

2. R. Blochmann: Ueber die Concentration der Reagentien.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Concentration der Reagentien, welche zum Gebrauche in den Laboratorien dienen, wird im Allgemeinen kein besonderer Werth gelegt. Auch nur wenige von den analytischen Lehrbüchern enthalten über die Stärke, in welcher die Reagentien herzustellen sind, bestimmte Angaben, die keineswegs immer dieselben sind.

Man wird finden, dass die Einen, sich dem Decimalsystem anschliessend, vorzugsweise Lösungen wie 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, 1 : 30 empfehlen, dass Andere vielfach Lösungen wie 1 : 6, 1 : 12, 1 : 24 vorziehen, dass endlich auch Verhältnisse wie 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 8, 1 : 14 u. s. w. gewählt worden sind. Für die Säuren und Alkalien liegen in der Regel Angaben des spec. Gewichtes vor. So führt z. B. H. Rose in der ersten Ausgabe seines »ausführlichen Handbuches der analytischen Chemie« (1851) an, dass man gewöhnlich Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2, Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10—1.20, Ammoniak vom spec. Gewicht 0.96 anwendet und diese Angaben kehren in der späteren Literatur überall wieder. In den weit verbreiteten »Anleitungen zur chemischen Analyse« von C. R. Fresenius wird der Bereitung, Prüfung und Anwendung der Reagentien eingehende Berücksichtigung zu Theil, welche auch in bestimmten Vorschriften für die Concentration der gebräuchlichsten Reagentien zum Ausdruck kommt. Berechnet man aus diesen Vorschriften die Gewichtsprocente, in denen die Verbindungen in den Lösungen enthalten sind oder die Volumina, welche äquivalenten Mengen der Lösungen entsprechen, so ergibt sich in beiden Fällen eine verschiedene Stärke der Reagentien, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist:

	Vorschrift zur Bereitung	Die Lösung enthält Gew.-Procente	Anzahl der Cubikcenti- meter, welche äquivalenten Mengen ent- sprechen
Salzsäure	spec. Gew. 1.11—1.12	Mittel 22.5	10.0
Salpetersäure	spec. Gew. 1.2	32.3	11.2
Essigsäure	spec. Gew. 1.038	28.0	14.2
Schwefelsäure	1 : 5 ¹⁾	15.3	19.9
Ammoniak	spec. Gew. 0.96	9.8	12.5
Ammoniumchlorid	1 : 8	11.1	32.0
Natriumhydroxyd	spec. Gew. 1.13—1.15	Mittel 12.4	19.4
Natriumacetat (kryst.)	1 : 10	9.1	100.0

¹⁾ 1 Theil engl. Schwefelsäure (92 pCt.) und 5 Theile Wasser.

Zur Neutralisation von 10 ccm Salzsäure sind somit 12.5 ccm Ammoniak oder aber 19.4 ccm Natronlauge erforderlich; handelt es sich darum, freie Salzsäure durch Essigsäure zu ersetzen, so ist die 10fache Menge an Natriumacetat nothwendig, u. s. w.

In gleicher Weise ergeben sich für die Stärke der übrigen oben nicht aufgeführten Reagentien Unterschiede, welche keinen bestimmten Zusammenhang untereinander erkennen lassen. Um ein Urtheil über die Stärke eines Reagens zu erhalten, ist es daher erforderlich, jedesmal auf die specielle Vorschrift zur Bereitung desselben zurück zu gehen.

Der Gedanke, die Concentration der Reagentien den stöchiometrischen Verhältnissen anzupassen, liegt ungemein nahe. Es fragt sich nur, wie weit dies die Löslichkeitsverhältnisse gestatten und besondere Zwecke nicht ausschliessen.

Die concentrirten Säuren, welche bei der Analyse zur Auflösung in Wasser unlöslicher Körper, oder, wie die Schwefelsäure, zur Vorprüfung dienen, sind entweder wasserfrei (concentrirte Schwefelsäure) oder gesättigt (concentrirte Salzsäure). Als concentrirte Salpetersäure genügt für die analytischen Operationen ein Gemisch gleicher Gewichtstheile wasserfreier Säure und Wasser.

Nur wenige Reagentien lösen sich in Wasser nicht in den Verhältnissen, welche Zweifachnormal-, Normal- oder Halbnormallösungen entsprechen. Dieser Reagentien bedient man sich seit altersher in gesättigten Lösungen unter der Bezeichnung — *wasser* (z. B. Kalkwasser, Gipswasser) ¹⁾.

In der Stärke von Zweifachnormallösungen lassen sich die Säuren, die Alkalien und die allgemeinen Reagentien: Schwefelammonium, Chlorammonium, Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumacetat herstellen. Halbnormallösungen sind durch die Löslichkeitsverhältnisse für Quecksilberchlorid und Baryumnitrat geboten und dürften sich bei allgemeinem Gebrauche im Laboratorium aus Sparsamkeitsrücksichten für die Salze der Edelmetalle empfehlen. Bereitet man die übrigen Reagentien als Normallösungen, so stehen die Volumina äquivalenter Mengen dieser Reagentien in einfachen Verhältnissen.

Eine besondere Stellung nehmen die oxydirend und reducierend wirkenden Körper ein; für diese wird man auch hier zweckmässig die Stärke so wählen, dass 1 L der Lösung ($\frac{O}{2} =$) 8 g Sauerstoff abzugeben oder aufzunehmen vermag.

Nach den angeführten Gesichtspunkten ergeben sich für die gebräuchlichsten Reagentien unter Berücksichtigung der specifischen Gewichte der Lösungen folgende Concentrationsverhältnisse nach Gewichts-Procenten.

¹⁾ Nur »Königswasser« macht hiervon eine Ausnahme.

1. Concentrirte Säuren.

	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	1 L enthält
Conc. Salzsäure	1.160	31.8	369 g = ca. 10 HCl
Conc. Salpetersäure	1.305	48.1	628 g = ca. 10 HNO ₃
Conc. Schwefelsäure	1.840	96.0	1767 g = ca. 36 $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$

2. Normallösungen.

a) $\frac{2}{1}$ Normal.		b) $\frac{1}{1}$ Normal.	
	Gew.-Proc.		Gew.-Proc.
Salzsäure	7.1	Baryumchlorid, kryst.	11.2
Salpetersäure	11.8	Calciumchlorid, kryst.	10.5
Schwefelsäure	9.2	Eisenchlorid	5.2
Essigsäure	11.8	Kaliumsulfat	8.1
Oxalsäure	12.3	Magnesiumsulfat, kryst.	11.6
Weinsäure	14.1	Kupfersulfat, kryst.	11.6
		Binatriumphosphat, kryst.	11.4
Kaliumhydroxyd	10.3	Bleiacetat, kryst.	16.9
Natriumhydroxyd	7.4	Kaliumchromat	9.0
Ammoniak	3.5	Ferrocyankalium, kryst.	10.0
		c) $\frac{1}{2}$ Normal.	
Schwefelammonium	6.8	Platinchlorid	8.0
Chlorammonium	10.4	Silbernitrat	8.0
Ammoniumcarbonat	9.4	Quecksilberchlorid	6.4
Natriumcarbonat, entw.	9.6	Baryumnitrat	6.2
Natriumacetat, kryst.	25.2		

3. Oxydirend und reducierend wirkende Reagentien.

(1 L = $\pm \frac{O}{2}$ = 8 g Sauerstoff.)

	Gew.-Proc.	1 L enthält
Kaliumbichromat	4.7	$\frac{1}{6}$ K ₂ Cr ₂ O ₇ = 49.0 g
Natriumhypochlorit	3.7	$\frac{1}{2}$ NaClO = 37.2 g
Kaliumnitrit	4.2	$\frac{1}{2}$ KNO ₂ = 42.5 g
Zinnchlorür, kryst.	10.5	$\frac{1}{2}$ SnCl ₂ , 2 aq. = 112.5 g

4. Gesättigte Lösungen. (—wasser.)

	Gewichts-Procente bei 15° C.	Einem Liter Normalflüssigkeit entsprechen:
Schwefelwasserstoffwasser .	0.48 H ₂ S	3.5 L
Barytwasser	5.95 Ba(OH) ₂ , 8 aq.	2.6 »
Kalkwasser	0.13 CaO	21.5 »
Gipswasser	0.26 CaSO ₄ , 2 aq.	33.0 »
Bromwasser	3.23 Br	2.5 » ($\frac{9}{4}$)

Die vorstehende Zusammenstellung ist nicht erschöpfend, anderweitige Reagentien wird man jedoch leicht in die eine oder die andere Gruppe einreihen können.

Die Bereitung der Reagentien ist ebenso einfach, wie nach jedem anderen Gewichtsverhältniss, da es sich nicht darum handelt, Normallösungen im Sinne der Maassanalyse herzustellen, sondern nur von *annähernd* gleichem Gehalte. Sehr einfach gestaltet sich die Bereitung, wenn man, soweit dies angeht, gesättigte Lösungen vorrätzig hält und die entsprechende Anzahl Kubikcentimeter derselben auf 1 Liter verdünnt.

Abgesehen von den concentrirten Säuren und den mit —wasser« bezeichneten Reagentien, deren Concentration besonders zu beachten ist, bleiben ausser den oxydirend und reducirend wirkenden Reagentien, deren Wirkungswerth einander entspricht, nur Normallösungen übrig. Diese letzteren lassen sich, wenn man dem Gedächtniss zur Hülfe kommen will, durch passende Wahl verschieden grosser Flaschen für $\frac{2}{1}$, $\frac{1}{1}$ und $\frac{1}{2}$ normal, oder auf andere Art leicht äusserlich unterscheiden.

Die Wahl der Concentration der Reagentien nach stöchiometrischen Verhältnissen hat zur Folge, dass gleiche Raumtheile der verschiedenen Normallösungen einander entsprechen oder in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass der Anfänger in der qualitativen Analyse geneigt ist, den Ueberschuss der Reagentien zu reichlich zu bemessen. Handelt es sich für ihn z. B. um die Neutralisation eines bestimmten Volums einer Säure, so kann er das hierzu erforderliche Volum Alkali, wenn ihm Normal-Reagentien zu Gebote stehen, voraussehen und schätzen u. s. w.

Die Kenntniss der Concentration der Reagentien ermöglicht es, ein ungefähres Urtheil über die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandtheile in der zu untersuchenden Lösung vorhanden sind, auch

bei der qualitativen Analyse zu gewinnen. Für die sichere und zweckmässige Ausführung quantitativer Analysen ist es für mich eine Bedingung, die Stärke der Reagentien zu kennen. Die frühe Gewöhnung, die stöchiometrischen Verhältnisse nirgends ausser Acht zu lassen, wird überall von Nutzen sein.

Königsberg i./Pr. Ende December 1889.

3. Harry F. Keller: Ueber symmetrisches Tetrabromdiacetyl.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den Producten der Spaltung von Chloranilsäure mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure haben Levy und Jedlicka¹⁾ einen Körper aufgefunden, den sie nach seiner Zusammensetzung, seinem Verhalten und seiner Bildungsweise als symmetrisches Tetrachlordiacetyl ansprechen zu müssen glaubten. Vor Kurzem hat Levy²⁾ in Gemeinschaft mit Witte die Richtigkeit dieser Auffassung in einer eingehenden Arbeit ziemlich sicher bewiesen. Dabei ist aber zu bemerken, dass dieser Körper ein von den bekannten (nicht halogenhaltigen) Orthodiketonen in vielen Punkten abweichendes Verhalten zeigt, und es schien mir daher von Interesse, zu untersuchen, ob dieses auch für die durch directe Substitution aus dem Diacetyl entstehenden Derivate der Fall ist.

Als ich zu diesem Zwecke zunächst das von Fittig³⁾ und mir beschriebene Dibromdiacetyl bereiten wollte, beobachtete ich (einer früher geäusserten Meinung entgegen), dass die Einwirkung des Broms nicht bei dem Ersatz von nur zwei Atomen Wasserstoff einhält, sondern stetig, wenn auch langsam, fortschreitet. Durch andauerndes Erwärmen des in Schwefelkohlenstoff gelösten Diketons mit überschüssigem Brom wurde die vierfach gebromte Verbindung in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels etc. blieb sie als Krystallmasse zurück und wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. So

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 93.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 83.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 182.