

grössere Krystalle unseres künstlichen Periklas ergaben, im Wasser bei 21° bestimmt, ein specifisches Gewicht von 3.53. Die in der zweiten Decimale schwankenden Ergebnisse der specifischen Gewichtsbestimmungen finden ihre Erklärung wohl theilweise durch die in den Krystallen enthaltenen Einschlüsse.

Die Krystalle zeigen eine vorzügliche Spaltbarkeit nach den Hexaëderflächen; ihre Härte liegt zwischen Feldspath und Quarz, jedoch näher dem letzteren Mineral. Wie die Prüfung an Dünnschliffen in polarisirtem Lichte ergibt, sind die Krystalle durchaus isotrop. Es kamen Schriffe nach den Octaëder- wie nach den Hexaëderflächen zur Untersuchung. Dieselben zeigten unter dem Mikroskope zahlreiche Glaseinschlüsse von runder, elliptischer und schlauchförmiger Gestalt mit grossen feststehenden Bläschen, sowie grössere, scharf begrenzte Theile und Aggregate doppelbrechender fremder Einschlüsse.

Die von Herrn Apotheker Heydecke ausgeführte Analyse des künstlichen Periklas, gelbgraue Krystalle, welche sich in Bezug auf ihre Löslichkeit in Säuren wie die natürlichen verhielten, führte zu folgenden Resultaten:

I. 0.202 g Substanz gaben nach Abzug der in Salzsäure unlöslichen Einschlüsse:

MgO	98.21 pCt.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.57 »

In Salzsäure unlösliche mechanische Einschlüsse = 0.011 g.

II. 0.422 g der einer anderen Stelle des Ofens entnommenen Krystalle gaben nach Abzug der in Salzsäure unlöslichen Einschlüsse (0.012 g):

MgO	97.94 pCt.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70 »

Braunschweig, im Mai 1891. Technische Hochschule.

### 243. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Bestimmung kleiner Mengen von Alkali und die Erkennung der Neutralität des Wassers.

[Mittheilung aus der Physikal. techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. April von F. Mylius.)

Die sichere Beurtheilung von Glasgefässen in Bezug auf ihre Haltbarkeit wässrigen Flüssigkeiten gegenüber war bis jetzt mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, da man hier allein auf die Bestimmung der Gewichtsabnahme angewiesen war, welche die Gefässe beim Erwärmen mit jenen Flüssigkeiten erleiden. Wir haben versucht,

die Haltbarkeit der Gläser durch directe Bestimmung derjenigen Menge von Alkali zu messen, welche bei der Berührung mit Wasser aus ihnen in Lösung übergeführt wird. Unsere früher <sup>1)</sup> in dieser Richtung unternommenen Versuche waren noch mit mancherlei Mängeln behaftet; es war klar, dass zur Gewinnung schärferer Resultate die bisherige gewichtsanalytische Methode durch ein maassanalytisches Verfahren ersetzt werden musste. Die für diesen Zweck erforderliche Steigerung der Empfindlichkeit der alkalimetrischen Methoden haben wir durch die Anwendung eines besonderen Indicators erreicht, des Jodeosins, welches der Eine von uns <sup>2)</sup> schon früher zu einer qualitativen und vergleichenden Prüfung von Glasoberflächen vorgeschlagen hat. Da eine alkalimetrische Methode von hoher Empfindlichkeit auch zu einer Reihe anderer Zwecke von Werth sein kann, z. B. zur Beurtheilung des Grades der Reinheit von Wasser, das in Glasgefäßen aufbewahrt war, so wollen wir im Folgenden über unsere in der angedeuteten Richtung unternommenen Versuche berichten, indem wir uns vorbehalten, auf die besonderen, zur Prüfung von Gläsern ausgeführten Versuche in einer Mittheilung in der Zeitschrift für Instrumentenkunde demnächst zurückzukommen.

#### Die Indicatoren.

Jeder der in der Massanalyse als Indicatoren benutzten Farbstoffe hat einen besonderen Werth und entspricht einem bestimmten Zwecke. Die Empfindlichkeit der Indicatoren ist aber in jedem Falle eine begrenzte, da bei der Titration mit sehr verdünnten Lösungen der Farbumschlag sich nur allmählich vollzieht. Der Grund dafür liegt namentlich in der hydrolytischen Spaltung, welcher die Salze der Farbstoffsäuren in verdünnter Lösung ausgesetzt sind. Dieselbe bewirkt, dass an dem »neutralen« Punkte neben der Farbe des Salzes die Farbe der freien Farbstoffsäure erscheint, wenn diese gefärbt ist, oder wenn letztere farblos ist, die Farbe des Salzes zurücktritt; in keinem Falle kann ein scharfer Farbumschlag erfolgen. Zur Titration in verdünnter Lösung werden sich solche Indicatoren also am besten eignen, welche, ähnlich den starken Säuren, möglichst beständige Alkalisalze liefern. Die Titration mit ihnen wird zudem durch anwesende Kohlensäure nur wenig beeinflusst werden, da sie als starke Säuren Kohlensäure aus Carbonaten leicht in Freiheit setzen.

Von den in neuerer Zeit angewandten künstlichen Farbstoffen scheinen diese Eigenschaften den Eosinen in hohem Grade eigen zu sein, deren salzbildende Kraft zum Theil wohl auf ihrem hohen Gehalt an Halogen beruht. Ihre Muttersubstanz, das Fluoresceïn, wurde

<sup>1)</sup> F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte XXII, 1092.

<sup>2)</sup> F. Mylius, diese Berichte XXII, 310.

bald nach seiner Entdeckung von F. Krüger<sup>1)</sup>, das gewöhnliche Eosin von O. Meister<sup>2)</sup> in die maassanalytische Praxis eingeführt. Unsere Versuche haben ergeben, dass ganz besonders sich das Jodeosin oder Erythrosin zur Bestimmung kleiner Mengen von Alkalien eignet, jedoch unter besonderen Bedingungen, welche ein genaueres Eingehen auf die Eigenschaften dieses Farbstoffes nöthig machen. Wenn im Folgenden ausschliesslich vom Jodeosin die Rede ist, so wird stillschweigend vorausgesetzt, dass man an seiner Stelle auch andere Farbstoffe von ähnlichem Charakter verwenden kann.

Das Jodeosin oder Erythrosin von der Zusammensetzung  $C_{20}H_8J_4O_5$  ist Handelsproduct und wird namentlich in der Baumwollen- und Papierindustrie verwendet.

Das aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik bezogene Präparat stellt ein ziegelrothes Pulver dar, welches sich in verdünnter Alkalilösung ohne merkliche Fluorescenz mit rosenrother Farbe löst und aus der Lösung durch Uebersättigen mit Säure wieder vollständig gefällt wird. Das käufliche Präparat enthält als Verunreinigung kleine Mengen in Aether und in verdünnter Pyridinlösung fast unlöslicher Stoffe, deren Alkalilösung einen blauvioletten Farbenton zeigt. Zur Reinigung wurde das Präparat in wässrigem Aether gelöst und aus der filtrirten Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt; aus der alkalischen Lösung fällte man mit Hülfe stärkerer Natronlauge das ziegelrothe Natronsalz. Dasselbe wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Spiritus aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung erhält man es in wohl ausgebildeten, fast rechtwinkligen Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Die wässrige Lösung des Salzes ergab bei dem Fälln mit Salzsäure und nach gründlichem Auswaschen des erhaltenen Niederschlages ein Präparat von genügender Reinheit. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden		
$C_{20}$	240	28.71	28.81	—	pCt.
$H_8$	8	0.97	1.20	—	»
$J_4$	508	60.76	—	59.85	»
$O_5$	80	9.46	—	—	
	<hr/>				
	836	100.00			

Das reine Jodeosin ist wesentlich heller gefärbt als das käufliche Product; es ist fast unlöslich in absolutem Aether, Benzol, Petroleumäther, Chloroform, leichter löslich in Aceton, in Alkohol und in wässrigem Aether. In wässrigem Alkali löst sich der gereinigte Farbstoff, wie zu erwarten war, mit einem gelblicheren Farbenton, als der rohe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1572.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1743.

Uebersättigte Lösungen kann man durch Ausschütteln von frisch gefälltem amorphem Farbstoff mit Aether erhalten. Bei dem Stehen der Lösung lagert sich der überschüssige Farbstoff in kleinen orangegelben Krystallen von rhombischen Umrissen ab.

Das Jodeosin hat bis jetzt, wie es scheint, keine Anwendung in der Alkalimetrie gefunden; wenn seine Benutzung in der gebräuchlichen Weise erfolgt, verhält es sich freilich auch wie ein schlechter Indicator. Fügt man zu einer Alkalilösung eine Spur Jodeosin und neutralisirt mit Normalsalzsäure, so erfolgt der Farbenübergang von Rosa in Orangegelb mit unerwünschter Langsamkeit, und es ist ein entschiedener Ueberschuss von Säure nothwendig, um die Reaction zu vollenden. Die Anwendung des Farbstoffes als Indicator wird erst möglich, wenn man die Titration in einem Schüttelgefässe bei Gegenwart von Aether vornimmt. Man kann dann den neutralen Punkt sehr scharf erkennen, da der geringste Ueberschuss von Säure beim Schütteln die anwesende kleine Menge Eosin aus der wässrigen in die ätherische Schicht übergehen lässt. Die erstere erscheint dann (fast) farblos.

#### Titration mit Tausendstel-Normallösungen.

Bei der Bestimmung grösserer Mengen von Alkali, welche man mit Normal- oder Zehntel-Normallösungen ausführt, liegt kein Grund vor, sich des genannten Verfahrens zu bedienen; die Anwendung der gebräuchlichen Indicatoren in wässriger Lösung ist wesentlich bequemer. Man kann auf dem gewöhnlichen Wege, wie bekannt, Titrations mit Hundertstel-Normallösungen noch mit einiger Sicherheit ausführen. Hier ist aber auch die Grenze erreicht. Mit Hülfe von Jodeosin und Aether gelingt aber auch die Titration mit Tausendstel-Normallösungen noch mit grosser Schärfe. Zur Herstellung von Tausendstelnormallösungen muss man reines, oder wenigstens neutralisirtes Wasser verwenden, weil anderenfalls die aus den gläsernen Aufbewahrungsgefässen des Wassers stammenden alkalischen Verunreinigungen schon wesentlich stören. In Gefässen aus gutem Glase sind Tausendstelnormallösungen einige Zeit haltbar. Die Titration führt man zweckmässig in einem Stöpselfläschchen aus, indem man 50—100 ccm der zu untersuchenden wässrigen Flüssigkeit entsprechend mit 10—20 ccm einer ätherischen Jodeosinlösung schüttelt, welche nicht mehr als 2 mg des Farbstoffs im Liter enthält. Eine solche Lösung, welche fast farblos erscheint, kann leicht durch Verdünnen der weiter unten zu erwähnenden ätherischen Eosinlösung erhalten werden. Ist freies Alkali vorhanden, so erscheint nach dem Schütteln die untere Schicht rosa gefärbt, während sie nach der Neutralisation durch Säure wieder farblos wird. Man vollendet die Titration am besten durch abermaliges Hinzufügen von so viel Alkalilösung, dass eben eine deutliche Rosafärbung eintritt; der kleine Ueberschuss von etwa 0.2 ccm, welcher

dies bewirkt hat, ist dann von der im Ganzen gebrauchten Menge Alkalilösung in Abzug zu bringen.

Der Einfluss der Kohlensäure auf die Titration mit Tausendstelnormallösungen nach dem eben beschriebenen Verfahren ist unwesentlich; denn schon beim Titriren mit Zehntelnormallösungen unter Anwendung einer ätherischen Jedeosinlösung als Indicator ist derselbe nur wenig störend, wie folgender Versuch zeigt: zur Neutralisation von 40.7 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure, welche bei der Prüfung mit Lakmus (die Kohlensäure wurde durch Erhitzen ausgetrieben) 40.7 ccm Zehntel-Normalsodalösung gebrauchten, gehörten bei Anwendung von ätherischer Eosinlösung 41.2 ccm der Sodalösung, um eine deutliche Rothfärbung zu bewirken. Der neutrale Punkt erscheint also in diesem Falle etwas verschoben, entsprechend etwa 1 pCt. des anwesenden Alkalis. Zehntel-Normalnatronlauge brauchte die gleiche Menge Zehntel-Normalsalzsäure, gleichgültig ob Lakmus oder ätherische Jedeosinlösung als Indicator angewendet wurde. Es besteht also im Verhalten gegen Kohlensäure ein offener Gegensatz zwischen Jedeosin und dem mit ihm seiner chemischen Natur nach verwandten Phenolphthaleïn.

Für die mannigfache Verwendbarkeit der Methode mögen einige Beispiele als Belege dienen:

Die im Brunnen- oder Quellwasser gelösten Carbonate lassen sich rasch und bequem ermitteln; die verbrauchte Säuremenge ist äquivalent der im Wasser enthaltenen »gebundenen« Kohlensäure. 5 ccm vom Wasser aus der Charlottenburger Leitung brauchten zur Neutralisation 15.2 ccm  $\frac{n}{1000}$  Schwefelsäure; dies würde einem Gehalt von 6.7 g »gebundener« Kohlensäure in 100 000 Theilen Wasser entsprechen. Es sei bemerkt, dass Titrationen von Trinkwasser schon ausgeführt worden sind unter Anwendung von Hundertstelnormallösungen und von Carmin als Indicator <sup>1)</sup>.

Auch die Löslichkeit des kohlen-sauren Kalkes in reinem Wasser, welche durch frühere Forscher <sup>2)</sup> mehrfach bestimmt worden ist, kann nach unserer Methode leicht ersichtlich gemacht werden. Fein gepulverter Marmor wurde zunächst gut gewaschen und alsdann mit »neutralem« (s. u.) Wasser, welches durch Auskochen in Platingefässen von Kohlensäure befreit war, längere Zeit in Berührung gelassen. 25 ccm der nach Verlauf von 7 Tagen erhaltenen Lösung gebrauchten bis zum Eintritt der Neutralität 15.5 ccm  $\frac{n}{1000}$  Schwefelsäure; ein Liter enthielt somit 31 mg Calciumcarbonat gelöst.

<sup>1)</sup> Möhr-Classen, Titrimethode, S. 131.

<sup>2)</sup> v. Hofmann: Jahresbericht 1865, 171; Weltzien: Ann. Chem. Pharm. 136, 165.

Mit Hülfe der Titration mit Tausendstelnormallösungen lässt sich auch die Zersetzung von neutralen Ammoniaksalzen beim Erhitzen ihrer Lösungen verfolgen. Eine zehntelnormale Lösung von kristallisiertem, käuflichem Ammoniumsulfat in »neutralem« Wasser, welche selbst sich neutral verhielt, wurde in dem weiterhin zu beschreibenden Destillationsapparate destillirt. Im Destillate waren erhebliche Mengen von Ammoniak vorhanden; es wurden dreimal nach einander je 200 ccm abdestillirt; 25 ccm des ersten Destillats brauchten zur Neutralisation 32.5 ccm  $\frac{n}{1000}$  Schwefelsäure, vom zweiten Destillat 34.5 ccm, vom dritten 37 ccm der Säure. Daraus ergibt sich, dass die übergelassene Ammoniakmenge wenig steigt, indem wohl die Steigerung der Concentration der Lösung im Destillationsgefäß und die Zunahme der freien Säure einander in Bezug auf die Zersetzung des Ammoniumsulfates entgegenwirken. Die in den abdestillirten 600 ccm enthaltene Menge von Ammoniak betrug 0.01416 g  $\text{NH}_3$ , d. h. 0.83 pCt. des überhaupt vorhandenen Ammoniaks.

Einen besonderen Nutzen verspricht die Eosinreaction zur Prüfung der Neutralität von Salzen.

Wenn man ein Salz für neutral erklärt, dessen Lösung beim Schütteln mit ätherischer Eosinlösung durch ein Minimum von Tausendstelnormalnatronlauge roth gefärbt wird, sind viele der im Handel als rein bezogenen Salze nicht neutral. So bedurften z. B. 5 g Chlornatrium von Kahlbaum bis zum Eintritt der Rothfärbung 1.1 ccm  $\frac{n}{1000}$  Natronlösung, entsprechend einem Gehalt von 0.0008 pCt. Salzsäure. Dasselbe Präparat erwies sich nach dem Glühen schwach alkalisch, denn 5 g desselben erforderten bis zum Eintritt des neutralen Punktes 1.4 ccm  $\frac{n}{1000}$  Schwefelsäure. In Bezug auf die Sulfate der Alkalien möchten wir unsere Beobachtungen gelegentlich noch weiter fortsetzen und bemerken hier nur, dass ein käufliches, anscheinend reines Präparat von Kaliumsulfat eine deutlich alkalische Reaction zeigte.

Die Erkennung der Neutralität von Salzen der Zinkgruppe machte bisher besondere Schwierigkeiten. Das Jodeosin erwies sich auch hier als der empfindlichste Indicator. Die Hydrate der Metalle der Zinkgruppe liefern, ähnlich den Alkalien und alkalischen Erden, mit Jodeosin rothviolette lösliche Salze. In den Lösungen der basischen Salze tritt Rothfärbung beim Schütteln mit ätherischer Eosinlösung ein; der geringste Ueberschuss freier Säure verhindert aber das Auftreten der Farbstoffsalze.

Zur Herstellung neutralen Zinksulfats wurde das käufliche, alkalisch reagirende Salz zweimal aus sorgfältig neutralisirter Lösung um-

krystallisirt. 5 g der Krystalle, in Wasser gelöst und mit ätherischer Eosinlösung geschüttelt, lieferten eine farblose Lösung; 2 ccm  $\frac{n}{1000}$  Alkali genügten aber, um eine deutliche Rosafärbung hervorzubringen. Wenngleich hier (vielleicht wegen eines geringen Eisengehaltes des Zinksulfates) die Neutralität der Lösung keine vollkommene schien, so geht doch aus dem Versuche hervor, dass man nach unserem Verfahren im krystallisirten Zinksulfat noch einen Gehalt von 0.002 pCt. an freiem Zinkoxyd oder freier Schwefelsäure erkennen kann. Man benutzt bei Zinksalzen zur Erkennung freier Säure gewöhnlich Methylorange als Indicator. Bei Anwendung dieses Farbstoffs konnte man einer Lösung von 5 g des Zinksulfats 100 ccm  $\frac{n}{1000}$  Schwefelsäure hinzufügen, ohne dass der Uebergang der gelben in die rothe Färbung vollendet war.

Auch Lösungen von Chlorzink können an der Hand der Eosinreaction in befriedigender Weise neutralisirt bez. auf ihren Gehalt an neutralem Salz geprüft werden. In einer neutral erscheinenden Lösung dieses Salzes wurde durch nicht allzu genaue Analyse das Verhältniss von Zn : Cl = 1 : 2.01 gefunden.

Während die Verhältnisse bei den Salzen des Magnesiums, Cadmiums, Mangans, Nickels und Kobalts wie bei dem Zink liegen, verhalten sich die Oxydsalze von Eisen, Aluminium und Chrom dem Eosin gegenüber wie freie Säuren. Blei und Silber liefern zwar schön violett gefärbte Salze mit Jodeosin, dieselben sind aber in Wasser unlöslich, wodurch die Anwendung des Eosins bei der Prüfung der Salze dieser Metalle erschwert wird.

Damit das Jodeosin nicht als »Universalindicator« erscheine, bleibt noch übrig hervorzuheben, dass es zur Bestimmung organischer Säuren nicht geeignet ist. Schon die Bestimmung der Oxalsäure mit Tausendstel-Normalalkali liefert keine ganz richtigen Werthe; bei den schwächeren Säuren, wie z. B. Essigsäure oder Ameisensäure, ist die Titration mit Eosin nicht mehr ausführbar, da hierbei ein scharfer Farbenumschlag nicht erreicht werden kann.

#### Colorimetrische Alkalibestimmung.

Die Titration mit Tausendstel-Normallösungen gestattet noch mit grosser Sicherheit in 100 ccm Wasser die Bestimmung von Alkalimengen, welche 0.1 mg  $\text{Na}_2\text{O}$  äquivalent sind. Für kleinere Mengen gestaltet man zweckmässig die obige Methode zu einer colorimetrischen um. Derartige Bestimmungen, welche in anderen Zweigen der analytischen Chemie vielfach benutzt werden, wenn es sich um die Bestimmung von »Spuren« handelt, waren in der Alkalimetrie bisher noch nicht im Gebrauche. Mit Hülfe von Jodeosin kann man auf

Grund folgender Thatsachen eine colorimetrische Methode zur Alkali-bestimmung gewinnen: schüttelt man eine wässrige, sehr verdünnte Alkalilösung mit einer ätherischen Eosinlösung, deren Eosingehalt dem Alkali gegenüber im Ueberschuss ist, so färbt sich die Alkalilösung unter Bildung von Eosinalkali je nach der Menge an vorhandenem Alkali mehr oder weniger stark rosa. Aus der Intensität der erhaltenen Färbung kann man also einen Rückschluss auf die Menge des in der Lösung enthaltenen Alkalis ziehen. Dazu ist aber nothwendig, dass man in ganz bestimmter Weise arbeitet. Man hat namentlich auf die Reinheit des anzuwendenden Wassers und Eosins, auf den Gehalt der ätherischen Lösung an Farbstoff und auf die mit einander in Berührung kommenden Volumina der beiderseitigen Lösungen zu achten. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass alle benutzten Gefässe aus sehr gutem Glase sein müssen, damit nicht während der Operation durch Abgabe von Alkali ein Fehler in die Bestimmung eingeführt wird.

Die bei dem colorimetrischen Verfahren innezuhaltenden Bedingungen ergeben sich aus dem Verhalten des Jodeosins und seiner Alkalisalze zu Wasser und Aether.

Auf Grund der vollkommenen Fällbarkeit des Farbstoffes aus alkalischer Lösung durch Säure ist man versucht den Schluss zu ziehen, das freie Jodeosin sei in Wasser unlöslich; alsdann würde der langsame Farbenübergang bei der Neutralisation aus der hydrolytischen Spaltung des Alkalisalzes zu erklären sein. Dieser Schluss ist jedoch nicht zulässig; das freie Jodeosin ist in reinem Wasser, wenn auch nur in geringem Masse, löslich, und zwar mit derselben Rosafärbung, welche die verdünnte alkalische Lösung zeigt. Ebenso wenig wie bei der Betrachtung mit blossem Auge ist auch bei der Beobachtung des Absorptionsspectrums der alkalischen und der wässrigen Jodeosinlösung ein Unterschied zu bemerken. Diese Rothfärbung bleibt auch noch bestehen, wenn der wässrigen Eosinlösung eine kleine Menge Säure hinzugefügt wird. Erst durch einen grösseren Ueberschuss der Säure verschwindet die Färbung, und der Farbstoff wird in orangegelben Flocken gefällt.

Offenbar hat man es hier mit zwei verschiedenen Modificationen des Jodeosins zu thun. Da das gefällte gelbe Jodeosin wasserfrei ist, liegt die Annahme sehr nahe, dass die lösliche rothe Modification ein Hydrat darstellt, welches durch wasserentziehende Mittel, wie es Säuren sind, in das gelbe Anhydrid übergeführt wird. Hiermit im Einklange steht der Umstand, dass die gelben Lösungen des Farbstoffes in Alkohol oder in Aceton sich umso röther färben, je mehr Wasser man der Lösung hinzufügt; (bekanntlich zeigen auch die alkalischen Lösungen in höherer Concentration einen gelberem Farbenton als in verdünntem Zustande). Zur Stütze unserer Ansicht soll



darauf hingewiesen werden, dass bei den Fluoresceinen die beiden Modificationen, das Hydrat neben dem Anhydrid, beliebig isolirt werden können <sup>1)</sup>.

Die rothe Lösung des Jodeosinhydrats in Wasser wird durch Schütteln mit einer verhältnissmässig grossen Menge Aether entfärbt. Obwohl wässriger Aether ein viel grösseres Lösungsvermögen für den Farbstoff besitzt als Wasser, nimmt auch das letztere bei dem Schütteln mit ätherischer Eosinlösung etwas Farbstoff (mit rother Farbe) auf. Die Menge desselben hängt von den Mengen der drei wirkenden Stoffe ab und ist unter den gleichen Bedingungen constant.

Die Rosafärbung der gelösten eosinsauren Alkalisalze nimmt in Bezug auf ihre Intensität proportional mit der Verdünnung ab; durch die Anwesenheit von überschüssigem Alkali oder von neutralen Salzen wird sie, wenigstens bei hohen Verdünnungen, nicht beeinflusst.

Da bei der colorimetrischen Bestimmung die ätherische Eosinlösung dem Alkali gegenüber im Ueberschuss ist, so entsteht die Frage, ob man unter solchen Umständen mit der Entstehung der neutralen oder der sauren Salze zu rechnen hat. Der Versuch hat gezeigt, dass nur die ersteren in Betracht kommen. 0.4014 g Jodeosin wurden in einem geringen Ueberschuss von Zehntel-Normalnatronlauge gelöst; die Lösung versetzte man unter zeitweisem Umschütteln mit Aether und soviel Zehntel-Normalschwefelsäure, dass die erste Spur Eosin in den Aether überging; eine grössere Menge Säurelösung liess alsdann sogleich eine entsprechende Menge von Eosin in die ätherische Lösung gehen. Es ergab sich, dass das an das Eosin gebundene Alkali von 9.7 ccm Zehntel-Normallösung geliefert wurde, also das Salz  $C_{20}H_6Na_2I_4O_5$  entstanden war, dessen Bildung 9.6 ccm der Lösung erfordert, während das saure Salz  $C_{20}H_7NaI_4O_5$  nur halb soviel beanspruchen würde. Es geht daraus hervor, dass das saure Salz in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Aether nicht beständig ist, sondern alsbald in das neutrale Salz und freies Eosin zerlegt wird. Dasselbe Verhalten wie Natron zeigen auch die übrigen Alkalien. Es müsste somit aus der Menge gelösten Eosins in einfacher Weise sich die Menge des in der Lösung vorhandenen, daran gebundenen Alkalis ergeben. Dies ist jedoch nicht genau der Fall.

Wir haben nämlich gefunden, dass verdünnte Alkalilösungen der ätherischen Eosinlösung etwas weniger Farbstoff entziehen, als für sie zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich wäre. Wir erklären uns diesen Umstand damit, dass auch die neutralen Alkalisalze des Jodeosins in Wasser nicht völlig beständig sind und gemäss der ge-

<sup>1)</sup> Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass auch ohne die obige Annahme die von uns beobachteten Thatsachen auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie und den aus ihr gezogenen Folgerungen eine genügende Erklärung finden können.

ringen, vom Wasser ausgeübten Zerlegung eine kleine Menge von freiem Eosin an Aether abgeben <sup>1)</sup>).

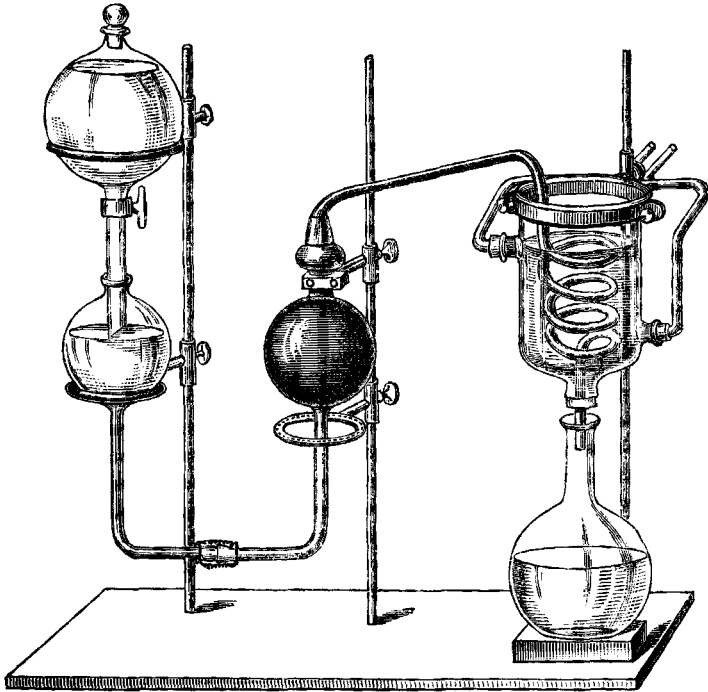
Die Herstellung der zur colorimetrischen Alkalibestimmung erforderlichen Lösungen setzt zunächst die Beschaffung reinen Aethers voraus. Der käufliche Aether ist gewöhnlich sauer. Die Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge. Ausser den Säuren werden hierbei auch andere Verunreinigungen, z. B. die von Legler <sup>2)</sup> mit so grosser Sorgfalt untersuchten Träger des Wasserstoffsperoxyds, entfernt. Der abgetrennte Aether wird dann noch einmal mit Wasser geschüttelt und über Wasser aufbewahrt, da er nur in wasserhaltigem Zustande zur Anwendung gelangt. Man ist dann leicht im Stande, eine Spur Säure, welche nach längerer Zeit wieder entstanden ist, durch Umschütteln der Mischung zu beseitigen. Die Säurebildung erfolgt übrigens nur sehr langsam, sodass sie während der Dauer einer Operation keinen Fehler veranlassen kann. Zur Herstellung der ätherischen Eosinlösung löst man 0.1 g des zerriebenen und bei 100° getrockneten Farbstoffes in 1 Liter wässrigem Aether. Das Lösen erfordert mehrere Stunden. Fügt man zu der Lösung einige Kubikcentimeter Wasser, so müssen diese nach dem Schütteln einen rothen Farbenton annehmen, zum Beweise der Abwesenheit von Säure. Man braucht ausserdem zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmungen noch eine alkalische Eosinlösung. Dieselbe wird hergestellt, indem man 0.01 g Jodeosin in einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge (man braucht 0.24 ccm und verwendet zweckmässig 0.4 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge) löst und die Lösung auf 1 Liter mit Wasser verdünnt. Dieselbe bleicht mit der Zeit am Licht; sie ist daher in braunen Flaschen an dunklem Orte aufzubewahren und ist dann wochenlang haltbar.

Für unsere Versuche war es, wie schon bemerkt, unerlässlich, dass wir uns neutrales Wasser verschafften. Zur Erreichung dieses Ziels wurde ein Destillationsapparat folgender Construction benutzt: Ein runder Kolben aus Platin von 200 ccm Inhalt ist nach oben zu durch einen helmartigen Aufsatz mit der Kühle Schlange verbunden; dieselbe besteht ebenfalls aus Platin, sodass das Wasser während der Destillation mit keinem anderen Stoffe in Berührung kommt. Der Kolben wird durch einen Ringbrenner erhitzt. Nach unten zu läuft das Gefäss in ein rechtwinkelig gebogenes Platinrohr aus, welches an passender Stelle mit dem ebenfalls rechtwinkelig gebogenen Ausfluss-

<sup>1)</sup> Dass eosinsaures Natron vom Aether aufgenommen werde, scheint nach unseren Versuchen nicht der Fall zu sein.

<sup>2)</sup> Legler, diese Berichte XVIII, 3343.

rohre eines Glaskolbens durch einen Schliff vereinigt ist. Beide Gefässe befinden sich in gleicher Höhe, sodass der Wasserstand im Glasgefässe denjenigen im Platingefässe anzeigt. Ein fortwährendes Zuströmen von Wasser während der Destillation wird durch ein grösseres Mariotte'sches Gefäss bewirkt, dessen Ausflussrohr auf dem constant zu haltenden Niveau mündet. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich. Der Apparat erlaubt, wie man sieht, ohne Unterbrechung beliebig grosse Mengen von Wasser aus kleinem Platingefässe zu destilliren.



Wird der Apparat mit »destillirtem Wasser« gespeist, so ist das gewonnene Destillat, wenn es in einem Platingefäss aufgefangen wird, zwar frei von festen Bestandtheilen, enthält aber nachweisbare Mengen von Ammoniak. Um dasselbe zurückzuhalten, bedient man sich gewöhnlich eines kleinen Zusatzes von freier Schwefelsäure oder von sauren Sulfaten. Phosphorsäure eignet sich für diesen Zweck nicht. Als das zu destillirende Wasser mit einer Lösung von glasiger Phosphorsäure angesäuert worden war, so dass Lakmuspapier deutlich roth gefärbt wurde, zeigten sich die ersten Theile des Destillates fast frei von Ammoniak; in dem Maasse aber, als die Destillation fortschritt, und die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure überging, wurde das

Destillat immer reicher an Ammoniak, welches schliesslich so anwuchs, dass der Verdacht rege wurde, die glasige Phosphorsäure enthalte selbst Ammoniak als Verunreinigung. Dies bestätigte sich auch; mit Nessler's Reagenz erhielt man in der alkalischen Lösung der Säure die charakteristische braune Färbung.

Bei unseren Versuchen haben 0.05 g reine Schwefelsäure vollkommen ausgereicht, um die flüchtigen Basen im Platinapparat zurückzuhalten, wenn das Destillat mehrere Liter betrug. Das so gewonnene Wasser nimmt nach sehr zahlreichen Versuchen bei der unten zu beschreibenden Form der colorimetrischen Prüfung für 100 ccm soviel Eosin auf (0.054 mg), als 5.4 ccm der alkalischen Eosinlösung entspricht.

Es könnte der Einwand gemacht werden, dass bei unserem Verfahren ein kleiner Theil der Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen übergegangen sei. Diesen Einwand haben wir dadurch zu entkräften gesucht, dass wir das mit Schwefelsäure destillirte Wasser in dem gleichen Apparate noch einmal mit reinem Natron destillirten. Wiederholte Versuche haben ergeben, dass das so gewonnene Wasser ungefähr den gleichen Eosinwerth zeigt, wie das mit Schwefelsäure destillirte. Die bei der Eosinprüfung erhaltene Färbung entsprach nämlich im Mittel 5.9 ccm der alkalischen Eosinlösung; die Differenz von 0.5 ccm, welche bei der Prüfung der beiderseitigen Destillate zu Tage trat, entspricht sehr nahe dem mittleren Fehler der Methode, sodass man es als bewiesen annehmen darf, dass ein irgendwie nennenswerther Uebergang von Schwefelsäure oder von Natron in das Destillat nicht stattfindet; wenn überhaupt eine Spur Schwefelsäure mit übergeht, so beträgt dieselbe jedenfalls weniger als ein Hundertmillionstel des Wassers.

Auf die Verunreinigungen, welche das Wasser beim Abtropfen aus der umgebenden Luft aufnimmt, sind wir bisher nicht näher eingegangen. Wir möchten ein Wasser »neutral« nennen, welches bei der Eosinprüfung nach unserem Verfahren so gefärbt wird, wie eine Flüssigkeit, welche auf 100 ccm 5.65 ccm (das Mittel der obigen beiden Bestimmungsreihen) der alkalischen Jodeosinlösung enthält.

Bei der Ausführung der feineren alkalimetrischen Untersuchungen ist es oft unbequem, wenn man das reine Wasser sich erst durch Destillation beschaffen soll. Es genügt meistens, das gewöhnliche destillirte Wasser durch Hinzufügen von Schwefelsäure zu neutralisieren, so dass der »Eosinwerth« des neutralen Wassers (5.6—5.7 ccm Eosinlösung auf 100 ccm Wasser) erreicht wird. Zur Neutralisation von 1 Liter destillirten Wassers, welches im Glasballon aus der Kahlbaum'schen Fabrik geliefert wird, gehören 0.5—1.0 mg Schwefelsäure.

Die Ausführung der colorimetrischen Bestimmungen gestaltet sich nun am besten folgendermaassen: In einen kugeligen Scheidetrichter von etwa 150 ccm Inhalt bringt man 100 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, fügt 20 ccm der ätherischen Eosinlösung hinzu und schüttelt kräftig um. Dabei vermehrt sich die wässrige, nunmehr geröthete Schicht durch Aufnahme von Aether auf 110 ccm. Nach einigen Minuten lässt man sie in einen zweiten gleichen Scheidetrichter fliessen und schüttelt sie darin mit 10 ccm wässrigem Aether, um den grössten Theil des beim ersten Ausschütteln vom Wasser aufgenommenen freien Eosins wieder zu entfernen. Die zum zweiten Mal ausgeschüttelte Lösung sammelt man schliesslich in einem Kolben, um sie nun mit einer Eosinalkalilösung von bekanntem Gehalt zu vergleichen. Eine solche Vergleichslösung stellt man sich aus einer Anzahl Kubikcentimeter der obengenannten alkalischen Jodeosinlösung durch Verdünnen mit Wasser her. Zur Vergleichung eignen sich am besten Lösungen, deren Färbung 5—20 ccm der Urlösung in 100 ccm entspricht, und Flüssigkeitsschichten von 5—15 cm Höhe. Bei dem geringen Umfange dieser Zahlen wird man natürlich häufig in die Lage kommen, die gefärbte Lösung in geeigneter Weise verdünnen zu müssen. Hierbei sowohl, wie bei der Abmessung der Vergleichslösung wird man sich zu erinnern haben, dass die zum Vergleich gelangende Flüssigkeitsmenge 110 ccm beträgt. Für die Zwecke der Vergleichung hat sich das Wolff'sche Colorimeter <sup>1)</sup> gut bewährt, bei welchem die Einstellung zweier Lösungen auf Farbgleichheit durch Regulirung der Schichtenhöhe erreicht wird.

In Betreff der Berechnung der Bestimmungen, welche nach dem eben beschriebenen Verfahren ausgeführt werden, wurde bereits erwähnt, dass aus der Rothfärbung der ausgeschüttelten Lösung durch Vergleich mit einer gleich stark gefärbten Lösung von eosinsaurem Natron bestimmten Gehaltes auf die in ihr enthaltene Alkalimenge nicht direct geschlossen werden darf. In die wässrige Schicht geht, wie erwähnt, etwas freies Eosin mit über und bleibt auch zum Theil noch darin nach dem zweiten Ausschütteln mit wässrigem Aether; diese Aufnahme wird aber überwogen von der Abgabe des Eosins an den Aether in Folge der hydrolytischen Spaltung der eosinsauren Alkalisalze. Beide Einflüsse lassen sich nicht berechnen, und es ergiebt sich die Nothwendigkeit, die aus der beobachteten Rothfärbung direct berechnete Menge Alkali noch mit einem empirischen Factor zu multipliciren, um die wirklich vorhandene Alkalimenge zu ermitteln. Zum Zweck der Auffindung eines solchen Factors wurde eine Reihe von Bestimmungen mit wechselnden Mengen einer Sodalösung, welche

---

<sup>1)</sup> Vergl. G. H. Krüss, Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse, Hamburg und Leipzig 1891.

1.0 mg  $\text{Na}_2\text{O}$  im Liter enthielt, durchgeführt. Es ergab sich zunächst, dass bei Anwendung aller durch die Empfindlichkeit der Methode gebotenen Sorgfalt unter gleichen Bedingungen auch gleiche Resultate erhalten wurden; die gefundenen Zahlen zeigen aber, wie kaum anders zu erwarten war, nicht unerhebliche Abweichungen unter einander, welche bis auf 10 pCt. vom Gesamtwert sich belaufen können. Die folgende Tabelle enthält die für jeden Fall aus einer Reihe von Einzelbestimmungen entnommenen Mittelwerthe:

Angewandte Mengen $\text{Na}_2\text{O}$ in Tausendstelmilligrammen auf 100 ccm	Die beobachtete Färbung entspricht Kubikcentimetern Eosinlösung	Der Färbung würden Tausendstelmilligramme $\text{Na}_2\text{O}$ entsprechen
0	5.6	—
10	14.5	6.6
15	20.5	11.0
20	25	14.3
25	31	18.8
40	45	29.1
60	66	44.7
80	86	59.5
100	104	72.8

Man ersieht aus der vorstehenden Uebersicht zunächst, dass die Zunahme der beobachteten Rothfärbung ungefähr den vorhandenen Alkalimengen entspricht. Man findet in der dritten Spalte diejenigen Mengen von Natron verzeichnet, welche anwesend sein müssten, wenn alles Alkali als neutrales eosinsaures Natron vorhanden wäre, wenn also 1 ccm der Eosinlösung der äquivalenten Menge Natron, nämlich 0.00074 mg  $\text{Na}_2\text{O}$  entspräche; die Anzahl der hierbei in Rechnung gezogenen Kubikcentimeter ist die beobachtete, abzüglich der von reinem Wasser erforderten 5.6 ccm Eosinlösung, da nur diese Differenz auf das anwesende Alkali zurückgeführt werden kann. Man bemerkt, dass die auf solche Weise berechneten Alkalimengen sehr annähernd denselben Bruchtheil der wirklich vorhandenen, nämlich im Mittel 72.4 pCt. derselben ausmachen. Um nun diese 72.4 Theile auf 100 umzurechnen, muss man sie mit  $\frac{100}{72.4} = 1.38$  multipliciren.

Thatsächlich entspricht also 1 ccm der alkalischen Eosinlösung:

0.00102 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 0.00154 »  $\text{K}_2\text{O}$ ,  
 0.00056 »  $\text{NH}_3$ ,  
 0.00189 »  $\text{CaO}$ .

Ein Beispiel mag das Gesagte erläutern. In obiger Uebersicht finden wir einmal, dass die beobachtete Färbung 45 ccm Eosinlösung entspricht; da der »Eosinwerth« des Wassers allein = 5.6 ccm ist, so ist die dem Alkali entsprechende Färbung 39.4 ccm Eosinlösung entsprechend. Wäre alles Alkali als neutrales, eosinsaures Natron vorhanden, so würde 1 ccm Eosinlösung = 0.00074 mg  $\text{Na}_2\text{O}$  sein; thatsächlich entspricht aber 1 ccm dem 1.38fachen dieser Alkalimenge, also 0.00102 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ ; also entsprechen 39.4 ccm 0.0402 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ ; angewandt waren 0.0400 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ .

In wie weit man in der eben dargelegten Weise zwischen zuge-setzten und wiedergefundenen Alkalimengen zu einer Uebereinstimmung gelangt, zeigen folgende Uebersichten:

## K a l i

angewandt	wiedergefunden
15.16	14.2
30.32	32.1
60.64	58.9
90.96	88.3
151.6	160.1

## A m m o n i a k

angewandt	wiedergefunden
10.96	11.4
21.92	20.4
54.84	55.4

Die Zahlen bedeuten Tausendstel-milligramme und zeigen, dass der für Natron ermittelte Factor auch für Kali und Ammoniak genügend genau ist. Aus Allem aber ergibt sich, dass man nach unserer colorimetrischen Methode noch 0.005 mg Alkali mit einiger Sicherheit zu bestimmen vermag.

Zur Beurtheilung der colorimetrischen Methode bedurfte es, ebenso wie zu derjenigen der Titration mit Tausendstel-Normallösungen, der Kenntniss des Einflusses der Kohlensäure auf die Bestimmung sehr kleiner Alkalimengen, und zwar umso mehr, als unsere zur Ermittlung des vorerwähnten empirischen Factors angestellten Versuche mit Sodalösung statt mit reiner Natronlösung angestellt waren. Es wurde daher »neutrales« Wasser mit Kohlensäure gesättigt, welche durch Erhitzen von Natriumbicarbonat dargestellt war. Eine gesättigte Lösung von Kohlensäure enthält etwa 0.9 g Kohlensäure im Liter.

Diese Lösung wurde in verschiedenen Verhältnissen mit neutralem Wasser vermischt, und der Mischung wurden dann bestimmte Mengen Soda zugesetzt. Die nach dem Ausschütteln mit ätherischer Eosinlösung und mit wässrigem Aether in den so hergestellten Alkalilösungen hervorgebrachte Rothfärbung wurde gemessen. Die Resultate waren die folgenden: Bei Gegenwart von 0.05 mg  $\text{Na}_2\text{O}$  in 100 ccm Wasser, welche 55 ccm der alkalischen Eosinlösung erfordert hätten, wurden gefunden bei gleichzeitiger Anwesenheit von

	9.7 Aequivalenten $\text{CO}_2$		52.3 ccm Eosinlösung,	
16	»	»	49	»
27	»	»	42.8	»
128	»	»	27.3	»

Man sieht, bei sehr grossem Kohlensäureüberschuss ist der Einfluss der Kohlensäure, wie zu erwarten war, ein recht bedeutender, während ein mässiger Ueberschuss kaum mehr von Belang ist. Man wird also nicht fehl gehen mit der Annahme, dass die möglichen geringen Aenderungen der stets im Wasser vorhandenen Kohlensäuremengen, wie sie auch durch Anwendung von Soda- statt Natronlösungen herbeigeführt werden, auf unsere colorimetrische Alkali-bestimmung kaum von Einfluss sind; dies Resultat musste in Anbetracht des bei den Bestimmungen stets vorhandenen grossen Ueberschusses von Eosin und der oben erwähnten Indifferenz der Kohlensäure beim Titiren mit verdünnten Lösungen unter Anwendung von sehr kleinen Mengen von Jodeosin von vornherein erwartet werden. Die Thatsache, dass die in den obigen Uebersichten auf Ammoniak bezüglichen Zahlen dieselbe Uebereinstimmung zeigen, wie die auf Kalium- oder Natriumcarbonat bezüglichen, steht mit dem Vorerwähnten ebenfalls im Einklange.

Auch hier seien einige Beispiele erwähnt, um die Anwendbarkeit der colorimetrischen Methode zu zeigen.

Mit ihrer Hülfe lässt sich die Bestimmung von Ammoniak noch in solchen Verdünnungen mit einiger Schärfe ausführen, bei welchen Nessler's Reagenz kaum noch qualitativ einen Schluss auf Anwesenheit von Ammoniak erlaubt. Als destillirtes Wasser von Kahlbaum mit Natronlauge destillirt wurde, entsprachen je 100 ccm von drei aufeinander folgenden Portionen des Destillats je 10 ccm Eosinlösung, was 0.0274 mg Ammoniak im Liter Destillat entsprechen würde.

Die colorimetrische Methode der Alkalibestimmung gestattet bei ihrer grossen Empfindlichkeit eine Bestimmung der von Glasgefässen an wässrige Flüssigkeiten, welche in ihnen aufbewahrt werden, abgegebenen Alkalimengen. Eine Versuchsreihe sei erwähnt, um die Veränderungen zu zeigen, welche Wasser beim Aufbewahren in einer Glasflasche erleidet. Dieselbe hatte etwa 1 Liter Inhalt und bestand



aus gutem Glase; vor den Versuchen wurde sie mit Wasser gut ausgespült. Als dann längere Zeit neutrales Wasser in ihr aufbewahrt wurde, ergaben je 100 ccm des Wassers folgende Werthe: ·

Nach 1 Tag	15 ccm Eosinlösung	= 0.0094 mg Na <sub>2</sub> O
» 3 Tagen	21.5 »	= 0.017 » »
» 8 »	32.3 »	= 0.027 » »

Die Methode der Alkalibestimmung, welche wir hier in Vorschlag gebracht haben, lässt sich zur Bestimmung der alkalischen Erden in gleicher Weise wie zu der der Alkalien verwerthen. Wie leicht ersichtlich ist, gelingt es auch, kleine Mengen von Mineralsäuren colorimetrisch zu bestimmen, wenn man nach den Regeln der Maassanalyse Alkalilösungen von bestimmtem Gehalt zu Hülfe nimmt. Der Anwendbarkeit der Methode öffnet sich daher ein ziemlich weites Feld. Gelegentlich mag sie auch wohl zur Untersuchung thierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten, sowie zur Untersuchung von Mineralien von Nutzen sein. In Bezug hierauf sei ein Versuch mitgetheilt, welcher zur Erkennung der Zersetzbarkeit des Kalifeldspathes durch Wasser ausgeführt wurde. 5 g eines groben, durch Auslesen, Absieben und mehrfaches Abspülen von anhaftendem Staube möglichst befreiten Pulvers von Orthoklas wurden 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 ccm neutralem Wasser in einer Platinf flasche in Berührung gelassen; nach dieser Zeit waren, wie bei der Prüfung aus der Farbenintensität geschlossen werden konnte, 0.018 mg Kali (K<sub>2</sub>O) an das Wasser abgegeben.

Charlottenburg, den 27. April 1891.

#### 244. K. Fragner: Amaryllin und Belamarin. Zwei neue Alkaloïde.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die Pflanzen der Familie Amaryllideae sind wie bekannt giftig, chemisch wurden sie aber bis jetzt nicht untersucht.

Zwei von ihnen werden wegen der schönen Blüthen bei uns in Gärten cultivirt; es ist dies die Amaryllis formosissima und Amaryllis Belladonna, deren Zwiebel genossen, Erbrechen, ja auch den Tod zur Folge haben.

Amaryllis formosissima ist in Süd-Amerika, die Amaryllis Belladonna auf den Karybeen einheimisch. Beide enthalten nach den unten angeführten Untersuchungen Alkaloïde.