CO ₂		55,67
NH ₃		21,56
HO		22,77
		100,00.

Der Rückstand von der Verwitterung des käuflichen kohlen-sauren Ammoniaks, also das eben berechnete saure Salz, ist nicht luftbeständig, wie bisher angegeben wurde,*) sondern verdunstet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zersetzung.

Von 1,2 g des sauren Salzes, welche ich unter einer Glasglocke in einer flachen Schale über concentrirter Schwefelsäure und Kalkhydrat stehen liess, verdunsteten 0,9 g schon während der ersten 7 Tage und zwar jeden Tag weniger, so dass der Rest des Salzes erst nach 4 Wochen vollständig verschwunden war.

Hebt man das geruchlose Salz nur einige Stunden lang in einer halbgefüllten verschlossenen Flasche auf, so füllt sich die Flasche mit starkem Ammoniakgeruch, welcher von der allmählich erfolgten Zersetzung des Salzes herrührt.

Ueber die Empfindlichkeit einiger Reactionen auf Blausäure.

Von

A. Link und R. Möckel.

Da über die Reactionen zum Nachweis der Blausäure und über die Empfindlichkeit einzelner derselben sich nur zerstreute, zum Theil sogar auseinandergehende Angaben finden, so haben wir auf Veranlassung des Herrn Geh. Hofrath, Prof. Dr. R. Fresenius in dessen Laboratorium eine Reihe vergleichender Versuche hierüber angestellt und legen die Resultate im Folgenden nieder.

Es wurde zunächst eine Blausäurelösung von mässiger Verdünnung dargestellt und deren Gehalt an Cyanwasserstoffsäure durch Fällen mit Silberlösung und Wägen des bei 100° C. getrockneten Cyansilbers genau ermittelt. Aus dieser ursprünglichen Lösung wurden dann die verdünnteren Flüssigkeiten bereitet.

*) Vergl. Gmelin, 6. Aufl. Bd. I p. 515 und Graham-Otto, 4. Aufl. Bd. II p. 449.

Wir verglichen hauptsächlich die Silber-, Berlinerblau-, Rhodan-, Guajak-Kupfer-, sowie die Jodamylum-Reaction und stellten dieselben stets nach den folgenden Methoden an, welche wir als die sichersten erkannt hatten. Zu jedem Versuche wurden 5 cc der betreffenden Blausäurelösung verwendet.

I. Die Silberreaction.

Die Niederschläge von Cyansilber, welche in den concentrirten Flüssigkeiten schon auf Zusatz von Silberlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure entstanden, zeigten sich bei den grösseren Verdünnungen nur, wenn nach Art der Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser die Cyanwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit erst mit Ammoniak übersättigt, dann mit Silberlösung versetzt und schliesslich mit Salpetersäure angesäuert wurde.

Im übrigen tritt die Reaction schon bei einer Verdünnung von mehr als 1 : 250000 nicht mehr ein.

II. Die Berlinerblaureaction.

Die Probeflüssigkeit wurde mit einem Tropfen einer mässig concentrirten oxydhaltigen Eisenvitriollösung gemischt, mit verdünnter Kalilauge bis eben zur alkalischen Reaction versetzt und dann 5 Minuten stehen gelassen.

Die nach dem Ansäuern mit Salzsäure in geringem Ueberschuss zuerst meist gelblich trübe Flüssigkeit färbt sich, namentlich bei gelindem Erwärmen, stets rasch blau, resp. bei grösseren Verdünnungen grün. — Setzt man mehr Salzsäure zu, so wird die Flüssigkeit schon in der Kälte klar, aber der Niederschlag von Berlinerblau wird — wenn gering — erst später bemerklich. — Um diesen Niederschlag, der bei starken Verdünnungen erst nach längerem Stehen deutlich wird, besser zu erkennen und auch vergleichend abzuschätzen, empfiehlt sich das Sammeln desselben auf einem Filterchen.

Bei einer Verdünnung von 1 : 50000 beginnt diese Reaction zweifelhaft zu werden.

III. Die Rhodanreaction,

schon lange als die weitaus empfindlichste bekannt, stellten wir nach Almén's Vorschlag mit der Vorsichtsmaassregel an, der Flüssigkeit einen Tropfen verdünnter Natronlauge beizufügen, um die bei Wasserbadtemperatur mögliche Verflüchtigung des Rhodanammoniums auszuschliessen.

Die Lösung wurde demnach mit Schwefelammonium gelb gefärbt, ein Tropfen Natronlauge zugefügt und im Wasserbade abgedunstet.

Bei einem Theil der Versuche wurde ganz eingedampft, in wenig Wasser gelöst, mit zwei Tropfen Salzsäure sauer gemacht, dann einige Minuten stehen gelassen und darauf Eisenchlorid zugesetzt; bei anderen Versuchen wurde nur abgedunstet, bis die Flüssigkeit farblos war, angesäuert und später Eisenchlorid zugefügt. Die in den stärkeren Lösungen stets prachtvoll roth gefärbte Flüssigkeit wurde bei den höchsten Verdünnungen, mit denen wir arbeiteten, allerdings nur dunkler (mehr orange) gefärbt, doch war die Reaction gegenüber dem stets gleichzeitig veranstalteten Controlversuch mit 5 cc Wasser unverkennbar, selbst in einer Lösung von 1 : 4000000, bis zu welchem Verdünnungsgrade wir dieselbe verfolgten.

IV. Zur Guajak-Kupferreaction

bedienten wir uns kleiner Streifen Filtrirpapier, die mit einem frisch bereiteten 4 procentigen Alkoholauszug von Guajakharz getränkt und nach dem Verdunsten des Alkohols mit einem Tropfen Kupfervitriollösung (von $\frac{1}{4}\%$ Gehalt) befeuchtet waren.

Bei den concentrirteren Lösungen genügte das Aufhängen über der Flüssigkeit, bei den verdünnteren das Betupfen des Papiers mit ein paar Tropfen Blausäurelösung, um die schöne, intensive Bläuung hervorzurufen. — Von den höchsten Verdünnungen wurden die ganzen 5 cc in der Art zur Reaction beigezogen, dass wir sie aus einer Pipette langsam über das Reagenspapier austropfen liessen.

Die deutliche Reaction gelang noch bei 1 : 3000000, steht also der Rhodanreaction an Empfindlichkeit wenig nach.

V. Jodamylumlösung

verwandten wir eine von solcher Verdünnung, dass 5 cc Wasser zur beginnenden Bläuung 0,2 – 0,3 cc derselben brauchten.

Die Reaction tritt wie die Silberreaction nur bei etwas concentrirteren Lösungen ein.

Pikrinsäure gab uns ebenso wie andere weiter vorgeschlagene Reactionen z. B. die, welche sich auf die Bildung von Kupferrhodanür gründet, und diejenige mit Urannitrat*) bei stärkeren Verdünnungen nicht den gewünschten Erfolg.

*) Diese Zeitschr. 14, 370.

Reactionen auf Blausäure.

In 5 cc einer Säure von	Silber-Reaction	Berliner Blau-Reaction	Rhodan-Reaction	Guajak-Kupfer-Reaction	Jodamylum-Reaction
1 : 25000	Sofort starke, weisse Trübung. Nach 6 Stunden deutlicher Niederschlag.	Blaue Färbung. Auf dem Filter blauer Niederschlag.	Starke Rothfärbung.	Intensive Bläunung.	Excl. der zur Färbung nöthigen 0,2—0,3 cc Jodstärkelösung entfärbten 5 cc H Cy: 1,4 cc Lösung.
1 : 50000	Sofort Trübung. Nach 6 Stunden deutlicher Niederschlag.	ditto.	ditto.	ditto.	ditto 0,8
1 : 100000	Sofort geringe Trübung. Nach 18 Stunden dünne Haut am Boden.	Grünliche, nach 18 Stunden bläulich gewordene Färbung. Auf dem Filter Niederschlag.	ditto.	ditto.	ditto 0,3
1 : 250000	Opalisieren. (Mit NH_3 übersättigt, dann Ag O , NO_2 und zuletzt mit NO_3 angesäuert).	Grünliche Färbung. Nach 6 Stunden geringer Niederschlag auf dem Filter deutlich sichtbar.	ditto.	Blaufärbung.	Geringe Entfärbung.
1 : 500000	0	Grünliche Färbung. Kein Niederschlag nach 18 Stunden.	Deutliche Rothfärbung.	ditto.	0
1 : 750000	"	0	ditto.	ditto.	"
1 : 1000000	"	"	ditto.	ditto. (etwas blass)	"
1 : 2000000	"	"	Geringe Rothfärbung.	Geringe Bläunung.	"
1 : 3000000	"	"	ditto.	ditto.	"
1 : 4000000	"	"	ditto.	0	"

Die von uns gewonnenen Resultate sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Wir bemerken dazu, dass jeder von uns ganz selbstständig und mit besonderen Lösungen arbeitete. Stimmten die Resultate nicht überein, so wurden die Versuche gemeinsam wiederholt.

Neuer Indicator zur Acidimetrie und Alkalimetrie.

Von

H. Borntraeger.

Da die meisten Indicatoren, welche zur Titrirung von Säuren und Alkalien zur Anwendung kommen, in Gegenwart von grösseren Mengen von Ammonsalzen schwankende Zahlen liefern, so kann ich nicht umhin auf einen Indicator aufmerksam zu machen, der diesen Fehler nicht besitzt.

Die Darstellung desselben geschieht folgendermaassen.

Uebergiesst man zerschnittene, frische Apfelsinenschalen mit einer geringen Menge absoluten Alkohols, und lässt 24 Stunden stehen, so erhält man einen gelben Extract, der schon direct als Indicator benutzt werden kann. Da aber das ätherische Oel in Gegenwart von Wasser störend ist, so scheidet man besser den Indicator durch Schütteln des Extractes mit dem gleichen Volumen Aether ab. Man erhält alsdann unter dem Aether eine schwere gelbe Flüssigkeit von etwa 1,014 spec. Gew., die man, nach Entfernung der Aetherschicht, als Indicator benutzen kann.

Dieser Indicator liefert mit Wasser vermischt eine farblose Flüssigkeit, welche durch Säuren gar nicht, durch Alkalien dagegen schön citronengelb gefärbt wird.

Ich habe diesen Indicator mit Lackmus, Corallin wie Phenolphthalein verglichen, und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Versuch I.

10 cc Normalsalzsäure brauchten zu ihrer Sättigung:

bei Gegenwart von Lackmus	10,01 cc
« « « Corallin	10,00 «
« « « Phenolphthalein	10,02 «
« « « Apfelsinentinctur	10,00 «

Normalnatronlauge.