleisen dem Producte beigemischt, das die gleichförmige Entwicklung von Schwefelwasserstoff hindert, indem ein solches Schwefeleisen sich in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur schwer löst.

Das Quecksilberchlorid wird zum Nachweis von Ammoniak im Wasser, zur Entdeckung des Zinnchlorürs im Zinnchlorid, zur Erkennung der Ameisensäure, zur Unterscheidung von einfach und doppelt kohlensauren Alkalien und zur Entdeckung ersterer in letzteren, u. s. w. benützt.

Das essigsäure Kalium dient zum Nachweis freier Weinsäure, mit der es sich zu schwerlöslichem Weinstein und freier Essigsäure umsetzt. Im Gang der Analyse wird es auch zur Bindung stärkerer Säuren benützt, um die Ausscheidung von Verbindungen zu veranlassen, die in freier Essigsäure unlöslich sind, oder die in essigsäure Salze verwandelt in der Wärme zersetzt werden, z. B. um phosphorsaures Eisenoxyd aus salzsaurer Lösung zu fällen, oder Thonerde, Eisenoxyd aus den Lösungen ihrer Salze abzuscheiden.

Das Kaliumbichromat bildet mit den meisten schweren Metalloxyden Niederschläge, die durch ihre eigenthümlichen Färbungen sich charakterisiren. Insbesondere wird es zur Prüfung auf Blei benützt. Auch zum Nachweis reducirender Substanzen, z. B. der schwefeligen Säure und zur Identitätsreaction auf Alkaloide — Strychnin — wird es verwendet.

Das Kaliummonochromat dient als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung von Chlor, Brom, Cyan mittelst salpetersaurer Silberlösung. Zu diesem Zwecke muss dasselbe von Alkalichlorid frei sein, dessen Lösung darf also nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch salpetersaures Silber nicht getrübt werden. Die Lösungen, in welchen es als Indicator verwendet wird, dürfen keine freie Säure enthalten, in der sich das, durch seine rothe Färbung ausgezeichnete chromsaure Silber farblos löst.

Das chlorsaure Kalium dient als Oxydationsmittel, namentlich für organische Substanzen.

Ferricyankalium und Ferrocyanalkalium. Sowohl das gelbe (Ferrocyanalkalium) als das rothe (Ferricyankalium) Blutlaugensalz erzeugt mit den meisten

Metallen im Wasser unlösliche, meist eigenthümlich gefärbte Verbindungen, die sich bilden, wenn den Metalllösungen das Reagens zugesetzt wird. Die Säure des Metallsalzes tritt mit dem Kalium des Reagens in Gegenwirkung und an Stelle des ausgetretenen Kaliums tritt eine äquivalente Menge des Metalls. Das gelbe Blutlaugensalz wird insbesondere als Reagens auf Kupfer- und Eisenoxydlösungen benützt, das gefällte Ferrocyanokupfer hat eine rothbraune, das entstandene Ferrocyan Eisen eine tiefblaue Farbe. Das rothe Blutlaugensalz erzeugt in Eisenoxydlösungen einen blauen Niederschlag, Eisenoxydlösungen bleiben unverändert.

Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd. Die Alkalihydrate zersetzen die Salze der meisten Basen und scheiden aus den Lösungen alle ab, welche in Wasser unlöslich sind. Da einige derselben im Ueberschuss des Fällungsmittels sich lösen, z. B. das Zinkoxyd, das Chromoxyd, die Thonerde, das Bleioxyd, so werden die Alkalien zugleich benützt, um eine Trennung der im Alkali löslichen Metalloxyde von den unlöslichen zu bewirken. Das Kalium- und Natriumhydroxyd machen aus den Ammoniumsalzen Ammoniak frei und dienen zum Nachweise desselben. Auch zu den Salzen der organischen Basen zeigen die Alkalien ein ähnliches Verhalten, weshalb sie bei der Untersuchung der Pflanzenbasen vielfach verwendet werden, wobei das verschiedene Verhalten derselben zu den Alkalien und zu Ammoniak in Bezug ihrer Löslichkeit auch zur Unterscheidung und Erkennung verwerthet werden kann. Die Alkalihydrate finden ferner Anwendung beim Nachweis und der Unterscheidung der Zuckerarten, vieler Glycoside und Harze.

Zur acidimetrischen Bestimmung wird mit Vorliebe Natriumhydroxyd verwendet, dessen Reindarstellung aus dem Natriummetall am leichtesten bewirkt werden kann. Beim Nachweis der Thonerde ist darauf zu achten, dass das dazu benützte Alkali selbst thonerdefrei sei, es muss eine Probe desselben, mit überschüssigem Chlorammonium versetzt, selbst nach längerem Stehen klar bleiben und darf auch nach dem Erwärmen keine Flöckchen ausscheiden.

Die alkalischen Lösungen ziehen bei längerer Aufbewahrung erhebliche Mengen Kohlensäure an und geben, mit Kalkwasser versetzt, Niederschläge von Calciumcarbonat. Um solche Lösungen für den weiteren Gebrauch geeignet zu machen, müssen sie mit Kalkwasser aufgeköcht und von gefälltem Calciumcarbonat durch Filtration befreit werden. Wäre eine grössere Menge Kalkwasser zur Ausfällung der Kohlensäure verwendet und dadurch das specifische Gewicht der alkalischen Lösung unter 1.12 bei $+15^{\circ}$ herabgebracht worden, so müsste man das Filtrat durch Verdunsten wieder auf dieses Gewicht bringen.

Das übermangansaure Kalium findet durch seine Eigenschaft, Sauerstoff an weiter oxydirbare Substanzen abzugeben, eine ausgedehnte Anwendung, und da diese Abgabe sowohl in alkalischen wie in sauren Lösungen erfolgt, so wird sie sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Bestimmungen vielfach in Anspruch genommen. Die Eigenschaft des übermangansauren Kaliums, selbst in den verdünntesten Lösungen rosaroth, in minder verdünnten eine violette Färbung zu zeigen und nach Abgabe von Sauerstoff bei Gegenwart freier Säuren in eine farblose Verbindung überzugehen, verschafft den mit diesem Reagens hervorgerufenen Erscheinungen volle Sicherheit und Schärfe. In alkalischen Lösungen geht die Reduction der Uebermangansäure in den meisten Fällen nur bis zur Ausscheidung von Mangansuperoxyd, welches sich durch seine Unlöslichkeit und die rothbraune Färbung zu erkennen gibt.

Das übermangansaure Kalium wird vorzüglich zum Nachweis von oxydationsfähigen Verunreinigungen, sowohl mineralischer wie organischer, verwendet. So zum Nachweis der schwefligen, der salpetrigen Säure, von empyreumatischen Substanzen, insbesondere zur Prüfung des Wassers auf dessen Gehalt an organischen Stoffen, wobei jedoch sich gegenwärtig zu halten ist, dass bei dieser Prüfung nicht die Menge der organischen Substanz als solcher, sondern nur der Sauerstoffverbrauch ermittelt wird, welcher unter den gegebenen Verhältnissen die organische Substanz für sich in Anspruch nimmt.

Auch als Reagens auf Alkaloide wird das Kaliumpermanganat benützt; so z. B. auf Cocain, mit dem es einen violettrothen Niederschlag erzeugt, auf Atropin; die salzsauren Lösungen des Chinins, Cinchonins, Brucins, Veratrins, Physostigmins reduciren die Uebermangansäure sofort, jene des Pilocarpins, Piperins, Strychnins, Atropins erst allmählig, indem sie sich zuerst roth färben, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd; Morphinlösungen erzeugen einen weissen Niederschlag.

Da die Oxydationsproducte, welche unter der Einwirkung des übermangansauren Kaliums auf organische Verbindungen entstehen, häufig ganz charakteristische sind, so wird es auch als Unterscheidungsmittel, z. B. der Benzoësäure von der Zimmtsäure, etc. benützt.

Das Jodkalium dient bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärkekleister oder Chloroform zum Nachweise von salpetriger Säure, von Chlor, und in mit verdünnter Schwefelsäure angesauerter Lösung von Jodaten; zur Unterscheidung von Metallen, mit welchen es charakteristisch gefärbte Salze bildet — Quecksilber, Blei. Mit Jodmetallen in Verbindung, z. B. mit Quecksilberjodid, Cadmiumjodid, dient es als Fällungsmittel für viele Pflanzenbasen, von denen mehrere ganz ausgezeichnete krystallinische Verbindungen erzeugen. Auch wird es als Lösungsmittel für Jod verwendet, insbesondere zur Herstellung jodometrischer Lösungen.

Das salpetrigsaure Kalium ist in der qualitativen Analyse zur Erkennung und Ausscheidung des Kobalts in Verwendung; es wird zur Ausscheidung des Jod aus seinen Salzen benützt, auch als Reagens auf einige organische Verbindungen, besonders auf Alkaloide und stickstoffhaltige Glycoside.

Das Schwefelcyankalium ist das empfindlichste spezifische Reagens auf Eisenoxydlösungen, und wird daher besonders angewendet, wenn nur geringe Mengen von Eisenoxydverbindungen nachzuweisen sind, z. B. in der Chlorwasserstoffsäure etc.

Das schwefelsaure Magnesium dient zur Ermittlung und Bestimmung der Phosphorsäure und der Arsensäure, indem sie, aus den wässrigen Lösungen der Salze beider Säuren, bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak, unlösliche Doppelverbindungen von constanter Zusammensetzung ausscheidet. Auch zur Prüfung des Schwefelammoniums wird es benützt, um zu erkennen, ob bereits die volle Sättigung der Lösung durch Schwefelwasserstoff erreicht sei oder ob noch unverbundenes Ammoniak, das auf Magnesiumsalze fällend wirkt, vorhanden ist.

Das Manganhyperoxyd — richtiger der natürliche Braunstein — dient zur Entwicklung von Chlor aus der Chlorwasserstoffsäure oder aus Chlormetallen, unter Mitwirkung von Schwefelsäure.

Das kohlen saure Natrium fällt, die Alkalien ausgenommen, alle mineralischen Basen als kohlen saure Salze oder wie das Chromoxyd und die Thonerde als Oxydhydrate, desgleichen viele Alkaloide. Dasselbe wird auch zur Neutralisation saurer Lösungen vielfach benützt.

Das phosphorsaure Natrium dient im systematischen Gange der Analyse als Gruppenreagens zum Nachweis der alkalischen Erden, und nachdem das Baryum, Strontium und Calcium aus der mit Salmiak und Ammoniak versetzten Lösung durch kohlen saures Ammonium entfernt sind, als spezifisches Erkennungsmittel für Magnesium.

Das Phenolphthaleïn wird bei alkalimetrischen und acidimetrischen Bestimmungen als Indicator statt der Lackmuslösung in den Fällen benützt, in welchen letztere sich als unzulänglich oder weniger empfindlich erweist.

Beim Lackmuspigment findet, wie bereits früher erörtert, der Uebergang der sauren in die alkalische Reaction und umgekehrt durch eine Mittelfarbe — violettroth — statt, das Phenolphthaleïn dagegen geht in seiner wässrigen Lösung von vollkommener Farblosigkeit durch die geringste Spur von Alkali in intensives Purpurroth über und wird durch die geringste Menge freier Säure wieder entfärbt. Der

Uebergang ist plötzlich, der Farbenwechsel deutlich markirt. Ein Theil Phenolphthalein in 100.000 Theilen Wasser wird durch die kleinste Spur Alkali noch deutlich roth gefärbt und durch ein Minimum von Säure entfärbt.

Nach R. T. Thomson's vergleichenden Versuchen ergibt sich, dass 0.5 Cubikcentimeter einer Lackmullösung, die 20 Gramme Trockensubstanz im Liter enthält, 100 Cubikcentimetern Wasser zugesetzt, an Intensität der Färbung bei dem kritischen Uebergange von sauer in alkalisch oder umgekehrt unter gleichen Verhältnissen gleichkommen einer Phenolphthaleinlösung, die aus 0.5 Grammen Phenolphthalein in einem Liter 50procentigem Alkohol hergestellt ist. Die zum Farbumschlag erforderliche Menge von $\frac{1}{10}$ Normalalkali (oder $\frac{1}{10}$ Normalsäure) betrug bei Lackmullösung 0.5 Cubikcentimeter, bei Phenolphthalein dagegen nur 0.1 Cubikcentimeter.

Mittelt Lackmustinctur lässt sich in Lösungen, die neben freiem Alkali auch Alkalicarbonate enthalten, nur die Gesamtmenge des Alkali auf volumetrischem Wege bestimmen. Wird dagegen Phenolphthalein als Indicator benützt, so ist es möglich, die Menge des freien und des an Kohlensäure gebundenen Alkali mit einem Versuche zu ermitteln. Phenolphthalein wird durch einfach kohlensaure Alkalien roth gefärbt, wogegen die Bicarbonate auf den Indicator nicht wirken. Wird also die alkalische Probenflüssigkeit mit der alkalimetrischen Lösung versetzt, so tritt in dem Momente, in welchem das freie Alkali neutralisirt und das einfachkohlensaure Salz in doppeltkohlensaures verwandelt ist, Entfärbung der Flüssigkeit ein. Die bis zu diesem Momente verbrauchte Menge der alkalimetrischen Lösung ist das Mass für das vorhandene freie Alkali und für die Hälfte des Carbonates. Wird nun die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so erleidet das gebildete Bicarbonat eine Zersetzung, wobei einfach kohlensaures Salz entsteht, das die Rothfärbung der Flüssigkeit wieder bewirkt. Wird hierauf in die heisse Lösung Normalsäure so lange zugesetzt, bis Entfärbung eintritt, so gibt die hiezu erforderliche Menge, doppelt genommen, das Mass für das Carbonat an, welches neben dem freien Alkali vorhanden ist. Bedingung für die Genauigkeit des Versuches ist, dass während der Ausführung jeder Verlust an Kohlensäure vermieden werde. Minder genau fällt die Bestimmung aus, wenn viel Carbonat neben wenig freiem Alkali vorhanden ist, weil der Endpunkt, bei dem das Bicarbonat angezeigt wird, minder scharf hervortritt.

Ganz ungeeignet ist das Phenolphthalein als Indicator bei Bestimmung des freien Ammoniaks, weil das gebildete Ammoniaksalz wie eine schwache Säure wirkt und daher die Empfindlichkeit des Umschlages der Färbung beeinträchtigt. Die Salze der fixen Alkalien üben diesen Einfluss nicht.

Zur Bestimmung des Alkali in borsäuren Salzen eignet sich das Phenolphthalein ebenso wenig, wie das Lackmuspigment als Indicator.

Bei Titrirung der freien Schwefelsäure, der Salpetersäure, des Chlorwasserstoffs und der Oxalsäure tritt die Endreaction bei Lackmus und Phenolphthalein in gleicher Schärfe auf. Für die Titrirung der Essigsäure ist das Phenolphthalein weitaus empfindlicher als die Lackmustinctur und auch bei der Bestimmung der Milchsäure, der Citron- und der Weinsäure, ist der Farbenwechsel um Vieles schärfer, wenn Phenolphthalein als Indicator benützt wird.

Das essigsäure Blei wird als neutrales und auch als basisches Salz verwendet. Es bildet mit vielen, sowohl mineral- als organischen Säuren, in Wasser unlösliche Salze, die zum Theil durch ihre Färbung (Jodblei, chromsaures Blei), zum Theil durch ihr sonstiges Verhalten (schwefelsaures Blei, Chlorblei, phosphorsaures Blei, citron- und äpfelsaures Blei u. s. w.) sich auszeichnen und so zur Ausmittlung und Unterscheidung derselben dienen. Als Bleipapier benützt man es zum Nachweis von Schwefelwasserstoff; als basisch essigsäures Salz bei der Untersuchung des Wassers. Besondere Anwendung findet es bei Ermittlung organischer Säuren, vorzüglich der Fettreihe, ferner zur Bestimmung und Fällung von Glycosiden, Harzen, Gerb- und Farbstoffen etc.

Die Indigearminlösung wird sowohl durch reducirende als durch oxydirende Substanzen in farblose Verbindungen überführt und kann daher beim qualitativen Nachweise derselben, aber auch zur quantitativen Bestimmung benützt werden. Insbesondere benützt man dieselbe bei der Untersuchung natürlicher Wässer auf die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, insbesondere der Nitate. Bei der Bestimmung des im Bleichkalk vorhandenen wirksamen Chlors ist nach Vorschrift der Pharmacopoe der Indigearmin als Indicator zu benützen.

Der gegenwärtig im Handel vorkommende Indigearmin ist die Natriumverbindung der Indigblauschwefelsäure, welche in Salz haltendem Wasser leichter als das vordem unter der gleichen Bezeichnung vorgekommene indigblauschwefelsaure Kalium löslich ist. Die teigartige Handelswaare enthält 75—90 Procent Wasser.

Der absolute Weingeist kommt bei Identitätsproben und bei der Prüfung organischer Präparate insbesondere als Lösungsmittel in Verwendung. Der gewöhnliche Weingeist dient beim Nachweis von mineralischen Verbindungen, welche charakteristische Flammenfärbungen geben, z. B. Borsäure, Kupfersalze u. s. w.

Das Zinn als Zinnfeile oder als Zinnfolie wird insbesondere zur Reduction der Sauerstoffsäuren des Brom und Jod benützt, wenn es sich darum handelt, diese Halogene in elementarer Form abzuscheiden.

Das Zink findet in granulirtem Zustande zu Reductionszwecken, sehr häufig zur Entwicklung von Wasserstoff Verwendung, insbesondere im Marsh'schen Apparate behufs Nachweis des Arsens, weshalb darauf zu achten ist, dass das Zink arsenfrei sei.

Solutiones volumetricae. Volumetrische Lösungen.

Solutio acidimetrica decinormalis. Acidimetrische Zehntelnormallösung.

(1 Cubikcentimeter = 0.004 Gramme NaOH.)

Reinstes Natriumhydroxyd vier und ein halbes Gramm 4.500
gebe in einen Kolben, der durch eine Marke das Mass von einem Liter genau anzeigt, und setze so viel ausgekochtes und wieder auf die gewöhnliche Temperatur (+ 15°) abgekühltes Destillirtes Wasser als erforderlich ist, hinzu, bis das Litermass genau erfüllt ist.

Sollte die Lösung nicht klar sein, so ist sie zu filtriren.

Um daraus die Zehntelnormallösung herzustellen, muss sie mit so viel destillirtem Wasser verdünnt werden, dass jedes Cubikcentimeter derselben genau 4 Milligramme Natriumhydroxyd enthält.

Zu dem Ende wird 20 Cubikcentimetern der mit einigen Tropfen Lackmus blau gefärbten alkalischen Flüssigkeit aus einer Massbürette so lange von der frisch bereiteten alkalimetrischen Lösung zugesetzt, bis die blaue Färbung auch nach dem Umrühren in bleibendes Roth umschlägt.

Die verbrauchte Menge der alkalimetrischen Lösung ergibt die Menge Natriumhydroxyd, welche in den 20 Cubikcentimetern der geprüften Flüssigkeit enthalten ist. Es werden daher je zwanzig Cubikcentimeter der Natriumhydroxydlösung mit so vielen Cubikcentimetern Wasser zu verdünnen sein, als von der alkalimetrischen Lösung mehr als 20 Cubikcentimeter zur Neutralisation verbraucht wurden.

Auf diese Art ist also die acidimetrische Lösung so herzustellen, dass jedes Volum derselben dem gleich grossen Volum der alkalimetrischen Lösung gleichwertig ist.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe sind die volumetrischen Lösungen, mittelst welchen die Bestimmung des Gehaltes an freier Säure oder Alkali in Flüssigkeiten vorzunehmen ist, auf's Aequivalent und, um die Analysenfehler auf ein kleineres Mass zu beschränken, so gestellt, dass jedes Cubikcentimeter der betreffenden Lösungen

so viel vom Reagens in Milligrammen enthält, als dem Zehntel-Aequivalentgewichte entspricht. Als Säure messendes Mittel hat die Pharmacopoe das Natriumhydroxyd, als Alkali messendes die krystallisirte Kleesäure gewählt. Das Aequivalent des Natriumhydroxyds wird durch die Zahl 40, die diesem Aequivalent entsprechende Menge Kleesäure, durch welche die Aequivalentmenge Natriumhydroxyd genau neutralisirt wird, durch die Zahl 63 ausgedrückt. Der zehnte Theil dieser Mengen beträgt 4·0, beziehungsweise 6·3, und es muss demnach, in Milligrammen ausgedrückt, ein Cubikcentimeter der säuremessenden Lösung 0·004 Gramme Natriumhydroxyd, das Cubikcentimeter der Alkali messenden Lösung aber 0·0063 Gramme krystallisirte Kleesäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) enthalten, wenn ein Cubikcentimeter der einen durch einen Cubikcentimeter der anderen Lösung genau neutralisirt werden und auf's Zehntel-Aequivalent gestellt sein soll. Auf's Aequivalent gestellte Lösungen pflegt man kurzweg als Normallösungen zu bezeichnen, die zehnfachverdünnten sind sonach Zehntelnormallösungen. Die einfachste Darstellung dieser Lösungen bestünde darin, die genau abgewogenen Mengen von Natriumhydroxyd einer- und von krystallisirter Kleesäure andererseits in entsprechenden Massgefäßen mittelst destillirten Wassers von $+15^\circ$ zur Lösung zu bringen und von dieser so viele Cubikcentimeter herzustellen, als die abgewogenen Mengen ergeben, damit jedes Cubikcentimeter 4 Milligramme Natriumhydroxyd, beziehungsweise 6·3 Milligramme Kleesäure enthält. Für die Herstellung der alkalimetrischen Lösung ist dieses Vorgehen zulässig, weil chemisch reine Kleesäure leicht zu beschaffen ist und während des Abwägens keiner Gewichtsveränderung durch Verwitterung unterliegt, also Fehler bei Herstellung der Lösung vermeidbar sind. Anders verhält es sich mit dem Natriumhydroxyd, das an der Luft Wasser und Kohlensäure rasch anzieht, in absoluter Reinheit schwer darzustellen ist, daher Abwägungsfehler kaum vermeidbar sind.

Deshalb wurde der richtige Titre der acidimetrischen Lösung nicht in der angedeuteten Weise, sondern indirect ermittelt. Man stellt, wie auch die Pharmacopoe vorschreibt, eine Lösung von Natriumhydroxyd her, die in Rücksicht des Feuchtigkeitsgehaltes und geringer, auf die Reaction nicht störend wirkender und daher zulässiger Verunreinigungen mehr Natriumhydroxyd enthält, als erforderlich ist, damit in jedem Cubikcentimeter der Lösung 4 Milligramme vorhanden sind und gleicht, nachdem durch eine alkalimetrische Probe der wirkliche Gehalt an Natriumhydroxyd ermittelt ist, durch Zusatz von Wasser diesen Ueberschuss aus. Wären beispielsweise zur Neutralisation von 20 Cubikcentimeter der alkalischen Flüssigkeit nicht 20 Cubikcentimeter Kleesäurelösung, sondern 21·6 Cubikcentimeter verbraucht worden, so würde dies anzeigen, dass, weil jedes Cubikcentimeter der zehntelnormalen alkalimetrischen (Kleesäure-) Lösung genau 4 Milligramme Natriumhydroxyd neutralisirt, in den 20 Cubikcentimetern der alkalischen Flüssigkeit nicht wie erforderlich 80, sondern 86·4 Milligramme Natriumhydroxyd enthalten sind. Der Ueberschuss von 6·4 Milligrammen gibt 1·6 Cubikcentimeter Zehntelnormallösung, und sind daher je 20 Cubikcentimeter der geprüften Lösung mit 1·6 Cubikcentimeter destillirtem Wasser zu verdünnen, damit die acidimetrische Lösung auf den richtigen Titre gebracht werde. Selbstverständlich wird man nicht je 20 Cubikcentimetern der alkalischen Flüssigkeit 1·6 Cubikcentimeter Wasser, sondern der noch vorhandenen Gesamtmenge die zur Verdünnung berechnete Wassermenge zusetzen.

Wird zur Erkennung der Endreaction als Indicator nicht Lackmuslösung, sondern Phenolphthaleinlösung benützt, so ist darauf zu achten, dass die acidimetrische Lösung kohlenstofffrei sei, weil das Phenolphthalein (vergl. Seite 225) zu kohlenstoffsauren Alkalien ein besonderes Verhalten zeigt.

Es ist daher das zur Bereitung der acidimetrischen Lösung bestimmte Natriumhydroxyd vor Richtigstellung des Titres mit Kalkwasser zu prüfen, ob eine Ausscheidung von kohlenstoffsaurem Calcium erfolgt, und falls dies eintritt, vorerst die alkalische Lösung mit so viel dünner Kalkmilch zu vermischen und aufzukochen, bis eine abfiltrirte Probe klares Kalkwasser nicht mehr trübt.

Solutio alkalimetrica decinormalis. Alkalimetrische Zehntelnormallösung.(1 Cubikcentimeter = 0.0063 Gramme $H_2C_2O_4 + 2H_2O$.)

Reinste krystallisirte Kleesäure sechs Gramme und drei Decigramme 6.300 werden aufs Genaueste abgewogen und in einem Kolben, der das Mass eines Liters genau anzeigt, im ausgekochten und wieder erkalteten

Destillirten Wasser so viel nöthig ist, gelöst, dass genau ein Liter Flüssigkeit erhalten werde.

Die Lösung ist in einer vollständig ausgetrockneten und mit einem Glasstöpsel verschlossenen Flasche zu bewahren.

Ein Cubikcentimeter dieser Lösung, in dem 0.0063 Gramme krystallisirte Kleesäure enthalten sind, neutralisirt 0.004 Gramme Natriumhydroxyd, sowie ein Zehntel-Aequivalent jedes anderen basischen Körpers vollständig und ermöglicht, dessen in Milligrammen ausgedrückte Menge zu ermitteln. Die Lösung bleibt nicht längere Zeit unverändert, weshalb ihr Wirkungswerth zeitweilig durch die volumetrische übermangansaure Kaliumlösung zu prüfen ist. Bei völliger Unversehrtheit der alkalimetrischen und der Permanganatlösung zersetzen sich gleiche Volumen derselben, bei einer Temperatur von 100° auf Zusatz einer entsprechenden Menge Schwefelsäure derart, dass die Flüssigkeit nur mehr schwach rosenroth gefärbt erscheint, oder falls sie farblos geworden wäre, durch einen Tropfen der übermangansauren Lösung so gefärbt wird.

Der Titre der alkalimetrischen Lösung lässt sich durch genaue Abwägung der Kleesäure direct richtig stellen, wenn die dazu bestimmte Kleesäure absolut rein und nicht verwittert ist, die abgewogene Menge also dem theoretisch geforderten chemischen Wirkungswerthe genau entspricht.

Auf die richtige Titrestellung dieser Lösung ist umso grössere Sorgfalt zu verwenden, weil sie nicht blos zur Ermittlung des Alkaligehaltes in Lösungen, sondern, nach Vorschrift der Pharmacopoe, auch als Controlmass für den richtig gestellten Titre der acidimetrischen und der volumetrischen Permanganatlösung benützt wird, weshalb jeder Fehler im Titre der kleesauren Lösung auch Fehler bei der Titrestellung der beiden anderen zur Folge hat.

Bei Prüfung der Kleesäure auf ihre volle Eignung zu volumetrischen Zwecken (vergl. Seite 212) ist besonders auch darauf zu achten, ob dieselbe keine Spuren von Verwitterung zeige. Die Kleesäure enthält 28.5 Procente Krystallwasser; ein noch so sorgfältiges Abwägen theilweise verwitterter Kleesäure kann den richtigen Titre der Lösung nicht sichern, und da die Besichtigung allein nicht ausreicht, um Gewissheit zu erhalten, dass durchaus keine Verwitterung eingetreten sei, so ist es angezeigt, durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser frisch bereitete, nicht aber bereits längere Zeit aufbewahrte Kleesäure zur Darstellung der Titrelösung zu verwenden. Jede durch Wasserverlust bedingte unrichtige Abwägung wäre vermeidbar und vollste Genauigkeit wäre erreicht, wenn statt der Krystallwasser haltenden Kleesäure, deren Moleculargewicht 126 ist, die durch Austrocknen bei 100° vollständig entwässerte und durch vorsichtiges Erhitzen (nicht über 170°) sublimirte Kleesäure vom Moleculargewichte 90 zur Herstellung der Titrelösung benützt oder mindestens durch einen vergleichenden Versuch der Wirkungswerth der aus Krystallwasser haltenden Kleesäure dargestellten Titrelösung mit einer aus sublimirter Kleesäure zu dem Zwecke bereiteten Lösung controlirt würde.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist der Titre der alkalimetrischen Lösung so gestellt, dass jedes Cubikcentimeter so viel Kleesäure enthält, als erforderlich ist, um an Stelle eines basischen Hydroxylwasserstoffes zu treten. Da die Kleesäure als zweibasische Säure fungirt, so beträgt das Aequivalent für die einbasische Function

die Hälfte des Moleculargewichtes $\frac{136}{2} = 63$ und, da die Lösung auf ein Zehntelnormal zu stellen ist, so muss jedes Cubikcentimeter 0·0063 Gramme enthalten, zur Herstellung eines Liters der Lösung also 6·300 Gramme Kleesäure verwendet werden. Von der sublimirten Säure sind 4·500 Gramme zur Herstellung eines Liters erforderlich. Wie bereits vorstehend angedeutet, zersetzt die wässrige Kleesäurelösung unter der Einwirkung des Lichtes und der Luft sich um so leichter, je verdünnter sie ist. Die Zehntelnormallösung hält sich, im kühlen dunkeln Orte aufbewahrt, Wochen, selbst Monate lang. Demungeachtet muss, wenn seit der letzten Titrestellung einige Zeit verstrichen ist, ihr Titre vor einer neuerlichen Benützung durch einen Controlversuch überprüft werden.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe hat dies mit der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung zu geschehen. Die Probe gründet sich auf die Eigenschaft der Uebermangansäure, die Kleesäure zu Wasser und Kohlensäure zu oxydiren, während das Kalium und Mangan des übermangansauren Kaliums mit der im Ueberschusse zugesetzten Schwefelsäure Salze bilden. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $5(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 630 \text{ Gewichtstheile}) + 2\text{KMnSO}_4 (= 316 \text{ Gewichtstheile}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (= 294 \text{ Gewichtstheile})$ bilden $10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$. Die reagirenden Gewichtsmengen von übermangansaurem Kalium und Kleesäure müssen sonach im Verhältnisse stehen, wie die Zahlen 316 : 630, und genau bei Herstellung der volumetrischen Lösungen eingehalten werden. Auf die Einhaltung der Schwefelsäuremenge kommt es nicht an, weil ein Ueberschuss auf den Reactionsvorgang nicht störend wirkt.

Da nach den Bestimmungen der Pharmacopoe jedes Cubikcentimeter der alkalimetrischen Lösung 0·0063 Gramme Kleesäure, jedes Cubikcentimeter der übermangansauren Kaliumlösung aber 0·00316 Gramme Kaliumpermanganat enthalten muss, so ist den nach dem Reactionsschema geforderten Verhältnissen genügt, und es ist sonach klar, dass gleiche Volume beider Lösungen bei Anwesenheit genügender Menge Schwefelsäure sich glattweg so zersetzen, dass nach beendeter Reaction in der Flüssigkeit weder Kleesäure noch Uebermangansäure vorhanden ist, weshalb sie auch keine (oder nur eine durch einen äusserst geringen Ueberschuss von Permanganat bewirkte) Färbung zeigen kann, diese aber sich auf Zusatz von der kleinsten Menge Permanganatlösung einstellen muss.

Ist in Folge längerer Aufbewahrung eine Zersetzung der alkalimetrischen Lösung eingetreten, so wird bei Ausführung der Controlprobe die durch eine bleibendere rothe Färbung gekennzeichnete Endreaction früher in der Flüssigkeit sich bemerklich machen, als bis die gleiche Volummenge Permanganatlösung verbraucht worden ist.

Jedes Cubikcentimeter, das weniger verbraucht wurde, zeigt an, dass in dem zur Untersuchung verwendeten Volum der alkalimetrischen Lösung um 6·3 Milligramme Kleesäure weniger enthalten, beziehungsweise unwirksam geworden sind. Erforderten z. B. 25 Cubikcentimeter der alkalimetrischen, mit Schwefelsäure angesäuerten und bis 100° erhitzten Lösung nicht 25, sondern nur 22·4 Cubikcentimeter Permanganatlösung, so enthielt die geprüfte Lösung nicht $(25 \times 6·3 =) 157·5$ Milligramme Kleesäure, sondern nur $(22·4 \times 6·3 =) 141·12$ Milligramme, somit um 16·38 Milligramme Kleesäure weniger; in einem Cubikcentimeter der Lösung sind nicht mehr 6·3, sondern nur 5·644 Milligramme Kleesäure enthalten, und muss demnach zur Richtigstellung des Titres dieser Abgang (0·656 Milligramme) ersetzt werden. Je 100 Cubikcentimetern der alkalimetrischen Lösung müssten sonach $0·656 \times 100 = 65·6$ Milligramme Kleesäure zugesetzt werden.

Uebermangansäure und Kleesäure wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch in verdünnten Lösungen langsam aufeinander. Zur Einhaltung stets gleicher Reactionsbedingungen gilt es als Regel, die Temperatur des Wasserbades zur Einleitung der Reaction einzuhalten.

Solutio Argenti nitrici decinormalis. Zehntelnormale salpetersaure Silberlösung.

(1 Cubikcentimeter = 0·017 Gramme AgNO_3 .)

Bei gelinder Wärme geschmolzenes krystallisirtes salpetersaures Silber sind in einem markirten Halbliterkolben in soviel
acht und ein halbes Gramm 8·500
 Destillirtem Wasser als nöthig ist,
 zu lösen, damit der Kolben genau bis zur Marke gefüllt wird.

Sollte die Lösung nicht klar sein, so ist sie vorher filtrirt in einer gut ausgetrockneten Flasche zu bewahren.

14 Centigramme reines getrocknetes Chlornatrium, die in 10 Cubikcentimeter destillirtem Wasser gelöst und mit einem Tropfen chromsaurer Kaliumlösung versetzt sind, sollen 24 Cubikcentimeter der volumetrischen Silberlösung erfordern, damit der entstandene Niederschlag eine bleibende rothe Färbung zeigt.

Der Titre der volumetrischen Silberlösung lässt sich gleichfalls direct bei genauer Abwägung von reinem salpetersaurem Silber herstellen. Es ist hiezu geschmolzenes salpetersaures Silber zu verwenden, weil das krystallisirte meist freie Salpetersäure und Feuchtigkeit enthält, eine völlig fehlerfreie Abwägung daher minder zuverlässig ist. Das Schmelzen des salpetersauren Silbers muss in einem sorgfältig gereinigten Porzellanschälchen vorgenommen und dabei stärkeres Erhitzen vermieden werden, damit keine Zersetzung und Ausscheidung von metallischem Silber eintritt. Die geschmolzene Masse muss von reinweisser Farbe sein.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe ist der richtige Titre durch eine Probe zu controliren. Jedes Cubikcentimeter der Silberlösung muss 17 Milligramme salpetersaures Silber enthalten, wenn die Lösung auf's Zehnteläquivalent gestellt ist. Die Pharmacopoe legt den volumetrischen Lösungen die abgerundeten Aequivalentzahlen zu Grunde. Darnach ist das Aequivalent des salpetersauren Silbers = 170 (richtiger 169·55), jenes des Chlornatriums 58·5 (richtiger 58·365), und zeigt jedes Cubikcentimeter Silberlösung, 5·85 Milligramme Chlornatrium an. Zur Controlprobe darf nicht gewöhnliches Chlornatrium verwendet werden, da es nicht genügend rein ist, am besten eignet sich das in Würfeln krystallisirte, vollkommen wasserhelle, durchsichtige Steinsalz, das unter der Bezeichnung *Sal gemmae* im Handel vorkommt und bei sorgfältiger Auswahl sich als nahe chemisch rein erweist.

14 Centigramme dieses Salzes erfordern der Rechnung nach 23·93 Cubikcentimeter der Silberlösung zur vollständigen Fällung des Chlors, in welchen 406·83 Milligramme Silbersalpeter enthalten sind. Die Pharmacopoe normirt die Menge der zur Fällung von 14 Centigrammen Chlornatrium erforderlichen Cubikcentimeter Silberlösung auf 24 Cubikcentimeter, welche 408 Milligramme Silbernitrat enthalten; der geringe Ueberschuss von 1·2 Milligrammen dient zur Bildung des rothgefärbten, chromsaurer Silber, wodurch die Endreaction erkennbar wird.

Statt auf volumetrischem Wege die richtige Titrestellung zu controliren, kann dies auch durch die Gewichtsanalyse vorgenommen werden, indem aus einer abgemessenen Anzahl Cubikcentimeter der Silberlösung durch überschüssig zugesetzte Chlorwasserstoffsäure das Silber als Chlorsilber gefällt und aus der Menge des letzteren die demselben entsprechende Menge Silbernitrat berechnet wird.

Die volumetrische Silberlösung hält sich, wenn durch guten Verschluss die Verdunstung des Lösungswassers und das Einfallen von (insbesondere organischem) Staub verhindert wird, lange Zeit unverändert.

Solutio Cupri sulfurici volumetrica. Volumetrische Lösung von schwefelsaurem Kupfer.

(1 Cubikcentimeter = 0.0023 Gramme $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.)

Krystallisiertes schwefelsaures Kupfer ein Gramm und fünfzehn Centigramme
1.150

sind in einem Kolben, der das Mass von einem halben Liter genau markirt, in
Destillirtem Wasser *der erforderlichen Menge,*
damit das Mass genau gefüllt ist, zu lösen.

Die filtrirte Lösung, von der jedes Cubikcentimeter ein Milligramm Blausäure gleichwerthig ist, werde in einer gut ausgetrockneten Flasche bewahrt.

Die volumetrische Kupferlösung dient zur Bestimmung der Blausäure im Bittermandel- und Kirschchlorbeerwasser, sie ist nicht auf's Aequivalent, sondern derart gestellt, dass jedes Cubikcentimeter der Lösung 1 Milligramm Blausäure anzeigt. Wie bereits beim Artikel Aqua Amygdalarum amarum (pag. 29) erörtert, reagirt in ammoniakaler Lösung die Blausäure auf Kupfersulfat in zwei Phasen. In der ersten bildet sich Cyankupfer, das sich mit Cyanammonium zu einem im Wasser löslichen farblosen Doppelcyanid verbindet, nach dem Schema: $\text{CuSO}_4 + 4\text{HCy} + 4\text{NH}_3$ geben $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{CuCy}_2)_2$; in der zweiten Phase bewirkt weiter zugesetztes Kupfersulfat die Zerlegung des Doppelcyanids, es entsteht Ammoniumsulfat und Cyankupfer, das sich sofort in dem überschüssigen Ammoniak mit violettblauer Farbe löst. Wird also in eine ammoniakale Blausäure hältige Flüssigkeit vorsichtig Kupferlösung von bekanntem Gehalte getropft, bis eben eine bleibende veilchenblaue Färbung der Flüssigkeit eintritt, so ist damit die Endreaction für die erste Reactionsphase angedeutet, und es kann aus der verbrauchten Kupfersulfatlösung die Menge Blausäure ermittelt werden.

Das Moleculargewicht des mit 5 Moleculen Wasser krystallisirten Kupfersulfates ist = 248.8, das Moleculargewicht der Blausäure = 27; da 4 Molecüle desselben mit 1 Molecül Kupfersulfat in Reaction treten, so fordert, nach Milligrammen gerechnet, 1 Milligramm Blausäure 0.00230 Milligramme Kupfersulfat, das in 1 Cubikcentimeter enthalten sein muss. ($248.8 : 108 = x : 1$, $x = 2.3037$ Grammen im Liter, also 1.151 Gramme in 500 Cubikcentimetern).

Solutio Kalii hypermanganici volumetrica. Volumetrische übermangansaure Kaliumlösung.

(1 Cubikcentimeter = 0.00316 Gramme KMnO_4 .)

Reinstes übermangansaures Kalium drei Gramme, sechzehn Centigramme 3.160
sind, auf's Genaueste abgewogen, in einem markirten Literkolben in ausgekochtem und wieder erkaltetem

Destillirtem Wasser *so viel erforderlich,*
zu lösen, damit genau ein Liter Lösung erhalten werde.

Die Lösung ist in einer ausgetrockneten, mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche, vor Licht geschützt, zu bewahren.

Bei völliger Reinheit des übermangansauren Kaliums enthält jedes Cubikcentimeter der Lösung 0.00316 Gramme übermangansaures Kalium, mit welchem 0.0063 Gramme krystallisirte Kleesäure bei Anwesenheit von Schwefelsäure bei 100° Temperatur vollständig zersetzt werden. Es wirken also gleiche Volume der alkalimetrischen und übermangansauren Kaliumlösung derart zersetzend aufeinander, dass nach Beendigung der Einwirkung die gemischte Flüssigkeit farblos ist, oder durch einen Tropfen der übermangansauren Kaliumlösung leicht rosenroth gefärbt wird.

Die volumetrische übermangansaure Kaliumlösung ist, wie pag. 230 erörtert, in ihrem Wirkungswerthe so gestellt, dass jedes Cubikcentimeter die Gewichtsmenge von zwei Moleculen Kaliumpermanganat, in Milligrammen ausgedrückt, enthält. Die Anwendbarkeit dieser Lösung zu Zwecken der quantitativen Analyse stützt sich auf die Eigenschaft der durch zugesetzte Schwefelsäure freigemachten Uebermangansäure, einen Theil ihres Sauerstoffes an oxydirbare Körper abzugeben. Alle derlei Körper, welche hiebei in bestimmten Verhältnisse Sauerstoff aufnehmen und Verbindungen von constanter Zusammensetzung bilden, lassen sich ihrer Menge nach ermitteln, wobei die aufgenommene Sauerstoffmenge, beziehungsweise die zu ihrer Oxydation verbrauchte Menge der übermangansauren Kaliumlösung den Ausgangspunkt zur Berechnung gibt.

Der richtige Titre der Permanganatlösung ist durch Auflösen der genau abgewogenen Menge von übermangansaurem Kalium nur in dem Falle gesichert, wenn dasselbe absolut rein war; hat man hierüber nicht volle Gewissheit, so muss durch eine Controlprobe derselbe ermittelt werden.

Die Prüfung auf die im Kaliumpermanganat vorkommenden fremden Beimengungen ist einfach auszuführen. Man versetzt die wässrige Lösung mit etwas concentrirtem Alkohol und erwärmt bis zum Sieden; ist nicht eine vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten, so fehlt es an Alkohol, der sodann in angemessener Menge zuzusetzen ist. Die abfiltrirte farblose Lösung muss sich frei von Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure erweisen und darf daher weder durch salpetersaures Baryum, noch durch Silbernitrat eine Aenderung erleiden, auch nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung keine blaue Färbung erzeugen. Es ist aber zu beachten, dass das Permanganat Decrepitationswasser enthält, auch eine theilweise Reduction erlitten und dadurch ihren vollen Wirkungswerth eingebüsst haben kann, daher es immer geboten ist, den chemischen Wirkungswerth der fertig gestellten Permanganatlösung zu ermitteln. Vor dem Lichte und durch entsprechenden Verschluss vor anderen Verunreinigungen geschützt, hält sich dann die nach Vorschrift der Pharmacopoe dargestellte Lösung längere Zeit unverändert.

Die Richtigstellung des Titres wird nach Vorschrift der Pharmacopoe mittelst der alkalimetrischen Lösung controlirt. Damit hiebei Fehler vermieden werden, soll letztere frisch bereitet sein. Man kann aber einfacher in der Art vorgehen, dass man eine zwischen 2 und 3 Decigrammen liegende Menge Kleesäure auf's Genaueste abwägt, sodann in etwa 20 Cubikcentimeter destillirtem Wasser löst, 5 Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure zusetzt, bis zum Sieden erwärmt und dann so lange aus einer Bürette die zu prüfende Kaliumpermanganatlösung einträgt, bis die Flüssigkeit anfängt, eine blassrosenrothe Färbung anzunehmen; hält sich letztere nach Unterbrechung des Erwärmens etwa 10 Minuten, so ist die Reaction als beendet anzusehen. Die Anzahl der bis zum Eintritte der Endreaction verbrauchten Cubikcentimeter Permanganatlösung enthält jene Menge übermangansaures Kalium, welche zur Oxydation der abgewogenen Menge Kleesäure erfordert wird; sie berechnet sich nach der Proportion $6.3 : 3.16 = G : x$, wobei G das Gewicht Kleesäure ausdrückt. Gesetzt, es wären 0.265 Gramme Kleesäure abgewogen, so ergibt sich die Menge übermangansaures Kalium $x = \frac{3.16 \times 265}{6.3} = 0.13292$ Gramme.

War die Permanganatlösung richtig gestellt, so mussten 42.06 Cubikcentimeter derselben verbraucht worden sein; denn 3.16 Milligramme geben ein Cubikcentimeter, somit 0.13292 Gramme $x = \frac{13292}{3.16} = 42.06$. Wurden bei der Probe mehr Cubikcentimeter Permanganatlösung verbraucht, so ergibt sich dieselbe als zu verdünnt und muss die abgängige Menge übermangansaures Kalium ersetzt werden. Gesetzt, es wären 45 Cubikcentimeter Permanganatlösung verbraucht worden, so sind in derselben 0.13292 Gramme übermangansaures Kalium vorhanden; bei richtig

gestelltem Titre müssten 0·1422 Gramme enthalten sein; es fehlen sonach für 45 Cubikcentimeter 9·28 Milligramme, für 100 Cubikcentimeter also 0·0206 Gramme übermangansaures Kalium, die nachträglich zuzusetzen wären, um den Titre richtig zu stellen.

B) Utensilia. Geräte.

Proberöhren mindestens 24.

Kleinere, 100 bis 200 Cubikcentimeter fassende Glaskolben.

Kleine Retorten.

Mehrere Bechergläser verschiedener Grösse.

Uhrgläser und einige Glasschalen.

Filtrirtrichter aus Glas.

Trichterröhren.

Zur Verbindung von Apparaten dienende Glasröhren.

Mehrere Glasstäbe.

Kleine Porzellanschalen.

Porzellantiegel sammt Deckel.

Ein Platinblech.

Platindraht.

Platintiegel mit schälchenartigem Deckel.

Tiegelzange.

Träger für Glühtiegel.

Glaslampe.

Bunsen'scher Brenner, oder in Ermangelung von Leuchtgas eine Berzeliuslampe.

Geräthe zur Ausführung der volumetrischen Analysen, insbesondere:

Masskolben für ein Liter, ein Halbliter, ein Viertelliter, die eine genaue Abmessung ermöglichen.

Sogenannte Baretten, mindestens zwei, die in Cubikcentimeter und Zehntelcubikcentimeter getheilt sind.

Verschiedene Pippeten, mit welchen 5, 10, 20, 25, 50 und 100 Cubikcentimeter genau abgemessen werden können.

Apparat von Marsh.

Apparate zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, schwefliger Säure, Chlor u. s. w.

Zwei Thermometer, von welchen der eine Temperaturen von -15 bis $+120^{\circ}$, der andere Temperaturen von 120 bis 300° anzeigt.

Capillarröhrchen und elastische Ringe für Schmelzpunktbestimmungen.

Areometer zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die leichter oder schwerer sind, als Wasser.

Alkoholometer.

Piknometer.

Mikroskop, das die Bilder bis 300- oder 400fach vergrößert gibt.

Analytische Wage, die bei Belastung beider Wagschalen mit je 50 Grammen noch bei einem Uebergewichte von einem Milligramme einen Ausschlag gibt.