

verschwindet. $\frac{1}{10}$ CC. einer Chromsäurelösung, welche 1 Milligramm Chromsäure im Liter enthielt, lieferte noch eine deutliche, aber bald verschwindende Färbung, es lässt sich somit noch $\frac{1}{100000000}$ Grm. Chromsäure entdecken. Es gestattet diese Reaction den Nachweis der Löslichkeit von chromsaurem Baryt und chromsaurem Bleioxyd in destillirtem Wasser. Nach Behandlung mit Weingeist verschwindet die Reaction. Sehr verdünnte Chromsäurelösungen schüttelte man nicht in mit dem Finger verschlossenen Gefässen, da durch losgespülte Hautschuppen möglichenfalls Reduction bewirkt werden kann.

Reagens auf schweflige Säure. H. Reinsch (N. Jahrbuch f. Pharmac. 16. 277) empfiehlt das metallische Kupfer als empfindlichstes Reagens auf schweflige Säure. Man vermischt die zu prüfende Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen gewöhnlicher reiner Salzsäure, bringt ein Stückchen blanken Kupferdraht hinein und erhitzt zum Kochen. Bei irgend grösseren Mengen nimmt der Kupferdraht rasch braunschwarze Farbe an, erscheint fast wie mit Russ überzogen und färbt an den Fingern stark ab, bei sehr geringen Mengen färbt sich der Draht deutlich braun und nimmt nach einiger Zeit ganz das Ansehen wie bei der Arsenprobe an. Handelt es sich nach R. um den Nachweis von Milliontheilen, so ist es am besten neben der eigentlichen eine Control-Probe mit reiner, mit gleichem Volum Wasser verdünnter Salzsäure und Kupferdraht anzustellen. Bei letzterer erscheint das Kupfer beim Kochen vollkommen glänzend, während der Kupferdraht in der Spuren schwefliger Säure enthaltenden Flüssigkeit sogleich seinen Glanz verliert, und nach einiger Zeit eine mattröthliche, dann eine graue oder braune Farbe annimmt. Es versteht sich von selbst, dass alle unter der Schwefelsäure stehenden Sauerstoffstufen des Schwefels dieselbe Reaction hervorbringen.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man den durch schweflige Säure auf dem Kupfer entstehenden Ueberzug verwechseln könne mit dem durch Arsen sich bildenden, und gibt folgende Mittel der Unterscheidung: der Arsenbeschlag haftet nach dem Abwaschen des Kupfers ziemlich fest und färbt nicht ab, der durch schweflige Säure entstandene schwärzt die Finger beim Reiben, — jener Beschlag löst sich beim Schütteln mit wässerigem Ammoniak in Blättchen ab, dieser nicht. Das auffallendste Unterscheidungsmerkmal aber besteht darin, dass sich der durch schweflige Säure entstandene Anflug in einem kochenden Gemisch von gleichen Raumtheilen Wasser und Salzsäure nicht löst, während sich der Arsenbeschlag unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffbläschen auflöst, auch nachdem man die Erhitzung der Flüssigkeit nicht mehr fortsetzt. Wenn man das durch schweflige Säure beschlagene

Kupfer in einer unten verschlossenen, 5 Mm. weiten Glasröhre erhitzt, so entsteht weder ein weisser Beschlag, noch verliert das Kupfer seine schwarze Farbe, selbst wenn das Erhitzen bis zum Erweichen der Glasröhre fortgesetzt wird, während ein durch Arsen beschlagener einen weissen krystallinischen Ring von arseniger Säure liefert. Nach Reinsch erscheint dabei das Kupfer zuerst silberweiss von Arsenkupfer, dann aber wieder mit seiner natürlichen Farbe, indem alles Arsen sich verflüchtigt.

Hierzu bemerke ich, dass ich die Angaben von Reinsch zwar im Allgemeinen bestätigt gefunden habe, dass derselbe aber die Empfindlichkeit der Reaction des Kupfers auf schweflige Säure bedeutend überschätzt. Es wird sich diess aus folgenden Versuchen, welche ich zur Prüfung der Methode angestellt habe, deutlich ergeben. Ich stellte 3 Lösungen von schwefliger Säure in destillirtem Wasser dar (I., II., III.). Von I. erforderten 10 CC 24 CC. einer Jodlösung, welche in 1 CC. 0,001 Grm. Jod enthielt, entsprechend 0,006 Grm. schwefliger Säure, oder dem Verhältnisse 1 schweflige Säure : 1666 Wasser, II. enthielt in 10 CC. 0,003 Grm. schweflige Säure oder 1 : 3332, III. enthielt in 10 CC. 0,0015 Grm. schweflige Säure oder 1 : 6664. I. roch stark, II. sehr deutlich, III. noch erkennbar nach schwefliger Säure. Es wurden nun je 3 CC. einer jeden Flüssigkeit in einem Proberohre mit 3 CC. reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. gemischt, ein viertes Rohr 0 erhielt 3 CC. Wasser und 3 CC. derselben Salzsäure. In jedes kam ein 6 Cm. langes Stückchen frisch polirten Kupferdrahtes von 1 Mm. Durchmesser. Jede Probe wurde kurze Zeit zum Kochen erhitzt, dann stehen gelassen und nach $\frac{1}{2}$ Stunde beobachtet.

- I. war schwarz, wie berusst;
- II. war glanzlos, schwärzlich;
- III. war matt, etwas schwärzlich;
- 0 war blank.

Da die Empfindlichkeitsgrenze somit noch nicht erreicht war, so stellte ich 2 weitere Lösungen dar, IV. im Verhältnisse 1 : 16600 und V. im Verhältnisse 1 : 33200 und behandelte je 3 CC., gemischt mit 3 CC. obiger Salzsäure, neuerdings mit Kupferdraht.

IV. zeigte noch mit 0 verglichen einen etwas matteren Glanz, bei V. aber war offenbar die Grenze deutlicher Unterscheidbarkeit überschritten. Es ist somit die Reaction zwar empfindlich, erreicht aber bei Weitem nicht die Empfindlichkeit, welche z. B. Jod in Verbindung mit Stärkekleister bietet.