

men genügend. Man erkennt das Ab- oder Zunehmen des Säuregehaltes in Folge eingeschlagener Diät, Bäder oder innerlicher arzneilicher Behandlung.

Nach dem Trocknen des Streifens sind alle Striche auf dem blauen Lackmuspapier entschieden roth geworden, und die letzten auf dem rothen Papiere blau, so dass diese Flüssigkeit scheinbar beide Reactionen zugleich gegeben hat.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Essigäther.

Substanz	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Nat. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
Essigäther	$C_2 H_4 O_2$	88	8,8 Grm.	0,088 Grm.

Der Essigäther wird durch verdünnte und warme Lösungen von ätzenden Alkalien leicht zersetzt, und es gehen essigsäures Alkali und Weingeist daraus hervor. Indem nun ein Theil des Alkalis durch die gebildete Essigsäure gesättigt wird, kann man aus der Bestimmung des nicht zersetzten die Menge des Essigäthers finden. Der Essigäther darf natürlich zu dieser Analyse nicht sauer sein, weil sonst freie Essigsäure als Essigäther in Rechnung käme. Da dieser Körper sehr flüchtig ist, so muss man solche Verfahrensarten wählen, welche jeden Verlust durch das Wägen und Umgiessen zu vermeiden erlauben. Ich verfare in der folgenden Art.

Ein leichtes leeres Gläschen mit daneben liegendem Kork wird auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht, und von dem zu prüfenden Aether mit einer Pipette 3 bis 5 CC. hineingelassen, dann der Kork aufgesetzt und das Gewicht bestimmt. Wenn die Pipette richtig ist, so geben die Gramme, dividirt durch die Anzahl der CC., bekanntlich das specifische Gewicht. Diese Probe wird nicht zur Analyse genommen, sondern wenn der Essigäther sauer ist, um seine Säure wegzunehmen oder zu bestimmen. Man füge einige Tropfen Lackmустinctur hinzu, welche sich in diesem Falle röthet, und lässt nun aus der Bürette tropfenweis Probenatron hinzufließen, bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn man die Tropfen eines CC. zählt, so erhält man in den gebrauchten Tropfen, weniger einen, ein Maass der freien Säure. Man kennt nun das Gewicht von einer bestimmten Anzahl CC. des Essigäthers.

Wäre der Essigäther absolut rein, so würden 8,8 Grm. desselben genau 100 CC. Normalnatron sättigen, daraus kann man leicht finden, wie viel Normalnatron man zu nehmen habe, um selbst im Falle vollkommener Reinheit noch einen Ueberschuss an Natron zu haben. Man kann demnach auf jedes Gramm Aether 12 CC. Normalnatron nehmen. Dies lässt man genau aus der Bürette in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas fließen, mit der Vorsicht, den Hals nicht zu benetzen. Nun saugt man wieder Aether in die Pipette, und lässt dieselbe Anzahl CC., als man vorher gewogen hat, in das Natron einlaufen, indem man die Spitze der Pipette eintaucht. Man zieht die Pipette heraus, setzt den Glasstopfen fest auf, und schüttelt einige mal gut um. Anfänglich schwimmt der Aether auf der Natronflüssigkeit, nach sehr kurzer Zeit verschwinden die trüb machenden Aethertröpfchen und die Flüssigkeit wird ganz klar. Man verbindet den Stopfen mit einer Schnur und stellt die Flasche an einen warmen Ort, oder legt sie in warmes Wasser. Zeit und Wärme können sich vollständig ersetzen, so dass es keine bestimmte Temperatur giebt, bis zu welcher man die Flüssigkeit erwärmen müsse. Nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden kann man wieder öffnen, wo dann jede Spur von Geruch nach Essigäther verschwunden ist, sich häufig aber ein Geruch nach Birnäther zeigt, wenn der Aether aus nicht entfuseltem Weingeist bereitet worden ist.

Ich habe zu diesen Versuchen einen von Herrn Medicinalassessor Wilms in Münster bereiteten Essigäther verwendet, welchen derselbe mir bei einem Besuche in Münster verehrt hat. Er war bezeichnet: *Aether aceticus absolutus p. spec.* 0,904 bei 14° R. in *Volum. aeq. aquae* 5 Proc. *solubilis*. Er war sehr gut verschlossen an einem kühlen Orte aufbewahrt worden, und zeigte sich beim Oeffnen der Flasche vollkommen neutral; auf blauem Lackmuspapier abgetrocknet, machte er einen rothen Fleck. In einem Schüttelgläschen mit einem gleichen Volum des Wassers geschüttelt, gab er 8 Proc. an das Wasser ab. Das Gläschen fasste 10 CC. Aether und war in 100stel CC. getheilt, so dass man bequem 200stel ablesen konnte.

Ein Stöpselglas, welches bei 14° R. 11,773 Grm. destillirtes Wasser fasste, enthielt bei derselben Temperatur 10,622 Grm. Essigäther. Dies giebt ein specifisches Gewicht von 0,9022.

Von diesem Aether wurden 4,4 Grm. in eine Flasche gelassen, welche 54 CC. Normalnatron enthielt, und gleich etwas Lackmustinctur zugesetzt. Nachdem das wohlverschlossene Glas eine Stunde lang warm gestanden hatte, wurde es geöffnet, und es zeigte sich jeder Geruch nach Essigäther verschwunden, dagegen bemerkte man einen sehr starken Geruch nach Birnäther. Reiner Birnäther dagegen gehalten zeigte denselben Geruch. Wurde die Flüssigkeit von dem Essigäther in einer Schale erwärmt, so erregten ihre Dämpfe starkes Husten, wie das die Amylverbindungen thun. Die blaue Flüssigkeit wurde nun mit Normalkleesäure violett gemacht, und dazu 6,8 CC. verbraucht. Es wä-

ren also $54 - 6,8 = 47,2$ CC. Normalnatron gesättigt worden. Diese berechnen sich zu $4,1536$ Grm. Essigäther $= 94,4$ Proc.

Die Flüssigkeit wurde noch einmal mit Normalkleesäure roth gemacht, und mit Normalnatron wieder blau. Es waren nun 47 CC. gesättigt, welche sich zu 94 Proc. Essigäther berechnen.

Da der Aether beim Sättigen mit Alkali und beim freien Verdampfen auf der Hand die eigenthümlich Husten erregenden Eigenschaften der Amylverbindungen zeigte, so unterwarf ich ihn einer fractionirten Destillation.

Vom ersten Destillat wurden $2,697$ Grm. mit 30 CC. Normalnatron behandelt, und 1 CC. Normalkleesäure dagegen gebraucht. Es sind also 29 CC. Normalnatron gesättigt worden. Diese repräsentiren $29 \times 0,088 = 2,552$ Grm. $= 94,62$ Proc.

Die gleiche Menge Aether sättigten ein andermal $28,8$ CC. Normalnatron $= 94$ Proc. Aether.

Die Titrirung des Essigäthers ist keine von den schärfsten alkalimetrischen Operationen, wegen der Gegenwart des essigsauren Alkalis. Kommt nämlich Kleesäure zu dieser Lösung, so wird nach der Sättigung des freien Alkalis das essigsaure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure bewirkt die Reaction. Da deren Menge überhaupt gering ist und dieselbe auch nicht stark auf Lackmus wirkt, so erscheint der Farbenwechsel etwas verdunkelt. Sobald die blaue Flüssigkeit einmal violett geworden ist, bleibt sie selbst bei Zusatz von mehreren Tropfen so, und man muss dann mit Natron rückwärts auf Blau gehen. Dass in den oben angeführten Versuchen ein für absolut gehaltener Essigäther sich nur zu $94,62$ Proc. herausstellte, kann ich nicht vollständig erklären, da es keine andere Analyse des Essigäthers zur Controle giebt. Ein Grund liegt darin, dass der mit so vieler Sorgfalt bereitete Essigäther dennoch nicht ganz rein war.

Der frische Aether verlor an ein gleiches Volum Wasser 8 Proc., das erste Rectificat 9 Proc.; das zweite (specif. Gew. $0,899$) 7 Proc.; das dritte (spec. Gew. $0,901$) 5 Proc.; das vierte (spec. Gew. $0,903$) 7 Proc., und das Phlegma gar nur 4 Proc. Es hatte sich demnach ein ölartiger Körper von geringerer Löslichkeit und Flüchtigkeit im Phlegma angehäuft, und derselbe gab sich durch den Geruch des mit Wasser gewaschenen Phlegmas als Birnöl (essigsaures Amyloxyd) zu erkennen. Auf der Hand ausgebreitet, roch er anfänglich nach Essigäther, nach dessen Verdunsten aber deutlich nach Birnöl, und erregte bei jedem, der diesen Geruch ein-saugte, heftiges Husten, was reiner Essigäther nicht thut. Es war demnach ein Stoff gefunden worden, welcher die von mehreren beobachtete geringe Löslichkeit des Aethers in Wasser erklärte. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass dieser Körper die der Analyse fehlenden $5\frac{1}{2}$ Proc. ausgemacht habe.

Verschiedene Arten der Methoden.

In der eben beendigten Abtheilung Alkalimetrie wird man Gelegenheit gehabt haben, zu bemerken, dass die Analysen nicht alle nach demselben Princip ausgeführt werden. Es sei deshalb gestattet, hier die allgemeinen Gesichtspunkte genauer hervorzuheben.

Wir haben in der Maassanalyse zwei wesentlich verschiedene Methoden; nämlich die directe Bestimmung und die Restmethode.

Die directe Bestimmung ermittelt die Menge des zu suchenden Körpers durch eine Wirkung auf ihn selbst. Die sichtbare Erscheinung tritt ein, wenn diese Wirkung vollendet ist. So z. B. tritt die rothe Farbe des Chamäleons ein, wenn das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist; es tritt die blaue Farbe des Lackmus ein, wenn das Alkali die Säure gesättigt hat. Diese Methode ist der Theorie nach die sicherste, allein sie ist nur in den wenigsten Fällen anwendbar. Wenn der zu untersuchende Körper selbst keine leicht wahrnehmbare Erscheinung darbietet, so bringt man einen gewissen Effect mit einer bestimmten, aber überschüssigen Menge eines andern Körpers hervor, der eine wahrnehmbare Erscheinung darbietet, und bestimmt nun den Ueberschuss, d. h. den Rest dieses Körpers. Diese Methode ist von der ausgedehntesten Anwendung. Man hat sein Augenmerk dahin zu richten, dass der Ueberschuss nicht zu gross sei, besonders bei kleinen Mengen des zu findenden Körpers. Ein Beispiel wird dies am deutlichsten machen. Wenn Braunstein durch Kleesäure oder Eisen reducirt wird, so ist das Ende dieser Operation nicht zu erkennen, denn der Braunstein erscheint nur als schwarzes Pulver inmitten eines rothen oder gelben Pulvers. Je weniger Braunstein noch unzersetzt ist, desto schwerer ist es, am Boden des Glases den schwarzen Körper im rothen zu erkennen. Man kann also diese Operation nicht in der Art vollenden, dass man die Quantität Kleesäure abliest, welche zur Reduction des Braunsteins verwendet worden ist. Setzt man aber einen Ueberschuss von Kleesäure hinzu, welcher im Ganzen gemessen ist, so findet die Reduction des Braunsteins jedenfalls ganz statt, und man kann nach Filtration der Flüssigkeit die Menge der Kleesäure durch übermangansaures Kali bestimmen, welche zur Reduction des Braunsteins nicht verwendet worden ist. Indem man diese von der ganzen zugesetzten Menge abzieht, erfährt man die wirklich zersetzte Menge der Kleesäure, welche das eigentliche Maass des Braunsteins ist. Man hat also den Rest der Kleesäure gemessen und den verbrauchten Theil berechnet.

Die Restmethode hat einen wesentlichen Vorzug vor der directen Methode, dass sie gestattet, eine grosse Menge von Analysen mit derselben Erscheinung zu beendigen. Wenn man Sauerstoff abgebende Körper, wie Hyperoxyde, oder Wasserstoff anziehende, wie Chlor, Brom, mit Zinnchlorür behandelt, so wird letzteres oxydirt. Den nicht oxydirten Theil bestimmt man durch doppelt chromsaures Kali mittelst der

Jodstärkereaction. Es bleibt sich nun vollkommen gleich, welcher Körper einen Theil des Zinnchlorürs oxydirt habe; dasjenige, was durch das Chromsalz bestimmt wird, ist immer derselbe Körper, nämlich ein Rest von Zinnchlorür. Das Nähere in den betreffenden Capiteln.

Ich habe die Alkalimetrie dadurch schärfer gemacht, dass ich sie von der directen Methode auf die Restmethode übergeführt habe. Wollte man die Menge der Säure bestimmen, welche ein kohlensaures Alkali gerade sättigt, so kommt man im letzten Augenblicke durch die Wirkung der frei werdenden Kohlensäure, welche auf Lackmus wirkt, in die Lage getäuscht zu werden, weil die Wirkung der Kohlensäure, welche nicht gemessen werden sollte, der Wirkung der Probesäure, welche gemessen werden musste, sich hinzufügte. Gab man aber Probesäure im Ueberschuss hinzu, so konnte man die Kohlensäure ganz entfernen und nun den Rest der Probesäure mit titrirtem Alkali zurückmessen.

Es ist ganz unmöglich, ein in Wasser unlösliches kohlensaures Erd- oder Metallsalz in nur so viel Säure zu lösen, dass die Flüssigkeit neutral ist. Entweder bleibt ungelöstes Salz, oder die Flüssigkeit ist entschieden sauer. Es ist deshalb auch gelungen, durch Ueberschuss von Säure die kohlen sauren Erdsalze in die Alkalimetrie hineinzuziehen, wenn man den Rest der freien Säure zurückmass.

Die schönsten maassanalytischen Arbeiten werden durch eine Erscheinung geschlossen, welche in der Flüssigkeit selbst eintritt. Man hat deshalb nach jedem Zusatz der Probeflüssigkeit nur zu beobachten, aber keine besondere Handlung auszuführen. Unter diesen Reactionen steht entschieden die Entstehung der blauen Jodstärke oben an. Die Farbe ist sehr intensiv, fast undurchsichtig, und wird durch einen Tropfen einer selbst sehr verdünnten Probeflüssigkeit erzeugt. Man muss so viel als möglich suchen, alle Bestimmungen, wo es zulässig ist, auf diese Reaction zurückzuführen. Zunächst dieser kommt die Chamäleonreaction. Eine fast farblose Flüssigkeit erscheint plötzlich rosenroth gefärbt. Diese Farbe ist so charakteristisch, dass sie selbst Beimengung von schwachem Grün und Trübung verträgt.

Dem Range nach folgt hier die Bildung eines Niederschlags am Ende der Operation, wie bei der Blausäurebestimmung von Liebig. Die bis dahin klare Flüssigkeit erscheint plötzlich milchig getrübt.

Von geringerem Werthe ist das Aufhören der Bildung eines Niederschlags, in den sogenannten Fällungsanalysen. Nur wenige Körper eignen sich mit Erfolg zu dieser Methode, wenn nämlich der Niederschlag sich sehr leicht absetzt oder zusammenballt, so dass die über ihm stehende Flüssigkeit geklärt erscheint. Besonders wird diese Erscheinung bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt gebraucht.

Nur sehr wenige Niederschläge haben die Eigenschaft sich schnell abzusetzen, so dass man die schärfsten gewichtsanalytischen Operationen, wie Fällung der Schwefelsäure durch Baryt, des Kalkes durch Klee-säure, der Bittererde durch phosphorsaures Ammoniak gar nicht in der Maassanalyse anwenden kann.

Die schlechtesten Enderscheinungen sind solche, die nicht in der Flüssigkeit selbst wahrgenommen werden, sondern durch eine Reaction auf getränktem Papier oder einem Porcellanteller hervorgerufen werden müssen. Man nennt sie Betupfungsanalysen. Einige Chemiker haben eine besondere Vorliebe für diese Art von Arbeiten und erfinden keine andere, wenn sie auch noch so nahe lägen. Der Fehler dieser Operationen besteht darin, dass man zwischen jedem Zusatz von Probeflüssigkeit eine Handlung begehen muss, nämlich die veränderte Flüssigkeit mit einem anderen Körper zusammen zu bringen. Man sieht sich häufig unbewusst jenseits der Grenze der Operation, so dass die erste Analyse ganz verloren geht und nur dazu dient, bei einer Wiederholung an einer bestimmten Grenze mehr Sorgfalt anzuempfehlen. Ein Beispiel wird dies deutlich machen. Wenn ein farbloses Eisenoxydulsalz durch saures chromsaures Kali zersetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit durch das gebildete grüne Chromoxydulsalz und gelbe Eisenoxydsalz grünlich, mit einem Stich ins Gelbe. Je weniger noch Eisenoxydul vorhanden ist, desto geringer ist die fernere Farbenveränderung bei Zusatz neuen Chromsalzes. Man kann den Punkt vollkommen überschreiten, ohne es der Flüssigkeit anzusehen. Man muss also zwischen den einzelnen Zusätzen auf einem Teller prüfen, ob die Flüssigkeit noch mit Gmelin's rothem Salz die Reaction auf Eisenoxydul giebt. Abgesehen davon, dass zu jeder Probe eine kleine Menge Substanz der ganzen Probe entzogen wird, so ist das häufige Betupfen eine recht langweilige Arbeit, welche viele Geduld erfordert. Arbeitet man mit einer Gay-Lussac'schen Giessbürette, so muss man mit der linken Hand schütteln und betupfen, und in der rechten die Bürette stille halten. Mit einer Ausflussbürette geht es schon an, und Uebung thut hierbei sehr viel. Man wird also, wo es mehrere Methoden giebt, wie bei der Eisenanalyse, die Betupfungsanalyse für die weniger gute erklären müssen. Lässt sich aber keine andere Reaction finden, so muss es dabei verbleiben, und man suche sich die nöthige Uebung zu verschaffen.

Mehrere sehr wichtige Analysen, wie die Bestimmung der Phosphorsäure mit essigsaurem Eisenoxyd, des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd werden in dieser Art vollendet. Bei der Phosphorsäurebestimmung durch Fällung mit Eisenoxydsalz findet man durch Betupfen auf eine Lösung von Blutlaugensalz den Punkt, wo schon Eisenoxyd sich in der Lösung befindet. Es ist dies ungleich günstiger als bei der eben erwähnten Eisenbestimmung durch saures chromsaures Kali, wo die sichtbare Erscheinung aufhörte. Zweckmässig ist es bei Betupfungsanalysen, die zu prüfende Flüssigkeit durch die 300 CC.-Flasche in drei Theile zu theilen, um nicht bei einem Verunglücken des ersten Versuchs ganz von vorn anfangen zu müssen, oder wenigstens eine kleine Menge der Flüssigkeit zur Seite zu stellen, die man dann zusetzt, wenn die Grenze bereits überschritten ist, wodurch die Analyse noch gerettet wird.