

Kurze Anleitung zur Massanalyse : mit spezieller Berücksichtigung der Vorschriften des Arzneibuches / bearb. von Ludwig Medicus.

Contributors

Medicus, Ludwig, 1847-1915.
University of Bristol. Library

Publication/Creation

1895

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/zeqn4pw3>

Provider

Special Collections of the University of Bristol Library

License and attribution

This material has been provided by This material has been provided by University of Bristol Library. The original may be consulted at University of Bristol Library. where the originals may be consulted.

This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>

MEDICUS

MASSANALYSE

5.& 6. AUFLAGE

3.20

QQ2



UNIVERSITY OF BRISTOL

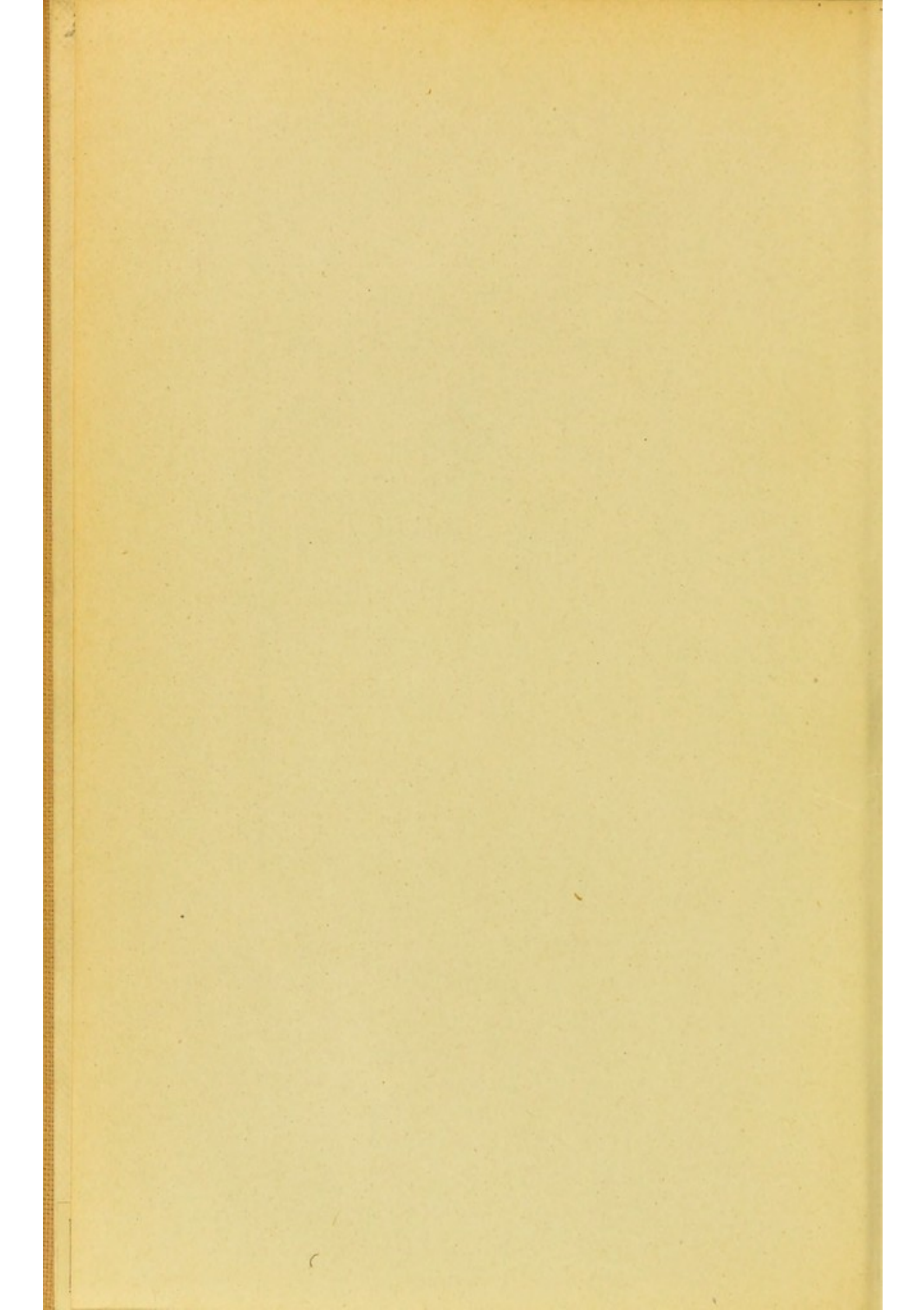
MEDICAL
LIBRARY

store 580825

SHELF

D.A. 79182





Walter Stalb.
1/3/02

EINLEITUNG
IN DIE
CHEMISCHE ANALYSE

VON

DR. LUDWIG MEDICUS
A.O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZWEITES HEFT:

KURZE ANLEITUNG
ZUR
M A S S A N A L Y S E
FÜNFTE UND SECHSTE AUFLAGE

TÜBINGEN 1895
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG

KURZE ANLEITUNG
ZUR
M A S S A N A L Y S E

MIT SPEZIELLER BERÜCKSICHTIGUNG
DER
VORSCHRIFTEN DES ARZNEIBUCHES

BEARBEITET

VON

DR. LUDWIG MEDICUS
A.O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

FÜNFTE UND SECHSTE AUFLAGE

TÜBINGEN 1895
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG

Das Recht der Uebersetzung ist vorbehalten.

DRUCK VON H. LAUPP JR IN TUBINGEN.

Vorbemerkung.

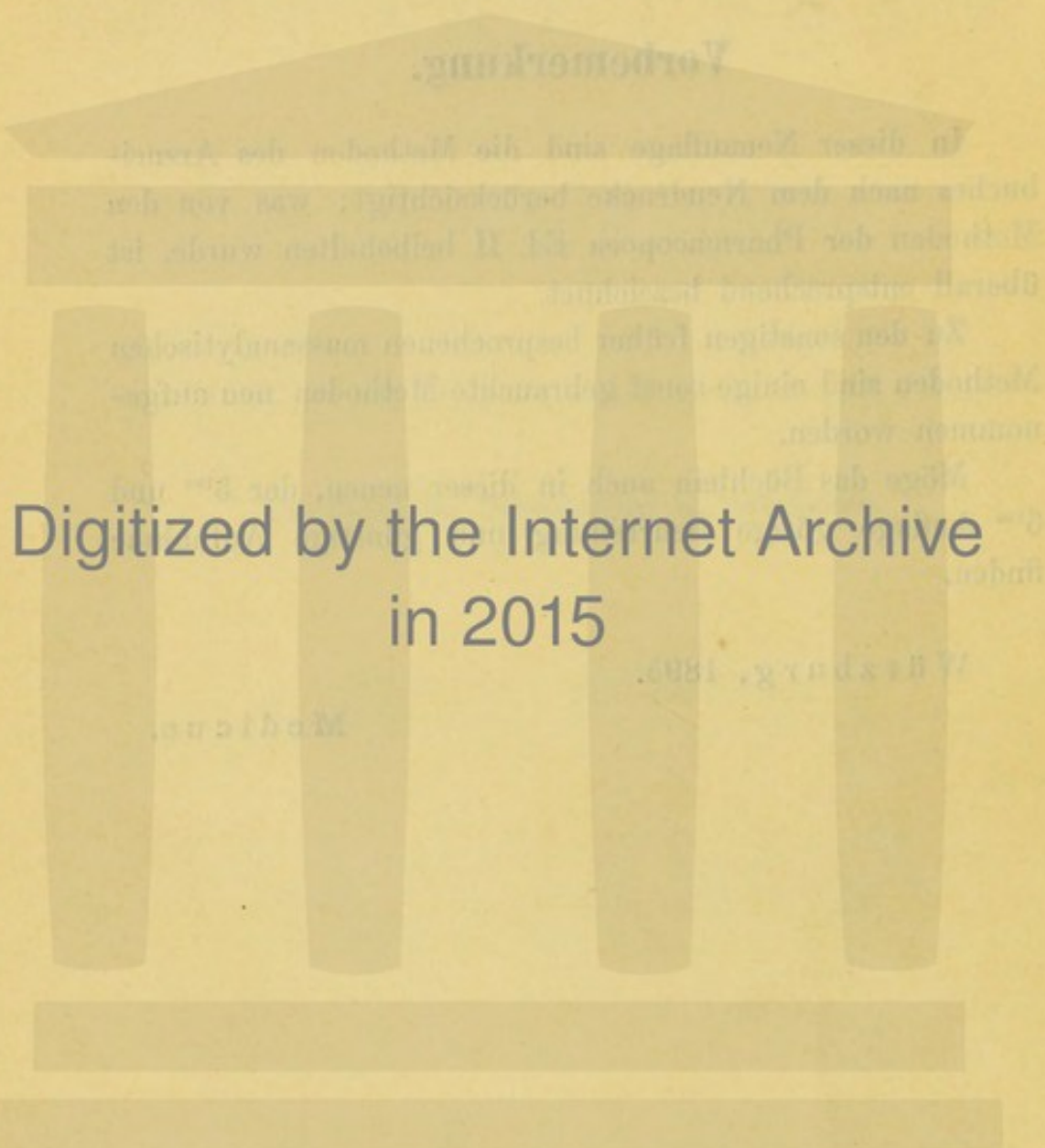
In dieser Neuauflage sind die Methoden des Arzneibuches nach dem Neudrucke berücksichtigt; was von den Methoden der Pharmacopoea Ed. II beibehalten wurde, ist überall entsprechend bezeichnet.

Zu den sonstigen früher besprochenen massanalytischen Methoden sind einige sonst gebrauchte Methoden neu aufgenommen worden.

Möge das Büchlein auch in dieser neuen, der 5^{ten} und 6^{ten} Auflage gütige Beurteilung und günstige Aufnahme finden.

W ü r z b u r g, 1895.

M e d i c u s.



Inhaltsverzeichnis.

	pag.
Einleitung	1
Aequivalenz	4
Verschiedene Anordnung der Massanalysen	8
Massgefäße; Gebrauch derselben	12
Allgemeine Regeln	18
Alkali- und Acidimetrie	20
Herstellung der Indicatorflüssigkeiten	20
Normalalkalien und Normalsäuren	22
Bestimmung von Basen	33
Bestimmung von Carbonaten	37
Wertbestimmung von Rohsoda und Rohpotasche	39
Gleichzeitige Bestimmung ätzender und kohlen. Alkalien	42
Bestimmung alkalischer Erden in löslichen Salzen	43
Bestimmung von Schwefelsäure in löslichen Salzen	44
Bestimmung von Ammoniak in Salzen	45
Bestimmung von Salpetersäure in Salzen	47
Bestimmung von Thonerde in neutralen Salzen	48
Bestimmung von Chloralhydrat	50
Massanalytische Bestimmung freier Säuren	51
Bestimmung der Acidität von Essig, Wein, Bier	56
Bestimmung von Weinstein	57
Oxydometrie	58
Herstellung der Kaliumpermanganatlösung	58
Anfertigung der Normaloxalsäure	62
Bestimmung von Eisen und Eisenoxydul	64
Bestimmung von Eisenoxyd	67
Bestimmung von Eisenoxyd neben Eisenoxydul	67
Bestimmung von Ferro- und Ferridcyanwasserstoff	68
Bestimmung von Kupfer in neutralen Salzen	70
Bestimmung von salpetriger Säure	71
Bestimmung von Salpetersäure in Salzen	71

VI

	pag.
Bestimmung von Kalk durch Fällung mit Oxalsäure	73
Bestimmung von Braunstein mit Oxalsäure und überman- gansaurem Kalium	74
Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd	75
Jodometrie	77
Bereitung der Stärkelösung	77
Bereitung der Zehnteljod- und Zehntelnatriumthiosulfat- lösung	78
Herstellung der Jod- und Thiosulfatlösung unter Verwend- ung von Kaliumbichromat	80
Herstellung der Zehntelarsenigsäurelösung	82
Bestimmung von Thioschwefelsäure in Salzen	83
Bestimmung von schwefliger Säure	83
Bestimmung von Schwefelwasserstoff	84
Bestimmung von arseniger und Arsensäure	84
Bestimmung von Antimonoxyd in Brechweinstein	85
Bestimmung von freiem Jod	86
Bestimmung von Chlor und Brom	87
Bestimmung chlorsaurer Salze	89
Bestimmung von unterchlorigsauren Salzen	90
Bestimmung von Braunstein	91
Einstellung der Kaliumpermanganatlösung auf jodome- trischem Wege	93
Bestimmung von Eisen in Oxydsalzen. A. Jodkaliummethode	94
B. Zinnchlorürmethode	98
Fällungsanalysen	101
Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Silberlösung nach Mohr	101
Bestimmung von Silber nach Mohr	104
Bestimmung von Cyanwasserstoff	105
Silberbestimmung nach Gay-Lussac	108
Bestimmung von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure nach Gay-Lussac	110
Einstellung von Normalsalzsäure nach Gay-Lussac	110
Bestimmung des Silbers mit Rhodanammonium nach Volhard	111
Bestimmung von Chlor, Brom und Jod mit Silber- und Rhodanammoniumlösung	113
Bestimmung von Cyan mit Silber- und Rhodanlösung	115
Bestimmung von Phosphorsäure mittelst Uranlösung	115
Bestimmung von Zucker mit Fehling'scher Lösung	120
Bestimmung von Stärke und Dextrin mittelst Fehling'scher Lösung	124

VII

Bestimmung von Phenol nach Seubert	pag. 125
Anhang:	
I. Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft nach Pet- tenkofer	127
II. Untersuchung von Trink- und Gebrauchswasser . . .	131
1) Bestimmung der organischen Substanz	133
2) Bestimmung der Härte	134
3) Bestimmung des Chlorgehaltes	138
4) Bestimmung des Ammoniaks	139
5) Bestimmung der salpetrigen Säure	142
6) Bestimmung der Salpetersäure	144
III. Untersuchung des Harns	149
1) Bestimmung des Chlorgehaltes	149
2) Bestimmung der Phosphorsäure	150
3) Bestimmung von Zucker im Harn	150
4) Bestimmung des Harnstoffs	152
5) Bestimmung der Harnsäure	156
6) Bestimmung von Eiweiss	157
Tabelle der Atomgewichte	158

Verzeichnis

der

Normallösungen und massanalytischen Bestimmungen des Arzneibuches, bezw. der Pharmacopoea Ed. II.

	pag.
Solutio Phenolphthaleini. (Phenolphthaleinlösung.)	21
Tinctura Coccionellae. (Cochenillelösung.) NB! Ph.	21
Liquor acidi hydrochlorici volumetricus. (Normalsalzsäure.)	30, 33
Liquor kalii hydrici volumetricus. (Normalkali.)	31, 33
Aqua calcariae. (Kalkwasser.)	34
Liquor ammonii caustici. (Ammoniakflüssigkeit.)	35
Kali causticum fusum. (Kaliumhydroxyd.)	35
Sapo kalinus. (Kaliseife.)	36
Kalium carbonicum. (Kaliumcarbonat.)	38
Kalium carbonicum crudum. (Potasche.)	38
Lithium carbonicum. (Lithiumcarbonat.)	38
Natrium bicarbonicum. (Natriumbicarbonat.)	38
Natrium carbonicum. (Natriumcarbonat.)	39
Natrium carbonicum siccum. (Entwässertes Natriumcarbonat.)	39
Aluminium sulfuricum. (Aluminiumsulfat.) NB! Ph.	49
Liquor aluminii acetici. (Aluminiumacetatlösung.) NB! Ph. .	49
Acetum. (Essig.)	52
Acetum pyrolignosum crudum. (Rohes Holzeisig.)	52
Acetum pyrolignosum rectificatum. (Rektifizierter Holzeisig.)	52
Acetum Scillae. (Meerzwiebeleisig.)	52
Acidum aceticum. (Essigsäure.)	53
Acidum aceticum dilutum. (Verdünnte Essigsäure.)	53
Acidum camphoricum. (Kampfersäure.)	53
Acidum formicicum. (Ameisensäure.)	53
Acidum hydrobromicum. (Bromwasserstoffsäure.)	54

IX

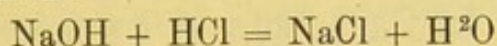
	pag.
Acidum hydrochloricum. (Salzsäure.)	54
Acidum nitricum. (Salpetersäure.)	54
Adeps suillus. (Schweineschmalz.)	54
Balsamum Copaivae. (Copaivabalsam.)	54
Mel depuratum. (Gereinigter Honig.)	55
Pulpa Tamarindorum depurata. (Gereinigtes Tamarindenmus.)	55
<hr/>	
Liquor kalii permanganici volumetricus. (Kaliumpermanganat- lösung.) NB! Ph.	61
Ferrum pulveratum. (Gepulvertes Eisen.) NB! Ph.	65
Ferrum reductum. (Reduziertes Eisen.) NB! Ph.	65
Ferrum sulfuricum. (Ferrosulfat.) NB! Ph.	66
Ferrum sulfuricum siccum. (Entwässertes Ferrosulfat.) NB! Ph.	66
<hr/>	
Liquor amyli cum Zinco jodato. (Jodzinkstärkelösung.) . . .	77
Liquor jodi volumetricus. (Zehntelnormal-Jodlösung.) . . .	79
Liquor natrii thiosulfurici volumetricus. (Zehntelnormal-Na- triumthiosulfatlösung.)	80
Acidum arsenicosum. (Arsenige Säure.)	85
Liquor kalii arsenicosi. (Fowler'sche Lösung.)	85
Jodum. (Jod.)	87
Tinctura jodi. (Jodtinktur.)	87
Aqua chlorata. (Chlorwasser.)	88
Calcaria chlorata. (Chlorkalk.)	90
Ammonium chloratum ferratum. (Eisensalmiak.)	94
Ferrum carbonicum saccharatum. (Zuckerhaltiges Ferroc carbonat.)	95
Ferrum citricum oxydatum. (Ferricitrat.)	95
Ferrum oxydatum saccharatum. (Eisenzucker.)	96
Ferrum pulveratum. (Gepulvertes Eisen.)	96
Ferrum reductum. (Reduziertes Eisen.)	97
Ferrum sulfuricum siccum. (Getrocknetes Ferrosulfat.) . . .	97
Liquor ferri subacetici. (Basische Ferriacetatlösung.) . . .	98
<hr/>	
Liquor argenti nitrici volumetricus. (Zehntelnormal-Silberlösung.)	102
Liquor natrii chlorati volumetricus. (Zehntelnormal-Kochsalz- lösung.)	102
Acidum hydrobromicum. (Bromwasserstoffsäure.)	102
Ammonium bromatum. (Ammoniumbromid.)	103
Kalium bromatum. (Kaliumbromid.)	103
Natrium bromatum. (Natriumbromid.)	104
Argentum nitricum cum Kalio nitrico. (Salpeterhaltiges Silber- nitrat.)	105

X

Aqua amygdalarum amararum. (Bittermandelwasser.) . . .	pag. 106
Aqua amygdalarum amararum. (Bittermandelwasser.) NB! Ph.	108
<hr/>	
Liquor kalii bromati volumetricus. (Normalkaliumbromid- lösung.) NB! Ph.	125
Liquor kalii bromici volumetricus. (Normalkaliumbromat- lösung.) NB! Ph.	125
Acidum carbolicum liquefactum. (Verflüssigte Carbolsäure.) NB! Ph.	126

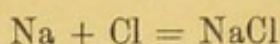
Einleitung.

Die Umsetzungen, die bei Wechselwirkungen zwischen Elementen oder Verbindungen stattfinden, pflegt man durch sogenannte chemische Gleichungen auszudrücken. Man schreibt z. B.

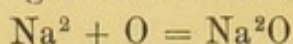


und drückt dabei kurz den Vorgang aus, der beim Zusammentreffen von Natriumhydroxyd mit Chlorwasserstoff stattfindet. Diese Gleichung sagt uns aber nicht nur, dass beim Zusammenkommen von Natriumhydroxyd mit Chlorwasserstoff überhaupt Chlornatrium und Wasser entstehen, sondern sie giebt uns zugleich die Mengenverhältnisse an, in welchen die in die chemische Umsetzung eintretenden Stoffe in Reaktion treten, und welche Mengen von neuen Stoffen aus dieser Reaktion hervorgehen.

Die chemischen Symbole in obiger Gleichung (Na, O, H, Cl) repräsentieren bekanntlich gleichzeitig die Atomgewichte, geben also auch die (relativen) Gewichtsmengen an, in welchen die Elemente bei chemischen Umsetzungen auftreten. Wo z. B. Natrium in Reaktion tritt, sind es, da das Atomgewicht des Natriums gleich 23 ist (Wasserstoff: H gleich 1 gesetzt), immer 23 Teile oder Vielfache von 23 Teilen Natrium, die mit 35,5 Teilen Chlor, 16 Teilen Sauerstoff etc. sich umsetzen. Daher sagt die Gleichung

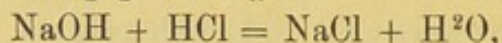


aus, dass 23 T. Natrium und 35,5 T. Chlor sich verbinden und zwar zu 23 + 35,5 d. h. 58,5 T. Chlornatrium. Ebenso gibt die Gleichung



uns an, dass 2mal 23 d. h. 46 T. Natrium mit 16 T. Sauerstoff 46 + 16 d. h. 62 T. Natriumoxyd liefern.

In ganz analoger Weise besagt nun die Eingangs angeführte Umsetzungsgleichung



dass immer 23 + 16 + 1 d. h. 40 T. Natriumhydroxyd mit 1 + 35,5 d. h. 36,5 T. Chlorwasserstoff sich umsetzen, und dass bei dieser Umsetzung 23 + 35,5 d. h. 58,5 T. Chlornatrium und 2 + 16 d. h. 18 T. Wasser gebildet werden.

Wie man aus obigen Gleichungen sieht, und wie aus der Lehre von der Unzerstörbarkeit und Unerschaffbarkeit des Stoffes ohne Weiteres hervorgeht, ist die Summe der Gewichte der in die Reaktion eintretenden Molecule, der »Ingredienz molecule«, gleich der Summe der Gewichte der aus der Reaktion hervorgehenden Molecule, der »Produkt molecule«:



$$40 + 36,5 = 58,5 + 18$$

$$76,5 = 76,5.$$

Da ferner Natriumhydroxyd und Chlorwasserstoffsäure immer im Sinne obiger Gleichung sich umsetzen, können wir mit Hülfe derselben auch berechnen, welche Menge Chlorwasserstoffsäure notwendig ist, um eine gegebene Menge Natriumhydroxyd zu neutralisieren, und umgekehrt. Fragen wir beispielsweise:

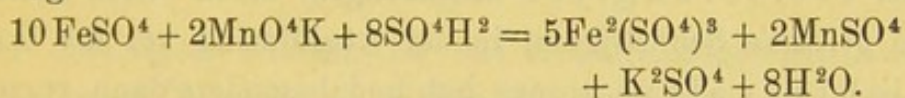
Wieviel Gramm HCl sind notwendig zur Neutralisation von 46 Gramm NaOH? so können wir einfach nach dem Ansatz

$$\begin{array}{cccc} (\text{NaOH}) & (\text{HCl}) & (\text{NaOH}) & (\text{HCl}) \\ 40 & : 36,5 & = & 46 : x \end{array}$$

berechnen, dass $\frac{46 \cdot 36,5}{40}$, das sind 41,925 g HCl hierzu erforderlich sind.

Bringt man Chlorwasserstoff und Natriumhydroxyd in einem andern, als dem gegebenen Verhältnisse (36,5 zu 40) zusammen, so setzen sich dieselben doch nur diesem Verhältnisse entsprechend um, und der im Ueberschusse zugesetzte Körper bleibt unverbunden. Würde man z. B. zu 40 g NaOH 38 g HCl bringen, so würden 40 g NaOH mit 36,5 g HCl sich umsetzen und 58,5 g NaCl neben 18 g H²O liefern; der Rest an Chlorwasserstoff, also 1,5 g HCl, würde als solcher übrig bleiben. Analog würden 38 g NaOH, mit 73 g HCl zusammengebracht, bilden 117 g NaCl und 36 g H²O; 3 g NaOH würden unverbunden zurückbleiben.

Wie wir später des Näheren sehen werden, findet zwischen Ferrosulfat, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure Umsetzung statt im Sinne der Gleichung



Es werden durch 2 Molecule Kaliumpermanganat immer genau 10 Mol. Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert, und auch hier können wir immer die Menge von Ferrosulfat berechnen, die von einer gegebenen Menge des Kaliumpermanganates oxydiert wird.

Wir werden noch eine Reihe solcher Umsetzungen und die zugehörigen Gleichungen kennen lernen, die sich ver-

werten lassen zur quantitativen Bestimmung des einen in Reaktion tretenden Körpers entweder aus der Menge des andern in die Umsetzung eintretenden Körpers oder aus der Menge des bei dieser Umsetzung gebildeten Endproduktes.

Die eine dieser beiden Arten der quantitativen Analyse, diejenige, bei welcher nur ermittelt wird, wie viel eines chemischen Körpers einem andern zugesetzt oder gewöhnlich aus Massgefässen zugemessen werden muss, bis eine für die Vollendung der Umsetzung charakteristische Endreaktion (Neutralisation etc.) eintritt, nennt man Massanalyse. Die andere Methode, bei welcher das entstandene Endprodukt bestimmt und gewogen wird, ist die Methode der Gewichtsanalyse.

Bei einer massanalytischen Bestimmung z. B. von Eisen in einem Oxydulsalze werden wir ermitteln, wie viel eines Oxydationsmittels erforderlich ist, um das Oxydulsalz in Oxydsalz überzuführen; bei der gewichtsanalytischen Bestimmung werden wir dagegen zuzusehen haben, wie viel Eisenoxyd wir nach der Oxydation abzuscheiden vermögen.

Wir werden uns in diesem Heft nur mit der Mass- oder Titrieranalyse beschäftigen, die in vielen Fällen die grössere Schnelligkeit in der Ausführung vor der Gewichtsanalyse voraus hat und besonders dann vorzuziehen ist, wenn man nach einander eine Reihe gleichartiger Bestimmungen auszuführen hat.

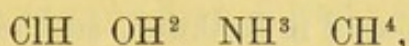
Aequivalenz.

Wenn 2 chemische Elemente oder Körper in Reaktion treten, geschieht dies, wie wir gesehen, nach bestimmten Mengenverhältnissen. Die Mengen nun des einen Elementes

oder Körpers, die in die Reaktion eintreten, sind den Mengen des andern Elementes oder Körpers, mit dem sie in Reaktion treten, chemisch gleichwertig oder äquivalent.

Verbinden sich z. B. Wasserstoff und Chlor, so tritt auf je 1 Atom Chlor 1 Atom Wasserstoff in Reaktion. Es ist hier ein Atom Wasserstoff einem Atom Chlor äquivalent, und stimmen hier »Atom« und »Äquivalent« überein. Dies ist immer der Fall, wenn 1wertige Elemente sich unter einander verbinden. Anders wird dies, wenn mehrwertige Elemente in Frage kommen.

Betrachten wir die Formel folgender Wasserstoffverbindungen



so sehen wir, dass ein Atom Wasserstoff einem Atom Chlor äquivalent ist, dass dagegen einem Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff, einem Atom Stickstoff 3 Atome Wasserstoff und einem Atom Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff äquivalent sind. Umgekehrt ausgedrückt ist 1 Atom Wasserstoff äquivalent

$\frac{\text{O}}{2}$, $\frac{\text{N}}{3}$, $\frac{\text{C}}{4}$ und die relativen Äquivalentgewichte sind

$$\text{H} = 1; \frac{\text{O}}{2} = 8; \frac{\text{N}}{3} = 4,66; \frac{\text{C}}{4} = 3.$$

Bei 2wertigen Atomen ist das Äquivalentgewicht, auf Wasserstoff bezogen, die Hälfte, bei 3wertigen ein Drittel etc. des Atomgewichts; man kann demnach sagen: das Äquivalentgewicht ist gleich dem Atomgewicht, dividiert durch die Valenz. Ist die Valenz wechselnd, so ist auch das Äquivalentgewicht wechselnd;

in SbCl^3 ist $\text{Cl} = \frac{\text{Sb}}{3}$, d. h. das Äquivalentgewicht des Antimons im Trichlorid ist $\frac{119,6}{3} = 39,87$, in SbCl^5 ist $\text{Cl} = \frac{\text{Sb}}{5}$,

d. h. das Aequivalentgewicht des Antimons in Pentachlorid ist $\frac{119,6}{5} = 23,92$ (bezogen auf $H = 1$, $Cl = 35,5$).

Aehnlich nun wie für die Elemente lassen sich auch für die chemischen Verbindungen die Aequivalentgewichte berechnen, nach denen sie untereinander in Reaktion treten.

Wenn beispielsweise Salzsäure und Natriumhydroxyd sich gegenseitig umsetzen, so tritt auf ein Molecul HCl ein Molecul $NaOH$ in Reaktion: es ist hier ein Molecul HCl einem Molecul $NaOH$ äquivalent und die Aequivalentgewichte sind gleich den Moleculargewichten. — Treten Schwefelsäure und Natriumhydroxyd in Reaktion, so sind, da die Schwefelsäure zweibasisch, Natriumhydroxyd dagegen nur einsäurig ist, zwei Molecule $NaOH$ einem Molecul SO^4H^2 äquivalent, resp. $\frac{SO^4H^2}{2} = NaOH$,

d. h. das Aequivalentgewicht der Schwefelsäure (auf $NaOH$ bezogen) ist halb so gross als das Moleculargewicht. — Bei Phosphorsäure endlich ist das Aequivalentgewicht ein Drittel des Moleculargewichtes, da 1 Mol. PO^4H^3 3 Mol. $NaOH$ zu binden vermag. (So steht es wenigstens, wenn man der Betrachtung einfach die Basicität der Phosphorsäure zu Grunde legt; es ist jedoch bezüglich alkalimetrischer Versuche die Reaktion von PO^4HNa^2 resp. PO^4H^2Na gegen Pflanzenfarben zu beachten. Vgl. später!)

Umgekehrt wird ein Molecul Baryumhydroxyd zwei Molecule einer einbasischen Säure zur Neutralisation erfordern, und ist sonach das Aequivalentgewicht von $Ba(OH)^2$ halb so gross, als das Moleculargewicht (wenn man bei der Berechnung eine einbasische Säure als Ausgangspunkt wählt).

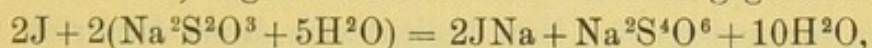
Bei einfachen alkali- und acidimetrischen Analysen ist die Ermittlung des Aequivalentgewichtes in der Regel ganz einfach, und geht man von einbasischen Säuren, sowie einsäurigen Basen aus: bei diesen selbst ist das Aequivalentgewicht gleich dem Moleculargewicht; bei den zweibasischen Säuren, resp. den zweisäurigen Basen ist das Aequivalentgewicht gleich der Hälfte des Moleculargewichtes etc.

Man kann aber auch in jedem andern Falle, bei jeder andern Umsetzung die relativen Aequivalentgewichte der bei massanalytischen Umsetzungen in Reaktion tretenden Substanzen berechnen, wenn die betreffende Umsetzungsgleichung bekannt ist.

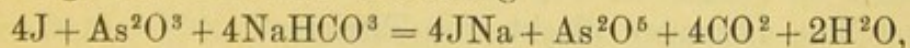
Bei jodometrischen Analysen beispielsweise pflegt man das einwertige Jod bei der Bestimmung der Aequivalentzahlen zu Grunde zu legen; diesem ist äquivalent Chlor und Brom:

$$\begin{array}{ccc} \text{J} & = & \text{Cl} = \text{Br} \\ 127 & 35,5 & 80 \end{array}$$

d. h. je 127 Gewichtsteile Jod sind gleichwertig 35,5 Gewichtsteilen Chlor oder 80 Gewichtsteilen Brom. — Für das unterschwefligsaure Natrium ($\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$: Mol.Gew. 248) ergibt sich aus der Umsetzungsgleichung



wonach auf je 1 Atom Jod 1 Molecul unterschwefligsaures Natrium in Reaktion tritt, das Aequivalentgewicht gleich dem Moleculargewicht 248; d. h. 127 Gewichtsteile Jod sind 248 Gewichtsteilen $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ äquivalent. Ebenso ergibt sich aus der Gleichung



dass $\text{J} = \frac{\text{As}^2\text{O}^3}{4}$, d. h. dass das Aequivalentgewicht der arsenigen Säure (auf Jod bezogen) ein Viertel des Molecular-

gewichtetes ist. (127 Gewichtsteile Jod = 49,5 Gewichtsteile As^2O^3).

Verschiedene Anordnung der Massanalysen.

Wir operieren bei massanalytischen Versuchen immer mit Lösungen von bestimmtem, genau festgestelltem Gehalt, mit Lösungen, von denen uns bekannt, wie viel Gramme des betreffenden Körpers sie gelöst enthalten. Wir wissen so genau, wie viel Gramme der betreffenden Substanz in den zur Vollendung einer bestimmten Reaktion verbrauchten Kubikcentimetern enthalten sind, und können dann — auf Grund der Umsetzungsgleichungen, beziehungsweise der Äquivalentgewichte — berechnen, wie viel des massanalytisch zu bestimmenden Körpers vorhanden ist.

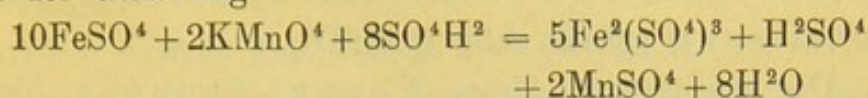
Da kann man nun in verschiedener Weise vorgehen:

Erstens benützt man einfach Lösungen von bekanntem Gehalt, sogenannte titrierte oder auf den Titre gestellte Lösungen.

Hat man solche Lösungen, deren Gehalt an wirksamer Substanz, deren Titre festgestellt ist, so kann man einfach aus der Anzahl der bis zum Eintreten einer bestimmten Endreaktion verbrauchten Kubikcentimeter berechnen, wie viel des massanalytisch zu bestimmenden Körpers vorhanden ist. Man bedient sich dieser titrierten Lösungen hauptsächlich dann, wenn der gelöste Körper leicht Veränderungen, beispielsweise durch das Licht, ausgesetzt ist. So stellt man bei den zu Eisenbestimmungen gebrauchten Kaliumpermanganatlösungen in der Regel nur den Titre fest und benützt diese auf den Titre gestellten Lösungen direkt zum Titrieren.

Hätte man nun, um an einem Beispiele die Berechnungsweise in diesem Falle zu zeigen, gefunden, dass von

der titrierten Kaliumpermanganatlösung 18,5^{cc} hinreichen, um der Gleichung



gemäss 0,1 g Eisen aus Ferro- in Ferrisulfat überzuführen, und hätte zur Oxydation einer vorderhand unbekannten, zu bestimmenden Menge Eisen 33,5^{cc} Permanganatlösung verbraucht, so kann man bei der Berechnung in zweierlei Weise vorgehen. Entweder man löst die Proportion

$$18,5 : 0,1 = 33,5 : x$$

nach x auf und findet so

$$x = \frac{0,1 \cdot 33,5}{18,5} = 0,181 \text{ g Eisen.}$$

Oder man berechnet aus der Proportion

$$18,5 : 0,1 = 1 : x,$$

dass je 1^{cc} Permanganatlösung 0,0054 g Eisen zu oxydieren vermag, und multipliziert dann diesen Coëfficienten mit der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter, hier mit 33,5. Letztere Art der Berechnung empfiehlt sich besonders dann, wenn eine grössere Anzahl Bestimmungen auszuführen ist.

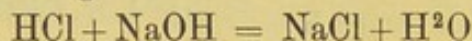
Man kann sich zweitens der sogenannten Normallösungen bedienen.

Normallösungen sind solche, die von dem betreffenden Reagens ein Grammäquivalent d. h. das Aequivalentgewicht in Grammen ausgedrückt im Liter gelöst enthalten. Das Aequivalentgewicht der Chlorwasserstoffsäure ist 36,5, das des Natriumhydroxydes 40. Eine Normalsalzsäure ist sonach diejenige, die 36,5 g HCl im Liter enthält; eine Normalnatronlauge enthält pro Liter 40 g NaOH. Die Normaljodlösung würde nach dem früher (pag. 7) Gesagten 127 g Jod im Liter enthalten; man bedient sich jedoch gewöhn-

lich der Zehntelnormallösung, die demnach 12,7 g pro Liter enthält. Die entsprechende Zehntelarsenigsäurelösung enthält 4,95 g As_2O_3 .

Die Anwendung dieser Normallösungen bietet, trotz der aufzuwendenden grösseren Arbeit bei Herstellung derselben, grosse Vorteile, und bedient man sich ihrer wohl meistens, sofern nicht die Leichtzersetzbarkeit der Lösung dies verbietet. Es ist so die Berechnung bei Ausführung der Titrierungen auf eine einfache Multiplikation reduciert.

Bedenkt man einerseits, dass 36,5 g HCl nach der Umsetzungsgleichung



40 g NaOH entsprechen, beachtet man andererseits, dass eben 1 Liter Normalsalzsäure gerade 36,5 g HCl , dass 1 Liter Normalnatronlauge gerade 40 g NaOH enthält, so sieht man, dass je 1^{cc} dieser Salzsäure 1^{cc} Natronlauge entspricht (und umgekehrt), dass also 1^{cc} Normalsalzsäure

$= \frac{40}{1000} \text{ g} = 0,040 \text{ g NaOH}$ und umgekehrt 1^{cc} Normalnatron = 0,0365 g HCl ist. Hat man nun beispielsweise mit einer Normalsalzsäure eine Natronlauge von unbekanntem Gehalt titriert und für 100^{cc} derselben 87^{cc} der Säure zur Neutralisation verbraucht, so enthalten diese 100^{cc} Lauge 87 · 0,40 d. h. 3,48 g NaOH . **Man multipliziert die verbrauchten Kubikcentimeter der Normallösung mit dem in Milligrammen ausgedrückten Äquivalentgewicht des zu berechnenden Körpers.**

Wir werden später sehen, wie in dieser Weise bei den verschiedenen Normal- resp. Zehntelnormallösungen die Berechnungen durchzuführen sind.

Drittens lässt sich die Titrierung auch so einrichten, dass je 1^{cc} der Normallösung einem Gehalte

von 1 Prozent der gesuchten Substanz entspricht.

Dies erreicht man bei Soda Bestimmungen beispielsweise auf Grund folgender Betrachtung und in nachstehender Weise. Das Aequivalentgewicht des kohlens. Natriums ist $53 \left(= \frac{\text{Na}^2\text{CO}^3}{2} \right)$. Es würden sonach 53 g einen Liter, 5,3 g 100^{cc} Normalsalzsäure neutralisieren, vorausgesetzt, dass die Soda chemisch rein und völlig wasserfrei, d. h. 100prozentig wäre. In dem Masse nun, als die Soda geringwertiger ist, wird sie auch weniger Normalsalzsäure neutralisieren, und eine Soda, von der 5,3 g nur 83^{cc} Normalsalzsäure neutralisierten, wäre eben einfach eine 83procentige Soda, d. h. enthielte 83% Na^2O^3 .

Wie man bei Anwendung von Normallösungen diesen Zweck durch Abwägen von $\frac{1}{10}$ Aequivalente erreicht, hat man bei Zehntelnormallösungen $\frac{1}{100}$ Aequivalent der zu prüfenden Substanz abzuwägen.

Diese Methode wird man besonders dann anwenden, wenn eine und dieselbe Bestimmung in häufiger Wiederkehr auszuführen ist; sie lässt sich auch durch solche ausführen, die in chemischen Berechnungen ungeübt sind. Zu grösserer Vereinfachung des Abwägens kann man sich Gewichte anfertigen lassen, die gerade $\frac{1}{10}$ resp. $\frac{1}{100}$ Aequivalent repräsentieren, bei Na^2CO^3 z. B. Gewichtsstücke von 5,3 resp. 0,53 Gramm.

Man unterscheidet ferner bei den Titrations direkte und indirekte oder Restmethoden.

Wenn ich zur Natronlauge Salzsäure zufliessen lasse, bis Lackmustinktur gerötet wird, so kann ich aus den verbrauchten CC. Salzsäure sofort die Menge des Natrium-

hydroxydes berechnen, und ist dies eine direkte Bestimmung. Will man dagegen kohlenst. Natrium mit Salzsäure bestimmen, so pflegt man indirekt oder mit Restmethode vorzugehen: man setzt zur Lösung des kohlenst. Natriums einen gemessenen Ueberschuss von Salzsäure, verjagt die Kohlensäure und ermittelt durch Zurücktitrieren mit Normalalkali, wie gross der Ueberschuss an Salzsäure ist. Aus diesen Daten lässt sich dann die Menge des Natriumcarbonates bestimmen.

Massgefässe.

Die Instrumente, deren man bei Ausführung von Titrierungen zum Abmessen der Flüssigkeiten benötigt, sind Pipetten, Burettens, Massflaschen und Masscylinder.

Die Pipette oder Saugröhre besteht aus einer am obern Ende abgerundeten oder verengerten Glasröhre, die in der Mitte zu einem weiteren cylindrischen oder kugelförmigen Gefässe aufgeblasen und unten zu einer Ausflussspitze verengert ist. Das Gefäss der kleineren Pipetten soll nur so weit sein, dass man mit demselben direkt in die Massflaschen etc. hineinfahren kann; bei den grösseren Pipetten sei wenigstens der unterhalb des Gefässes befindliche Teil der Röhre diesem Zwecke entsprechend lang genug.

Die Flüssigkeit wird mit dem Munde in die Pipette hineingesaugt und nun durch Aufdrücken des Zeigefingers auf die obere Oeffnung in derselben zurückgehalten, resp. durch Lüften des Zeigefingers ausfliessen gelassen.

Wir haben zu unterscheiden: Voll- und Messpipetten.

Die Vollpipetten, die zum Abmessen nur eines bestimmten Volums construirt sind, beisp. zum Abmessen

von 5, 10, 20^{cc} etc., besitzen in der Regel nur eine, an der Röhre oberhalb des Gefässes angebrachte Marke, bis zu der sie anzufüllen sind. Sie sind beim Anfertigen berechnet entweder auf freien Ausfluss, auf Abstrich oder auf Ausblasen und dann auch dem entsprechend zu gebrauchen. (Bei den auf freien Ausfluss berechneten Pipetten lässt man einfach die in denselben befindliche Flüssigkeit völlig ausfliessen; bei den auf Abstrich gerichteten Pipetten streicht man den beim Ausfliessen an der Ausflussöffnung hängen bleibenden Tropfen an der Wand des unterstehenden Becherglases ab; bei den auf Ausblasen gestellten Pipetten bringt man den letzten Tropfen durch Blasen zum Ausfliessen.)

Praktischer sind Vollpipetten mit 2 Marken (Fig. 1): der schon erwähnten oberhalb des Gefässes und einer zweiten am unteren Ende der Röhre befindlichen; man lässt aus diesen, wie bei den Burettten nur bis zu letzterer Marke ausfliessen, da der unterhalb dieser befindliche Teil des Hohlraumes bei der Graduierung der Pipette nicht mitgerechnet ist.

Die Messpipetten (Fig. 2), mit denen man (wie mit den Burettten) beliebig grosse Volumina abmessen kann, sind oben und unten verengerte cylindrische Röhren, bei denen der mittlere Teil in Kubikcentimeter, resp. $\frac{1}{10}$ Kubikcentimeter geteilt ist. Am oberen Ende dieser Teilung ist der Nullpunkt, bis zu dem die Pipette vollgesaugt wird; man lässt dann bis zu dem Teilstriche ausfliessen, der die gewünschte Anzahl Kubikcentimeter anzeigt.



Fig. 1.

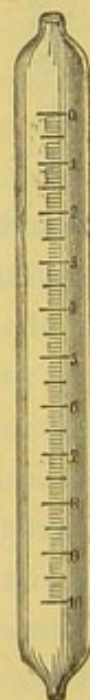


Fig. 2.

Von den verschiedenen Burettten seien nur zwei erwähnt: die Mohr'sche Quetschhahnburette und die Gay-Lussac'sche Ausgussburette.

Die Mohr'sche Quetschhahnburette — wohl die verbreitetste aller Burettten (Fig. 3) — besteht zunächst aus einer cylindrischen, in Fünftel- oder Zehntelkubikcentimeter getheilten Röhre, unten zu einer am Ende etwas aufgeblasenen Spitze ausgezogen. Ueber diese Spitze wird ein etwa 40 Millimeter langes Stückchen Kautschuckschlauch gestülpt, in das ein dünnes, spitz ausgezogenes Glasröhrchen gesteckt wird. Ueber den Kautschuckschlauch wird nun ein federnder Quetschhahn geschoben, durch dessen Oeffnen und Schliessen die Röhre selbst abgesperrt, respective wieder geöffnet werden kann.



Fig. 3.

Beim Füllen dieser Burettten verfährt man in folgender Weise. Man giesst durch ein kleines Trichterchen die einzufüllende Flüssigkeit in die Burette, und zwar füllt man bis über den am oberen Ende der Teilung befindlichen Nullpunkt. Man nimmt nun den Trichter weg und lässt, indem man durch vorsichtigen Druck der Finger den Quetschhahn öffnet, Flüssigkeit ausfliessen, bis der obere Rand derselben mit dem Nullpunkte zusammenfällt. (Sollte dabei, wie dies vorzukommen pflegt, in dem Ausflussröhrchen eine Luftblase zurückbleiben, so öffnet man den Quetschhahn vollständig und lässt die Flüssigkeit in etwas rascherem Strom ausfliessen, wodurch die Luftbase rasch mit nach aussen gerissen wird.) Hat man so die Röhre bis zum Nullpunkte gefüllt, so kann man nun durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes jedes beliebige, bis

zum untersten Teilstriche in der Burette enthaltene Quantum Flüssigkeit ausfliessen lassen.

Man kann bei diesen Abmessungen entweder mit »freiem Ausfluss« oder mit »Abstrich« ausfliessen lassen; nur ist festzuhalten, dass eine mit »freiem Ausfluss« begonnene Titrierung auch ebenso zu vollenden, und umgekehrt.

Bezüglich des Ablesens ist noch Folgendes zu bemerken: Man bringe stets das Auge genau in die Höhe des Flüssigkeitsniveaus; nur so werden die abzulesenden Zahlen wirklich der Höhe der Flüssigkeitssäule entsprechen. Steht das Auge höher, als das Flüssigkeitsniveau, so wird man — der Nullpunkt ist am oberen Ende der Teilung — zu niedrige Zahlen, befindet sich das Auge niedriger, dagegen zu hohe Zahlen ablesen. Ferner ist zu beachten, dass in Folge der Adhäsion die Flüssigkeit am Rande der Röhre höher steht, als in der Mitte, dass die Oberfläche der Flüssigkeit einen Meniscus bildet. Da ist es nun zunächst gleichgültig, ob man auf den oberen oder untern Rand dieses Meniscus einstellt und abliest. Nur muss wieder eine mit der einen Art der Ablesung begonnene Titrierung auch in derselben Art zu Ende geführt werden. (Bei hellen und farblosen Lösungen wird man im allgemeinen den unteren, durch Reflexion dunkler erscheinenden Rand wählen, bei dunklen Flüssigkeiten dagegen selbstverständlich den oberen Rand benützen müssen.)

Die Gay-Lussac'sche Ausgussburette (Fig. 4) besteht aus einer weiteren, unten geschlossenen graduierten Messröhre und einer ziemlich nahe dem Boden seitlich angeschmolzenen, der Messröhre parallel laufenden engeren Ausgussröhre. Die nach aussen gerichtete Ausgussöffnung liegt höher als der Nullpunkt der Teilung, da in der engeren Röhre die Flüssigkeit höher steht, als in der Haupt-

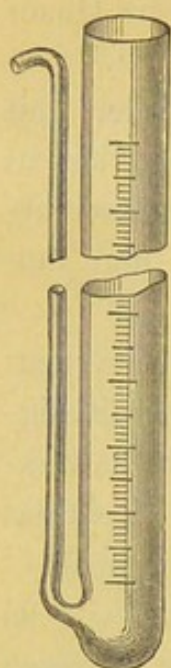


Fig. 4.

röhre. (Bei der Graduierung ist schon auf diese in der engeren Röhre stehende Flüssigkeit Rücksicht genommen.) Die Burette steht grösserer Bequemlichkeit halber in der Regel in einem hölzernen Fusse.

Beim Gebrauche füllt man die Burette bis zum Nullpunkte vorsichtig an; hat man zuviel Flüssigkeit einlaufen lassen, so bringt man den Ueberschuss durch vorsichtiges Neigen der Burette wieder zum Ausfliessen. Aehnlich lässt man auch dann beim Titrieren selbst die Flüssigkeit ausfliessen; ist die Ausgussöffnung nicht zu eng, so kann man je nach der Neigung und Richtung derselben tropfenweise oder in stärkerem Strahl ausfliessen lassen.

Diese Ausgussbureten werden nur dann gebraucht, wenn die Titrierflüssigkeit das bei den Quetschhahnbureten verwendete Kautschuk angreift, besonders also beim Titrieren mit Kaliumpermanganatlösung. — Letztere hat aber noch eine ganz besondere unangenehme Eigenschaft: bleibt an der Ausgussöffnung ein Tröpfchen hängen, so trocknet es unter Abscheidung von Manganhyperoxyd ein, und diese in der nachfliessenden Flüssigkeit unlösliche Ablagerung hindert dieselbe am Ausfliessen. Man hat deshalb sorgfältigst die Bureten rein zu halten ¹⁾ und insbesondere das Zurückbleiben dieser Tropfen nach Möglichkeit zu vermeiden. (Man kann übrigens auch — um diese Uebelstände möglichst unschädlich zu machen — durch Aufsetzen eines durchbohrten Korkpfropfes und Einfügung einer gebogenen, als Mundstück dienenden Glasröhre die Gay-Lussac'sche Burette in eine Blaseburette verwandeln.)

1) Fein verteiltes Manganhyperoxyd ist in Salzsäure leicht löslich.

Ausser Pipetten und Burettten bedarf man der Massflaschen und Mischcylinder.

Die Massflaschen sind Flaschen — in der Regel mit eingeschliffenem Glasstöpsel — auf deren engem Halse durch eine Marke angezeigt ist, wie weit sie gefüllt werden müssen, dass ihr Inhalt 1 Liter, $\frac{1}{2}$ Liter etc. beträgt. (Die Marke fällt beim Ablesen mit dem untern Rande des Meniscus der Flüssigkeit zusammen.) — Zuweilen sind am Halse der Flüssigkeit 2 Marken übereinander angebracht. Die untere Marke ist dann die gewöhnliche Marke (»auf Einguss«), bis zu welcher gefüllt werden muss, wenn die angegebene Menge Flüssigkeit in der Flasche enthalten sein soll; die zweite höhere Marke dieser »auf Ausguss« berechneten Kolben gibt an, wie viel Flüssigkeit einzufüllen ist, wenn nachher beim Ausgiessen die angegebene Menge ausfliessen soll.

Kann man mittelst der Massflaschen oder Masskolben nur ein bestimmtes Flüssigkeitsquantum abmessen, so sind die Mischcylinder oder Mischflaschen mit einer durchgehenden Graduierung — in der Regel auf je 10° — versehen, so dass in denselben beliebige, abgemessene Flüssigkeitsquantitäten mit einander gemischt werden können.

Die Messinstrumente sind in der Regel für die Temperatur 14° R. oder $17^{\circ}5$ C. berechnet und sollten streng genommen auch nur bei dieser oder wenigstens bei nicht zu weit verschiedener Temperatur benutzt werden. — Die Richtigkeit der betreffenden Graduierung kann man durch Vergleichen mit bereits auf ihre Richtigkeit geprüften Normalinstrumenten kontrollieren, wo diese eben zur Verfügung stehen. Andernfalls erfährt man den wahren Inhalt eines Massgefässes durch Wägen der darin enthaltenen Menge

destillierten Wassers. — Will man auf diese Weise die für eine Burette erforderlichen Korrekturen feststellen, so füllt man die Burette mit Wasser von $17^{\circ}5$ C. (14° R.) und lässt nun successive dieses in Portionen von 2—5^{cc} in ein tariertes Kölbchen auslaufen. Das Kölbchen wird mit dem Wasser gewogen, und so erfährt man den wahren Inhalt der Burette zwischen den beiden fraglichen Teilstrichen.

Allgemeine Regeln.

Wir werden in der Folge die verschiedenen titrimetrischen Methoden, die Alkali- und Acidimetrie, Oxydimetrie, Jodometrie etc. zu betrachten haben. Ueber alle im Allgemeinen sei noch Einiges vorausgeschickt

Für die Herstellung der einzelnen titrierten und normalen Flüssigkeiten werden die speziellen Vorschriften folgen. Dem Gebrauche hat aber immer die sogenannte *U r p r ü f u n g* voranzugehen, durch welche nun die Richtigkeit der nach den Vorschriften hergestellten, angeblich richtigen Flüssigkeiten auch in Wirklichkeit nachgewiesen wird. Ohne Urprüfung sollte keine auch noch so sorgfältig bereitete Flüssigkeit zu massanalytischen Versuchen benutzt werden.

Bei der Ausführung der Titrierungen wird der zu prüfenden Flüssigkeit so lange von der Normal- oder Titreflüssigkeit zugesetzt, bis eine bestimmte beabsichtigte Reaktion vollendet ist. Bisweilen lässt man einfach von der Flüssigkeit zufließen, bis ein *N i e d e r s c h l a g* eintritt, oder bis die Titrierflüssigkeit selbst eine bestimmte *F ä r b u n g* bewirkt. Meistenteils ist aber die Beendigung der Reaktion nicht ohne Weiteres sichtbar, und es muss dann ein sogenannter *I n d i c a t o r* zugesetzt werden, der bei Beendigung der Reaktion eine charakteristische Veränderung erleidet oder

bedingt. Wir werden diese Indicatoren bei den einzelnen Titrationen jeweils kennen lernen.

Zur Hervorbringung der Endreaktion ist es notwendig, mindestens einen Tropfen der Titreflüssigkeit im Ueberschusse zuzusetzen. Will man für diesen überschüssigen Tropfen eine Korrektur anbringen, so muss man seine Grösse in Bruchteilen eines Kubikcentimeters kennen. Man lässt, um diese zu ermitteln, einfach einen Kubikcentimeter tropfenweise ausfliessen und zählt die Anzahl der Tropfen.

Alkali- und Acidimetrie.

Diejenigen Titrierungen, welche auf den Neutralisationsvorgängen zwischen Säuren und Basen beruhen oder sich auf solche zurückführen lassen, hat man als alkali- und acidimetrische Methoden zusammengefasst. Man kann beispielsweise Säuren mit Basen ausmessen und umgekehrt, Carbonate in überschüssiger Säure lösen und den Ueberschuss an Säure mit Alkalilösung zurückmessen, etc., wie wir dies für die einzelnen Fälle des Näheren sehen werden.

Alle diese Methoden setzen aber zweierlei voraus: dass wir erstens einen geeigneten Indicator haben, dessen Farbenänderung uns den Uebergang der sauren in die alkalische Reaktion oder umgekehrt scharf anzeigt, und dass wir zweitens uns die geeigneten Normallösungen, eine Lösung einer Säure und die einer Base, mit genügender Genauigkeit herzustellen im Stande sind.

Herstellung der Indicatorflüssigkeiten.

Als Indicator bei der Alkali- und Acidimetrie benutzt man in der Regel die wässrige, neutralisierte Lackmuslösung. Der Lackmusfarbstoff wird durch Säuren sofort rot, durch Alkalien sofort blau gefärbt. Zur Herstellung einer empfindlichen Lackmuslösung verfähre man in folgender Weise.

Man reibe die Lackmusstückchen zunächst mit Wein-

geist an, gebe in ein Kölbchen und erhitze zum Kochen; der Weingeist nimmt dabei einen violetten, wenig empfindlichen Farbstoff auf. Diese weingeistige Lösung schütte man weg und übergiesse die rückständige Masse mit etwa der 6fachen Menge destillierten Wassers. Man erhält eine reinblaue Lösung, die nun nur den empfindlicheren, blauen Lackmusfarbstoff enthält. Die Lösung wird vom zurückbleibenden kohlensauren Kalk abfiltriert und zur Neutralisation des in ihr noch enthaltenen Alkalis tropfenweise mit verdünnter Salzsäure bis eben zur Violett färbung versetzt. Die so erhaltene äusserst empfindliche Lackmuslösung hält sich bei Luftzutritt lange unverändert; bei Luftabschluss entfärbt sie sich: man bewahre sie deshalb in nur halbgefüllten und nur lose mit Baumwolle verschlossenen Gefässen auf. Sie muss durch einen Tropfen einer Säurelösung sofort rot, durch einen Tropfen einer Alkalilösung sofort blau gefärbt werden.

In manchen Fällen von Vorteil und vom Arzneibuch vorgeschrieben ist Phenolphtaleinlösung, die Pharmacopoea Ed. II hatte auch Cochenillelösung aufgenommen. Die dort gegebenen Vorschriften sind folgende:

Phenolphtaleinlösung. (Solutio Phenolphtaleini.) »1 g Phenolphtalein wird in 100 g verdünntem Weingeist gelöst. — Die Lösung sei farblos.«

Cochenilletinktur. (Tinctura Coccionellae.) »3 g gepulverter Cochenille, 50^{cc} Weingeist, 200^{cc} Wasser werden maceriert und filtriert. — Die Lösung sei rotgelb. Dient als Indicator bei Bestimmung der Alkalicarbonate.«

Das Phenolphtalein $C^{20}H^{14}O^4$, ein beim Erhitzen von Phenol, Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure entstehender Farbstoff, färbt saure Lösungen nicht; der Zusatz von Alkali im geringsten Ueberschusse färbt die

Lösung purpurrot¹⁾. — Die Cochenilletinktur enthält als Farbstoff die Carminsäure, $C^{17}H^{18}O^{10}$; sie ist in concentrirterer Lösung rot, in verdünnterer gelbrot. Die damit versetzten Lösungen werden durch Alkalien und auch durch kohlensaure Alkalien violettrot gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt (resp. wieder gelbrot gefärbt). (Da alkalische Cochenillelösungen durch den Sauerstoff der Luft bald entfärbt werden, titriere man sie rasch).

Normalalkalien und Normalsäuren.

Zur Herstellung der Normalsäuren und Normalalkalien ist man von verschiedener Seite in verschiedener Weise vorgegangen. Gay-Lussac ging aus von reinem, trockenem kohlenst. Natrium; Mohr nahm die reine krystallisierte Oxalsäure zur Grundlage; Fleischer stellt seine Normalsalzsäure und sein Halbnormalammoniak unter Zuhilfenahme von Calciumcarbonat her u. s. w. Will man die Gewichtsanalyse zu Hilfe nehmen, so kann man einfach in Salzsäure oder Schwefelsäure von passender Concentration mit Silber- resp. Chlorbaryumlösung den Gehalt an HCl resp. SO_4H^2 bestimmen und diese Säuren dann entsprechend verdünnen. (Man kann schliesslich auch Salzsäure gegen $\frac{1}{10}$ Silberlösung massanalytisch einstellen, worüber der Abschnitt »Fällungsanalysen« zu vergleichen.)

Wir werden hier zunächst 3 Methoden näher besprechen:

- 1) die Methode von Mohr. (Normaloxalsäure und Normalalkali.)
- 2) die Methode von Fleischer. (Normalsalzsäure und Halbnormalammoniak.)

1) Ueber das Verhalten von Ammoniak zu Phenolphthaleïnlösung vgl. pag. 35.

- 3) die Methode der Pharmacopoea germanica. Ed. II.
(Normalsalzsäure und Normalkali.)

Dann soll als Anhang

- 4) die Darstellung von Normalsalzsäure und Normalschwefelsäure unter Zuhilfenahme der Gewichtsanalyse erwähnt werden.

1) Methode von Mohr. Mohr geht aus von der krystallisierten Oxalsäure, $C^2O^4H^2 \cdot 2H^2O$, die sich durch öfteres Umkrystallisieren leicht in reinem Zustande beschaffen lässt. Sie sei aschenfrei und nicht verwittert. Das Moleculargewicht der krystallisierten Oxalsäure ist 126, das Aequivalentgewicht — die Oxalsäure ist zweibasisch — 63. Zur Herstellung der Normaloxalsäure wird man also 63 g rein krystallisierter Oxalsäure abwägen, in destilliertem Wasser lösen und die Lösung bei $14^\circ R.$ ($17.5^\circ C.$) auf 1 Liter verdünnen.

Wie man sieht, hängt die Richtigkeit der Normallösung ganz davon ab, dass auch wirklich reine, genau 2 Mol. Krystallwasser haltende Oxalsäure genommen wird.

Zur Herstellung der Normalkalilösung, die das Aequivalentgewicht des Kaliumhydroxydes in Grammen, also 56 g KOH, im Liter enthalten soll, bereitet man sich zunächst eine Lösung von reinem, kohlensäurefreiem Aetzkali, die im Liter etwa 60—70 g KOH enthält. Um die wirkliche Stärke derselben festzustellen, misst man 10^{cc} Normaloxalsäure in ein Becherglas und lässt nun, nachdem man diese mit Lackmustinktur rot gefärbt hat, aus einer Burette von der Kalilösung so lange zufließen (zuletzt tropfenweise), bis eben Blaufärbung eintritt. Man wiederholt diesen Versuch, bis man übereinstimmende Resultate hat, und kennt nun die Stärke der Kalilösung.

Hätte man hiebei beispielsweise auf je 10^{cc} Normaloxalsäure gebraucht 9.1^{cc} Kalilösung, so hätte man, um Normal-

kali zu erhalten — da 10^{cc} Normalkali gleich 10^{cc} Normaloxalsäure sind — je 9,1^{cc} Kalilösung auf 10^{cc} zu verdünnen, d. h. zu 910^{cc} der Kalilösung 90^{cc} Wasser zuzufügen.

Wenn man die Kalilösung nun in dieser Weise zur Normallösung verdünnt hat, so muss diese angebliche Normallösung noch der Urprüfung unterworfen werden. Man misst nochmals 10^{cc} Normaloxalsäure ab, setzt Lackmuslösung zu und lässt von der angeblichen Normalkalilösung zufließen bis eben zur Blaufärbung. War die Lösung wirklich normal, so werden genau 10^{cc} hinreichen; verbraucht man weniger als 10^{cc}, so ist die Kalilösung entsprechend weiter zu verdünnen. Findet man endlich, dass man die Kalilösung zu weit verdünnt hat, so muss man wieder eine entsprechende Menge der stärkeren ursprünglichen Kalilösung zufügen. Wie gross die Mengen der stärkeren und der schwächeren Lauge sind, die man mischen muss, ergibt sich aus folgender Berechnung.

Zur Herstellung von $x+y$ Kubikcentimetern Normalkali müssen x Kubikcentimeter der stärkeren und y Kubikcentimeter der schwächeren Flüssigkeit gemischt werden.

10^{cc} der Oxalsäurelösung seien gleich a Kubikcentimeter der stärkeren Flüssigkeit (a ist also kleiner als 10), und 10^{cc} der Oxalsäurelösung seien gleich b Kubikcentimeter der schwächeren Flüssigkeit (b also grösser als 10). Es sättigen somit x Teile der stärkeren Flüssigkeit $\frac{10 \cdot x}{a}$ Kubikcentimeter Normalsäure, und ebenso sättigen y Teile der schwächeren Flüssigkeit $\frac{10 \cdot y}{b}$ Kubikcentimeter Normalsäure.

Wir haben demnach $\frac{10 \cdot x}{a} + \frac{10 \cdot y}{b} = x+y$, woraus

$$10bx + 10ay = abx + aby$$

$$10bx - abx = aby - 10ay$$

$$bx(10-a) = ay(b-10), \text{ woraus endlich}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{a(b-10)}{b(10-a)}$$

Wir hätten so, um $x+y$ Kubikcentimeter Normalkali zu erhalten,

$a(b-10)$ Kubikcentimeter der stärkeren und

$b(10-a)$ Kubikcentimeter der schwächeren Flüssigkeit zu mischen.

Nehmen wir nun beispielsweise an, es seien 10^{cc} Normaloxalsäure neutralisiert worden von 9,1^{cc} der stärkeren und 10,2^{cc} der schwächeren

Lauge; es sei demnach $a = 9,1$,

$$b = 10,2,$$

so haben wir $x = a(b-10) = 9,1(10,2-10) = 1,82$

und $y = b(10-a) = 10,2(10-9,1) = 9,18$,

d. h. um 1,82 + 9,18 oder 11^{cc} Normalkali zu erhalten, müssen wir 1,82^{cc} der stärkeren mit 9,18^{cc} der schwächeren Lauge mischen. Wir werden 182^{cc} der einen mit 918^{cc} der andern Lauge mischen und so 1100^{cc} Normalkali erhalten.

Dass wir richtig gemischt haben, ergibt sich aus Folgendem: Von der stärkeren Lauge sind 910^{cc} gleich einem Liter Normalkali, enthalten demnach 56 g KOH; von der schwächeren Lauge enthalten 1020^{cc} (=1000^{cc} Normalkali) 56 g KOH. Es enthalten

182^{cc} der stärkern Lauge 11,2 g KOH,

918^{cc} der schwächern Lauge 50,4 g KOH, und

1100^{cc} der Normallauge 61,6 g KOH.

Dieselbe Zahl 61,6 berechnet sich aber auch aus der Proportion $1000 : 56 = 1100 : x$;

$$x = \frac{56 \cdot 11}{10} = 61,6, \text{ d. h. da 1 Liter Nor-}$$

malkali 56 g KOH enthält, sind in 1100^{cc} 61,6 g KOH enthalten.

Zur Bestätigung der Richtigkeit der ausgeführten Rechnung kann auch folgende Berechnung dienen:

$$1100 = x + y \quad (\text{demnach } x = 1100 - y \text{ und } y = 1100 - x).$$

$$1100 \cdot 10 = x \cdot 9,1 + y \cdot 10,2$$

$$1100 \cdot 10 = x \cdot 9,1 + (1100 - x)10,2$$

$$11000 = x \cdot 9,1 + 11220 - x \cdot 10,2$$

$$11000 = x(9,1 - 10,2) + 11220$$

$$x \cdot 1,1 = 220$$

$$x = 200.$$

$$1100 \cdot 10 = (1100 - y)9,1 + y \cdot 10,2$$

$$11000 = 10010 - y \cdot 9,1 + y \cdot 10,2$$

$$y \cdot 1,1 = 990$$

$$y = 900.$$

$$1100 \cdot 10 = 200 \cdot 9,1 + 900 \cdot 10,2$$

$$1100 = 20 \cdot 9,1 + 90 \cdot 10,2$$

$$1100 = 182 + 918.$$

Es sind sonach

182 ^{cc} Kaliumhydroxydlösung, v. welcher 9,1 ^{cc}	} 10 ^{cc} Oxal-	
u. 918 ^{cc} » » » 10,2 ^{cc}		säurelösung
zu 1100 ^{cc} zu mischen, von welcher dann 10,0 ^{cc}		sättigen.

Wollen wir wissen, wieviel C.C. der stärkeren und wieviele der schwächeren Lauge zu 1000^{cc} der Normallösung erforderlich sind, so setzen wir einfach an:

$$1100 : 1000 = 182 : x$$

$$1100 : 1000 = 918 : x.$$

Es ergibt sich so, dass 165,5° der stärkeren mit 834,5° der schwächeren Lauge zu mischen sind.

Hat man in dieser Weise die Normalkalilösung korrigiert, so ist selbstverständlich eine neue Urprüfung vorzunehmen, und die Normallösung ist erst dann als wirklich normal zu benutzen, wenn bei dieser, resp. der letzten Urprüfung ihre genaue Uebereinstimmung mit der Normaloxalsäurelösung constatirt ist. — Die Normalkalilösung wird, um sie vor der Kohlensäure der Luft zu schützen, in Flaschen aufbewahrt, in deren einfach durchbohrten Kork man ein mit Natronkalk beschicktes Glasrohr eingefügt hat.

(Selbstverständlich kann man nun von der Normaloxalsäure ausgehend auch andere Normalkalilösungen herstellen, beispielsweise Normalnatron, Normalätzbaryt, Normalammoniak, oder, wie dies besser geschieht, Halbnormalammoniak etc., ebenso von dem Normalkali ausgehend Normalsalzsäure, Normalschwefelsäure etc. Es sei nur daran erinnert, dass je 1 Liter

Normalnatron (Aeq. NaOH) . .	40 g NaOH
Normalammon (Aeq. NH ³) . .	17 g NH ³
Normalätzbaryt (Aeq. $\frac{\text{BaO}^2\text{H}^2}{2}$)	85,5 g Ba(OH) ²
Normalsalzsäure (Aeq. HCl) .	36,5 g HCl
Normalschwefelsäure (Aeq. $\frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{2}$)	49 g SO ⁴ H ²

u. s. w. enthält. Das Weitere über die Art der Herstellung ergibt sich aus den folgenden Abschnitten wohl von selbst.)

2) Methode von Fleischer. Fleischer stellt Normalsalzsäure und Halbnormalammoniak her unter Zugrundelegung von reinem kohlen. Kalk. Die Anwendung von Salzsäure und Ammoniak bietet eine Reihe von Vorteilen dar: Salz-

säure bildet mit den alkalischen Erden keine unlöslichen Salze, Ammoniak greift die Flaschen weniger an, als Kali, zieht auch Kohlensäure aus der Luft nicht so gierig an etc. (Normales Ammoniak würde noch zu leicht Ammoniakgas beim Stehen abgeben, deshalb ist halbnormale Lösung vorzuziehen.)

Die Richtigkeit der Lösungen hängt wesentlich von der Reinheit des angewendeten kohlen. Kalks ab. Man verwende deshalb entweder frisch zerriebenen, auf seine chemische Reinheit geprüften Kalkspath oder chemisch reinen, gefällten kohlen. Kalk. (Letzteren trockne man vor dem Abwägen bei nicht zu hoher Temperatur, etwa bis eben die Tiegelwandungen rot zu werden beginnen; ersterer muss möglichst fein zerrieben werden.)

Das Moleculargewicht des CaCO_3 ist 100; ein Molecul CaCO_3 neutralisiert 2 Mol. HCl ; das Aequivalentgewicht des CaCO_3 ist sonach 50. 50 g CaCO_3 sollen genau ein Liter Normal-salzsäureneutralisieren, resp. 1 g CaCO_3 20^{cc} Normalsäure. Will man demnach verdünnte Salzsäure in Normalsalzsäure überführen, so ermittelt man wie viele Kubikcentimeter erforderlich sind, um 1 g CaCO_3 zu neutralisieren; diese Anzahl entspricht dann 20^{cc} Normalsäure, und in diesem Verhältnisse endlich ist die Säure zu verdünnen, dass sie normal werde.

Man stelle sich nun zunächst Salzsäure und Ammoniaklösungen her, die stärker sind, als die gewünschten Normallösungen. (Die Normalsalzsäure soll enthalten 36,5 g HCl , das Halbnormalammon $\frac{17}{2}$ g = 8,5 g NH_3). Man verdünnt cca 200^{cc} reine konc. Salzsäure, ebenso cca. 120^{cc} Aetzammonflüssigkeit auf je 1 Liter. Man gibt sodann 20^{cc} dieser verdünnten Säure in ein Becherglas, fügt Lackmustinktur hinzu und lässt aus der Burette Ammoniak zufließen, bis eben Blaufärbung eintritt. Diesen Versuch wiederholt man, bis man

durch übereinstimmende Titrierungen sicher weiss, wie viel Kubikcentimeter Ammoniak erforderlich sind zur Neutralisation von 20^{cc} Säure.

Hat man so die relative Stärke von Salzsäure und Ammoniak festgestellt, dann wäge man genau 1 g CaCO_3 ab¹⁾, spüle mit destilliertem Wasser (cca. 50^{cc}) in ein Becherglas und lasse aus der Burette genau 20^{cc} Salzsäure zufließen. Man erwärme nun ganz gelinde, um die beim Lösen des CaCO_3 entstehende Kohlensäure auszutreiben, selbstverständlich nicht so hoch, dass Salzsäure mit weggehen kann. Auch bedecke man das Becherglas mit einem Uhrglase, um Wegspritzen von Flüssigkeitsteilen zu verhüten. Hat sich der kohlens. Kalk gelöst, so kühle man die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser ab, füge Lackmuslösung hinzu und lasse zu der zwiebelroten Lösung aus der Burette wieder Ammoniak bis zur Blaufärbung zufließen. Diesen Versuch wiederhole man, bis übereinstimmende Resultate vorliegen. Man erfährt durch dieses Zurücktittieren, wie viel CC. Salzsäure überschüssig waren über die zur Neutralisation von 1 g CaCO_3 erforderliche Anzahl.

Wie nun die Salzsäure auf »normal« zu verdünnen ist, sei an folgendem Beispiel gezeigt.

20^{cc} der ursprünglichen verdünnten Salzsäure waren gleich 23,4^{cc} der Ammonlösung. 1 g CaCO_3 wurde in 20^{cc} Salzsäure gelöst; es waren zur Blaufärbung noch erforderlich 5,6^{cc} Ammoniak. Wie viel CC. Salzsäure entsprechen diese? Wir haben, da nach der Proportion

$$23,4 : 20 = 5,6 : x$$

$$x = \frac{20 \cdot 5,6}{23,4} = 4,79$$

1) Bequemer wird man hier und immer eine aliquote Menge genau abwägen und umrechnen.

ist, 4,79^{cc} Salzsäure im Ueberschuss, also $1 \text{ g CaCO}_3 = 20 - 4,79 = 15,21^{\text{cc}}$ Salzsäure. Je 15,21^{cc} sind auf 20^{cc} zu verdünnen, dass sie normal werden. Haben wir nun beispielsweise noch 920^{cc} der Salzsäurelösung, so sind diese nach der Proportion

$$15,21 : 20 = 920 : x$$

auf $\frac{920 \cdot 20}{15,21} = 1209,7^{\text{cc}}$ zu verdünnen.

Will man andererseits 1000^{cc} Normalsalzsäure erhalten, so hat man nach Proportion

$$20 : 15,21 = 1000 : x$$

$\frac{1000 \cdot 15,21}{20}$, d. h. 50mal 15,21 = 760,5^{cc} Salzsäure zum

Liter zu verdünnen.

Mit dieser vermutlichen Normalsalzsäure führt man nun die Urprüfung aus: man ermittelt zunächst wieder, wie Salzsäure und Ammon gegenseitig stehen, löst dann 1 g CaCO_3 in 25^{cc} der Normalsäure und ermittelt mit Ammon den Ueberschuss an Säure. Es müssen 5^{cc} Säure überschüssig sein. Ist die Säure zu concentrirt, so wird sie nochmals verdünnt, ist sie zu verdünnt, so wird sie — vgl. pag. 24. — mit der stärkeren ursprünglichen Säure gemischt.

Ist die Salzsäure normal, so nehme man 20^{cc} und ermittle — in mehreren Versuchen — wie viel Ammoniak diese neutralisieren; diese Menge werde da wir mit Halbnormalammon operieren wollen, auf 40^{cc} verdünnt, resp. die 25fache Menge auf 1000^{cc}.

3) Methode der Pharmacopoea Ed. II. Die Vorschriften lauten:

Normalsalzsäure. (Liquor acidihydrochlorici volumetricus.) »146 g Salzsäure vom sp. G. 1,124 mit Wasser zum Liter verdünnt. — 1 g reinstes,

frisch geglühtes Natriumcarbonat muss 18,8^{cc} (?; richtiger 18,9) dieser Säure zur Sättigung gebrauchen.«

Normalkali. (Liquor kalii hydrici volumetricus.) »Eine reine, verdünnte, farblose und kohlen-säurefreie Kalilauge. — 1 g Oxalsäure muss 15,9^{cc} der volumetrischen Kalilösung zur Sättigung gebrauchen.«

Es beruht die Genauigkeit der Normalsalzsäurelösung auf der richtigen Bestimmung des spec. Gewichtes der officinellen 25prozentigen reinen Salzsäure. — Die Richtigkeit der Prüfung der Normalkalilösung hängt von der Reinheit und dem richtigen Wassergehalt der krystallisierten Oxalsäure ab.

Die officinelle Salzsäure ist 25prozentig; 146 g enthalten demnach 36,5 g HCl und liefern, zum Liter verdünnt, 1000^{cc} Normalsalzsäure. Das Aequivalentgewicht des Natriumcarbonates ist $53 = \left(\frac{\text{Na}^2\text{CO}^3}{2}\right)$; 1 g Natriumcar-

bonat ist sonach $= \frac{1000}{53} = 18,87$ d. h. 18,9^{cc} Normalsalzsäure. — Zur Ausführung der vorgeschriebenen Urprüfung löse man 1 g reinstes, frisch geglühtes Natriumcarbonat in destilliertem Wasser und ermittle — nach dem bei Bestimmung der Carbonate pag. 35 ff. Gesagten — die zur Neutralisation nötige Menge an Normalsalzsäure entweder direkt nach Zusatz von Cochenilletinktur oder besser und genauer indirekt unter Anwendung der Phenolphthaleinlösung. (In letzterem Falle fertige man zunächst nach der unten gegebenen Vorschrift die Normalkalilösung und kontrolliere sie mit Oxalsäure, wie dort beschrieben. Dann stelle man die angebliche Normalsalzsäure gegen die Normalkalilösung richtig und prüfe sie schliesslich mittelst Natriumcarbonats. Entsprechen 20^{cc} der Säure 20^{cc} der Kalilösung und nimmt man auf 1 g Na^2CO^3 25^{cc} Normalsalzsäure,

verjagt unter gelindem Erwärmen die Kohlensäure und titriert nach Zusatz von Phenolphthaleinlösung mit Normalkali zurück, so sind 6,1^{cc} der Kalilösung erforderlich.) — Die Korrektion unrichtiger Normalsäuren ergibt sich aus pag. 29 und 30.

Hat man die Normalsalzsäure zuerst bereitet, so kann man von ihr ausgehend jede Kalilösung in eine normale verwandeln. Man messe 10^{cc} normale Salzsäure ab, versetze mit Lackmus-, beziehungsweise Phenolphthaleinlösung und ermittle nun, wie viele CC. der verdünnten Kalilösung bis zum Umschlag der Färbung gebraucht werden. Man wiederhole diesen Versuch, bis übereinstimmende Zahlen sich ergeben, und verdünne die 100fache Menge der zur Neutralisation von 10^{cc} Salzsäure gebrauchten CC. Kalilauge auf ein Liter.

Die Pharmacopoea Ed. II. geht zur Herstellung der Normalkalilösung von der krystallisierten Oxalsäure ($C^2O^4H^2 \cdot 2H^2O$) aus. Das Aequivalentgewicht derselben ist 63 (vgl. pag. 23); 63 g entsprechen einem Liter Normalkali, 1 g entspricht $\frac{1000}{63} = 15,87$ d. h. 15,9^{cc} Normalkali.

Man löse zur Herstellung der Normalkalilösung 1 g reine krystallisierte Oxalsäure in destilliertem Wasser, füge Lackmus-, resp. Phenolphthaleinlösung zu und lasse nun von einer verdünnten Kalilösung aus der Burette zufließen, bis Farbumschlag eintritt. Diesen Versuch wiederhole man, bis übereinstimmende Resultate erzielt sind. Aus dieser Zahl kann man dann berechnen, wie viele C.C. der Kalilauge zum Liter zu verdünnen sind: hätte man für 1 g Oxalsäure beispielsweise gebraucht 13,7^{cc} Kalilauge, so wäre anzusetzen:

$$15,9 : 13,7 = 1000 : x$$

und $x = \frac{1000 \cdot 13,7}{15,9} = 861,6$; d. h. 862^{cc} wären zum Liter

zu verdünnen. — Mit dieser Normalflüssigkeit macht man dann die Urprüfung; selbstverständlich kann man mit derselben auch die Normalsalzsäure kontrollieren, was jedenfalls von Nutzen sein wird.

4) Gewichtsanalytische Methode. Zur Bereitung der Normalsalzsäure, bez. Normal-schwefelsäure auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt man unter Anwendung von je 10 oder 20^{cc} einer

Salzsäure vom spec. Gewicht 1,018 — 1,019

oder Schwefelsäure » » » 1,032 — 1,033

nach Gewichtsanalyse, 1, resp. 12 den Gehalt von HCl, resp. SO⁴H² und verdünnt dann den Rest der Säure auf den Normalgehalt.

Das Arzneibuch gibt über die Darstellung der Normallösung nichts an; es schreibt einfach:

Normalsalzsäure (Acidum hydrochloricum volumetricum). 36,5 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthaltend.

Normalkalilauge (Liquor kalicaustici volumetricus). 56 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter enthaltend.

Bestimmung von Basen.

Mit Hilfe der Normal Säuren kann man in einfachster Weise die Oxyde und Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erden, sowie freies Ammon bestimmen.

Bei den löslichen Verbindungen misst oder wägt man eine bestimmte Menge der zu prüfenden Substanz ab, löst eventuell in Wasser, fügt Lackmus hinzu und bestimmt nun, wie viele CC. der Normal Säure (bei alkalischen Erden Normalsalzsäure) erforderlich sind, um eben Rotfärbung zu bewirken.

Die Berechnung ergibt sich sehr einfach aus der Ueberlegung, dass 1 Liter Normalsäure ein Grammäquivalent der Base neutralisiert, dass also jeder CC. Säure dem Aequivalentgewicht der betreffenden Base in Milligrammen ausgedrückt entspricht:

$$1^{\text{cc}} = 0,056 \text{ KOH} = 0,040 \text{ NaOH} = 0,017 \text{ NH}^3 = 0,0855 \frac{\text{Ba(OH)}^2}{2} \dots$$

$$1^{\text{cc}} = 0,047 \frac{\text{K}^2\text{O}}{2} = 0,031 \frac{\text{Na}^2\text{O}}{2} = 0,0765 \frac{\text{BaO}}{2} \dots$$

Man hat einfach die Zahl der verbrauchten CC. mit dieser Zahl zu multiplizieren, um zu erfahren, wie viele Gramme von KOH, NH^3 etc. in der abgewogenen oder abgemessenen Menge enthalten waren.

Will man bei den hieher gehörigen unlöslichen Oxyden die analoge Bestimmung ausführen, so wähle man die Restmethode, d. h. man löse eine abgewogene Menge bei nicht zu hoher Temperatur in gemessener überschüssiger Salzsäure und titriere dann (nach dem Erkalten der Lösung!) den Ueberschuss an Salzsäure mit Halbnormalammon zurück. — Die Hälfte der verbrauchten CC. Halbnormalammon subtrahiere man von der Anzahl CC. Salzsäure; aus dem Rest der Salzsäure berechne man das Oxyd.

Von solchen Bestimmungen sind in das Arzneibuch aufgenommen:

1) Kalkwasser (Aqua Calcariae). »100^{cc} Kalkwasser, mit 4^{cc} Normalsalzsäure gemischt, dürfen keine saure Flüssigkeit geben.«

Mit Lackmus-, resp. Phenolphthaleïn- oder Cochenillelösung zu prüfen. — Es ist dadurch, dass

$$1^{\text{cc}} \text{ Normalsalzsäure} = 0,037 \text{ g } \frac{\text{Ca(OH)}^2}{2} = 0,028 \text{ g } \frac{\text{CaO}}{2},$$

ein Minimalgehalt von 0,15 (0,148) g $\frac{\text{Ca(OH)}_2}{2}$, resp. von 0,11 (0,112) g $\frac{\text{CaO}}{2}$ auf je 100^{cc} vorgeschrieben.

2) Ammoniakflüssigkeit (Liquor ammonii caustici). »5^{cc} Ammoniakflüssigkeit sollen zur Sättigung 28—28,2^{cc} Normalsalzsäure verbrauchen.« »In 100 Teilen 10 Teile Ammoniak enthaltend. Spec. Gewicht 0,960.«

Das Ammoniak ist vor dem Titrieren zu verdünnen; dann lässt man, nachdem Cochenilletinktur ¹⁾ zugesetzt, Normalsalzsäure bis zum Farbumschlag zufließen. — 1^{cc} Normalsalzsäure = 0,017 g NH³; 28^{cc} = 0,476 g und 28,2^{cc} = 0,4794 g NH³. Diese sind enthalten in 5^{cc} Flüssigkeit von spec. Gewicht 0,960 = 4,8 g, entsprechen also einem Gehalte von 9,9—10% (genauer 9,92—9,99%).

3) Kaliumhydroxyd. (Kali causticum fusum). »10^{cc} einer Lösung von 5,6 g des Präparates in 100^{cc} sollen zur Sättigung mindestens 9^{cc} Normalsalzsäure bedürfen«.

Nach dem Wortlaute wären 5,6 g des Präparates genau abzuwägen, in Wasser zu lösen und dann die Lösung (nach dem Erkalten!) auf 100^{cc} zu verdünnen. Man hätte dann beim 100prozentigen Kaliumhydroxyd eine Normallösung, von der 10^{cc} genau 10^{cc} der Normalsäure neutralisieren würden; würden dagegen 10^{cc} einer so bereiteten Lösung nur 9^{cc} Normalsäure zur Sättigung erfordern, so läge auch 90prozentiges Kaliumhydroxyd vor. Da nun aber Kaliumhydroxyd begierig sowohl Wasser als Kohlensäure aus der Luft anzieht, es also fast unmöglich ist, 5,6 g genau ab-

1) Phenolphthaleïn ist nach Bekurts nicht anwendbar, da es erst durch einen bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak rot gefärbt wird; in obigem Falle würde der Farbumschlag so- nach zu frühe eintreten.

zuwägen, verfährt man wohl am besten in folgender Weise.

Man gibt in ein trockenes, mit Stöpsel verschliessbares Wägegläschen cca. 5—6 g des Präparates und wägt; hierauf gibt man rasch das Kaliumhydroxyd in einen kleinen für CC. graduierten Masscylinder und wägt das Wägegläschen mit etwa darin haftenden Resten von Kaliumhydroxyd zurück. Das Kaliumhydroxyd löst man in etwas weniger als der erforderlichen Menge Wasser, lässt die Lösung erkalten und verdünnt nun zu einer Normallösung auf Grund folgender Berechnung: 5,6 g KOH (genauer 5,61 g) entsprechen zu 100^{cc} gelöst einer Normallösung; nun hätten wir aber 5,1 g abgewogen. Die Anzahl CC., auf die wir zu verdünnen haben, ergibt sich dann aus dem Ansatz

$$5,6 : 5,1 = 100 : x$$

zu 91^{cc} (genauer 91,07)^{cc}. Man verdünnt also die Lösung nach dem Erkalten auf 91^{cc} und hat dann gleichfalls der Anforderung des Arzneibuches entsprochen, d. h. eine Lösung hergestellt, von der bei Verwendung von 10^{cc} für jedes $\frac{1}{10}$ ^{cc} Salzsäure 1^o/₁₀ Kaliumhydroxyd zu berechnen ist. 9,8^{cc} Salzsäure würden 98^o/₁₀₀, 9,3^{cc} 93^o/₁₀₀ KOH anzeigen.

10^{cc} dieser Lösung werden nach Zusatz des Indicators mit der Normalsäure auf Farbenumschlag titriert und sollen hierbei mindestens 9^{cc} Säure erfordern.

4) Kaliseife. (Sapo kalinus). »Werden 10 g Kaliseife in 30^{cc} Weingeist gelöst und darauf mit 0,5^{cc} Normalsalzsäure versetzt, so darf sich die Lösung auf Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht rot färben.«

Durch diese Prüfung soll nachgewiesen werden, dass die Seife nicht mehr freies Kaliumhydroxyd enthält, als 0,5^{cc} Normalsäure entspricht, d. h. nicht mehr als 0,28^o/₁₀₀ KOH.

Bestimmung von Carbonaten.

Bei Bestimmung der kohlen s. Salze der Alkalien und alkalischen Erden wendet man in der Regel, wie bei Bestimmung unlöslicher Oxyde, eine Restmethode an; die Alkalicarbonat e lassen sich bei Anwendung von Cochenilletinktur direkt bestimmen.

a) Bei Anwendung der Restmethode wägt man eine bestimmte Menge des Carbonates ab, fügt Wasser und dann eine gemessene, voraussichtlich überschüssige Menge von Normalsalzsäure hinzu. Nun erwärmt man gelinde, bis sich Alles gelöst hat, resp. die Kohlensäure völlig entwichen ist, indem man mit einem Uhrglase bedeckt hält, fügt Lackmuslösung hinzu, lässt erkalten und titriert den Ueberschuss an Salzsäure mit halbnormalem Ammon zurück.

Die Hälfte der CC. Ammon ziehe man von der Anzahl der zugesetzten CC. Salzsäure ab; den verbleibenden Rest an CC. Salzsäure multipliziere man mit dem in Milligrammen ausgedrückten Aequivalentgewichte des fraglichen Carbonates. Hätte man beispielsweise Na^2CO^3 bestimmt und genommen 30^{cc} Normalsäure, zum Zurücktitrieren gebraucht 7,5^{cc} Halbnormalammon, so hätte man (da das Aequivalentgewicht $\frac{\text{Na}^2\text{CO}^3}{2} = 53$)

$$x = \left(30 - \frac{7,5}{2}\right) 0,053,$$

$$\text{d. h. } x = 26,25 \cdot 0,053 = 1,39 \text{ g } \text{Na}^2\text{CO}^3.$$

$$1^{\text{cc}} \text{ Normalsäure} = 0,069 \frac{\text{K}^2\text{CO}^3}{2} = 0,053 \frac{\text{Na}^2\text{CO}^3}{2} =$$

$$0,050 \frac{\text{CaCO}^3}{2} = 0,098 \frac{\text{BaCO}^3}{2} \text{ u. s. w.}$$

b) Zur direkten Bestimmung der Alkalicarbonat e fügt man zur warmen Lösung derselben Cochenilletinktur bis zur

violettroten Färbung und lässt nun Salzsäure bis zur Entfärbung (resp. bis zum Farbumschlag, vgl. pag. 22) zufließen.

Das Arzneibuch schreibt folgende Prüfungen vor:

1) Kaliumcarbonat. (Kalium carbonicum.)
»Mindestens 95 T. Kaliumcarbonat enthaltend.« »1 g Kaliumcarbonat soll zur Sättigung mindestens 13,7^{cc} Normalsalzsäure erfordern.«

Man löse 1 g in Wasser und führe die Bestimmung in oben beschriebener Weise aus. — Da das Äquivalentgewicht des Kaliumcarbonates 69,1 ist, entsprechen 13,7^{cc} Normalsalzsäure $13,7 \cdot 0,069 = 0,9453$ g resp. 94,53% K^2CO^3 .

2) Potasche. (Kalium carbonicum crudum.)
»Mindestens 90 T. Kaliumcarbonat enthaltend.« »1 g des Salzes bedarf zur Neutralisation 13^{cc} Normalsalzsäure.«

Ausführung der Bestimmung wie oben. 13^{cc} = 0,897 g = 89,7 % K^2CO^3 . (Eventuell vorhandenes Aetzkali wird mit titriert und als Carbonat berechnet.)

3) Lithiumcarbonat. (Lithium carbonicum.)
»0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes dürfen nicht weniger als 13,4^{cc} Normalsalzsäure zur Sättigung erfordern.«

Ausführung wie oben! 1^{cc} Normalsäure = 0,037 g Li^2CO^3 ; 13,4^{cc} = 0,4958 in 0,5 g des Präparates = 99,16%. Würde das Präparat erhebliche Mengen von Kalium- oder Natriumcarbonat enthalten, so würde, da Lithiumcarbonat das geringste Äquivalentgewicht besitzt, erheblich weniger Salzsäure zur Neutralisation erfordert werden.

4) Natriumbicarbonat. (Natrium bicarbonicum.) »Die bei einer 15° nicht übersteigenden Wärme ohne Umschütteln erhaltene Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20^{cc} Wasser darf, auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung, nicht sofort gerötet werden; jeden-

falls soll eine etwa entstehende schwache Rötung, auf Zusatz von 0,2^{cc} Normal-Salzsäure, verschwinden.«

Von Natriumcarbonat völlig freies Natriumbicarbonat rötet Phenolphthaleinlösung nicht, wird also auf Zusatz des Indicators nicht gerötet werden. Tritt Rötung ein, d. h. ist Natriummonocarbonat vorhanden, so muss sie auf Zusatz von 0,2^{cc} Säure verschwinden, d. h. sie darf dieses Mass nicht übersteigen. 0,2^{cc} entsprechen zunächst $0,2 \cdot 0,053 \text{ gr} = 0,0106 \text{ g} = 1\% \text{ Na}^2\text{CO}^3$; ferner führt die hier freiwerdende Kohlensäure ein weiteres Molecul Monocarbonat in Bicarbonat über, das ebenfalls Phenolphthalein nicht rötet. Es sind sonach nur 2% Monocarbonat im Bicarbonat gestattet. Soll die Prüfung gelingen, so muss zunächst bei einer 15° nicht überschreitenden Temperatur gelöst werden und muss ferner alles Schütteln beim Lösen unterlassen werden, da sonst Kohlensäure abgespalten wird; auch ist die Bestimmung sofort nach dem Lösen durchzuführen.

5) Natriumcarbonat. (Natrium carbonicum.) »In 100 Teilen enthält es 37 Teile wasserfreies Natriumcarbonat«. »1 g Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7^{cc} Normalsalzsäure erfordern.«

Das krystallisierte Salz ist $\text{Na}^2\text{CO}^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ mit 37 (richtiger 37,1) % Na^2CO^3 ; 7^{cc} Säure entsprechen

$$7 \cdot 0,053 = 0,371 \text{ g} = 37,1 \% \text{ Na}^2\text{CO}^3.$$

6) Entwässertes Natriumcarbonat. (Natrium carbonicum siccum.) »1 g entwässertes Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 14^{cc} Normalsalzsäure erfordern.«

$$14^{\text{cc}} \text{ Säure} = 14 \cdot 0,053 = 0,742 \text{ g} = 74,2 \% \text{ Na}^2\text{CO}^3.$$

Wertbestimmung von Rohsoda und Rohpotasche.

(Vergl. auch techn. chem. Analyse!)

Eine in der chemischen Grossindustrie häufig zu lö-

sende Aufgabe ist die, den Wert von Rohsoda und Rohpotasche zu bestimmen, d. h. zu ermitteln, wie viele Prozente an Carbonat in denselben enthalten sind. (Das in den Rohprodukten vorhandene Hydroxyd wird mit dem Carbonat zusammen berechnet, d. h. es wird dafür eine äquivalente Menge an Carbonat in Rechnung gesetzt, es wird die »Gesamttalkalinität« bestimmt. Ueber die Bestimmung des ätzenden Alkalis neben dem Carbonat, sowie über die vollständige Analyse von Rohsoda und -potasche vgl. pag. 41 bezw. 42.)

Da in den Fabriken die Bestimmung möglichst rasch und unter Vermeidung von Berechnungen ausgeführt werden soll, richtet man die Titrierung so ein, dass jeder CC. der verbrauchten Normalsäure einem Prozent an Na^2CO^3 , resp. K^2CO^3 entspricht. (Vgl. hierüber pag. 11.)

Man wägt sonach von Soda 5,3 g, von Potasche 6,91 g ab und löst diese Menge in destilliertem Wasser. Zur eventuell filtrierten Lösung lässt man aus einer Burette Normalsäure zufließen, bis die saure Reaktion auch nach dem durch gelindes Erwärmen bewirkten Verjagen der Kohlensäure bestehen bleibt. Man notiert die Anzahl der CC. Säure und lässt zur sauren Flüssigkeit Normalkali oder Halbnormalammon zufließen, bis wieder Farbumschlag eintritt. Subtrahiert man nun die CC. Normalkali, resp. die Hälfte der CC. Halbnormalammon von den CC. Säure, so gibt die verbleibende Zahl der wirklich zur Neutralisation verbrauchten CC. Säure die Zahl der Prozente an Natrium- resp. Kaliumcarbonat an. — Hätte man beispielsweise zu der Lösung von 5,3 g Soda 60^{cc} Normal- salzsäure gegeben und dann wieder zur Neutralisation der überschüssigen Salzsäure 1,6^{cc} Halbnormalammon verbraucht, so enthielt die Soda $60 - \frac{1,6}{2} = 59,2 \text{ } \%$ Na^2CO^3 . Dabei

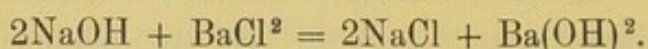
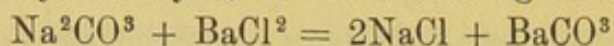
wäre etwa vorhandenes NaOH als Na^2CO^3 berechnet (eventuell vorhandenes K^2CO^3 und KOH ebenfalls als Na^2CO^3); der Rest wäre Wasser und neutrale, indifferente, fremde Substanz. (Man gibt den Gehalt an Soda in der Regel in Graden an; 1 französischer Grad entspricht 1 % Na^2CO^3 , 1 englischer Grad dagegen 1 % Na^2O . Will man französische Grade oder Prozente an Na^2CO^3 in englische Grade oder Prozente an Na^2O umwandeln, so multipliziere man sie mit 0,5849.)

Will man bei obiger Bestimmung sich selbst kontrollieren, ohne nochmals Soda, bezw. Potasche abzuwägen, so löse man die abgewogene Menge zu 100^{cc} und nehme nun je einen bestimmten Teil, beispielsweise 20^{cc} zu jedem Versuche. Man hätte in letzterem Falle die CC. Säure mit 5 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt an Carbonat zu erfahren.

(Will man in der Rohsoda das Natriumhydroxyd neben dem Carbonat bestimmen, so verfähre man nach der nächstfolgenden Methode; die Schwefelsäure lässt sich nach der pag. 44 zu besprechenden Methode bestimmen, wenn man vorher ansäuert und dann mit einer gemessenen Menge Normalchlorbaryum fällt. Chlor bestimme man durch Titrieren mit Silbernitrat nach Neutralisation mit Salpetersäure. — Sollen in Rohsoda auch Schwefelnatrium und unterschwefligs. Natrium bestimmt werden, so kann man in der Weise vorgehen, dass man die verdünnte Lösung mit Essigsäure neutralisiert, Stärkelösung zufügt und mit Jodlösung H^2S und $\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ zusammen bestimmt, dann eine zweite gleiche Probe mit Zinkvitriol zur Entfernung von Na^2S (sowie Na^2CO^3 und NaOH) versetzt, abfiltriert und im Filtrat mit Jod $\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ allein bestimmt. Aus der Differenz der verbrauchten Jodmengen ist H^2S zu berechnen.)

Gleichzeitige Bestimmung ätzender und kohlensaurer Alkalien.

Sollen in einer Lösung ätzende und kohlen-s. Alkalien gleichzeitig bestimmt werden, so kann man durch Fällen mit Chlorbaryumlösung die nötige Trennung ausführen. An Stelle des Alkalicarbonates wird als Niederschlag eine äquivalente Menge an Baryumcarbonat erhalten; statt des Hydroxydes entsteht Baryumhydroxyd, das in Lösung bleibt, z. B.



Die Methode lässt sich natürlich auch zur Prüfung von Rohsoda etc. anwenden.

Man versetzt eine abgemessene Menge der Lösung, resp. die Lösung einer abgewogenen Menge der Substanz siedend mit Chlorbaryumlösung im Ueberschuss, d. h. bis neuer Zusatz keine Fällung mehr bewirkt, und filtriert rasch ab. (Es muss rasch filtriert werden, sonst würde, da die Kohlensäure in der Luft mit den ätzenden Alkalien Alkalicarbonat bildet, auch für diese Baryumcarbonat ausfallen.) Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit Curcumapapier nicht mehr bräunt. Bleibt dabei im Becherglase, worin man die Fällung vorgenommen, etwas Baryumcarbonat hängen, so kann man dieses im Glase selbst sorgfältig mit Wasser auswaschen, ohne es aufs Filter zu bringen.

Auf dem Filter (und an den Wandungen des Becherglases, worin die Fällung stattfand) befindet sich nun eine dem Alkalicarbonat entsprechende Menge von Baryumcarbonat, das Filtrat — das durch die Kohlensäure der Luft getrübt wird — enthält an Stelle des Alkalihydroxydes eine entsprechende Menge von Baryumhydroxyd.

Das Filtrat versetzt man mit gemessener, überschüssiger Salzsäure, erwärmt zur Verjagung der Kohlensäure und titriert nach Zusatz von Lackmuslösung mit Halbnormalammon oder Normalkali zurück. Subtrahiert man die CC. Normalkali oder die Hälfte der CC. Halbnormalammon von den CC. Salzsäure und multipliziert diese mit dem Milligrammäquivalent des Alkalihydroxydes, so erfährt man, wie viel von letzterem vorhanden war.

Den Niederschlag von BaCO_3 gibt man samt dem Filter in das ursprüngliche Becherglas zurück, fügt Normal- salzsäure zu und verfährt, wie bei Bestimmung von Carbonaten. Aus diesen Zahlen berechnet sich der Gehalt an Alkalicarbonat.

Will man sich — bei Uebungsanalysen — selbst kontrollieren, so teile man die Lösung des Gemenges in zwei Teile: in dem einen bestimme man die Gesamttalkalinität, indem man mit Normalsalzsäure im Ueberschusse versetzt, die Kohlensäure verjagt und den Ueberschuss an Salzsäure mit Normalkali zurückmisst; im andern ermittle man, nach obiger Methode, Hydroxyd und Carbonat. Die für Hydroxyd und Carbonat verbrauchten CC. Salzsäure müssen mit den zur Neutralisierung des Gesamttalkalis erforderlichen übereinstimmen. — Man kann auch sämtliche drei Zahlen auf Natrium umrechnen — $1^{\text{cc}} \text{HCl} = 0,023 \text{ g Na}$ — und müssen dann die Natriummengen untereinander stimmen.

Bestimmung alkalischer Erden in löslichen Salzen.

In den löslichen Salzen der alkalischen Erden, ebenso in Magniumsalzen kann man die alkalischen Erden, beziehungsweise die Magnesia in der Weise bestimmen, dass man dieselben mittelst Natriumcarbonates fällt und die ausgefällten Carbonate nun mit Salzsäure und Ammon misst.

Man löst die gewogene Substanz in Wasser, fällt siedend mit Natriumcarbonat, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Bleibt im Becherglase, worin gefällt wurde, an der Wandung etwas Carbonat hängen, so wasche man es direkt dort gut mit Wasser ab, benutze aber dann das gleiche Becherglas zum Wiederlösen des Niederschlags, den man zu diesem Behufe sammt dem Filter hineingibt.

Zum Lösen nimmt man eine gemessene, überschüssige Menge Normalsalzsäure, erwärmt gelinde zum Verjagen der Kohlensäure, fügt Lackmus zu und titriert mit Halbnormalammon zurück.

Die Hälfte der CC. Halbnormalammon subtrahiere man von der angewendeten Salzsäure und multipliciere den Rest mit dem Milligrammäquivalent des betreffenden Erdalkalimetalles, beziehungsweise des Oxydes.

$$\begin{aligned} 1^{\text{cc}} \text{ Normalsalzsäure} &= 0,0685 \frac{\text{Ba}}{2} = 0,04375 \frac{\text{Sr}}{2} \dots\dots \\ &= 0,0765 \frac{\text{BaO}}{2} = 0,05175 \frac{\text{SrO}}{2} \dots\dots \end{aligned}$$

Bestimmung von Schwefelsäure in löslichen Salzen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen bedient man sich ihrer Fällbarkeit durch Chlorbaryum. Man fällt die Schwefelsäure mit einer bekannten Menge Chlorbaryum und ermittelt nun, wie viel Baryum nachher noch in der Lösung vorhanden ist, resp. aus derselben durch Natriumcarbonat gefällt werden kann.

Zum Füllen verwendet man in der Regel eine Normalchlorbaryumlösung, enthaltend $\frac{\text{BaCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}}{2}$, d. h. 122 g krystallisierten Chlorbaryums im Liter. Ein CC. dieser Lösung

fällt 0,040 g SO^3 , oder 0,048 g SO^4 , und das aus einem CC. durch Natriumcarbonat gefällte Baryumcarbonat entspricht einem CC. Normalsalzsäure.

Zur Ausführung löst man das betreffende Sulfat in Wasser und setzt zur kalten Flüssigkeit eine gemessene, überschüssige Menge von Normalchlorbaryum.

Zu der trüben Flüssigkeit, in der das BaSO^4 sich befindet, lässt man nun ohne Weiteres Natriumcarbonatlösung zufließen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit alkalische Reaktion zeigt. Den Niederschlag, aus BaSO^4 und BaCO^3 bestehend, sammelt man auf dem Filter, wäscht aus und bestimmt das BaCO^3 , wie im vorigen Abschnitte angegeben. Die Salzsäure löst nur das BaCO^3 , und die verbrauchten CC. Salzsäure entsprechen direkt einer gleichen Anzahl CC. Chlorbaryumlösung, die mehr vorhanden waren, als zur Fällung der Schwefelsäure nötig.

Zur Berechnung addiert man die Hälfte der CC. Halbnormalammon zu den CC. Chlorbaryum und subtrahiert von dieser Summe die CC. Normalsalzsäure: der Rest ist mit 0,040 (SO^3) oder 0,048 (SO^4) zu multiplicieren.

Bestimmung von Ammoniak in Salzen.

Will man in Ammonsalzen das Ammoniak bestimmen, so muss dies zunächst durch Destillation mit Kali- oder Natronlauge in Freiheit gesetzt und dann geeignet in Säuren aufgefangen werden.

Zur Destillation und Kondensation des Ammoniaks dient folgender Apparat (Fig. 5): Ein Rundkolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, der in einem Sandbade oder auf einer Asbestscheibe ruht, ist mit dem Halse so an einem Stativ ¹⁾ befestigt dass dieser

1) Ist in der Zeichnung der Vereinfachung halber weggelassen!

mit dem Träger des Stativs etwa einen Winkel von 45 Grad bildet. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten

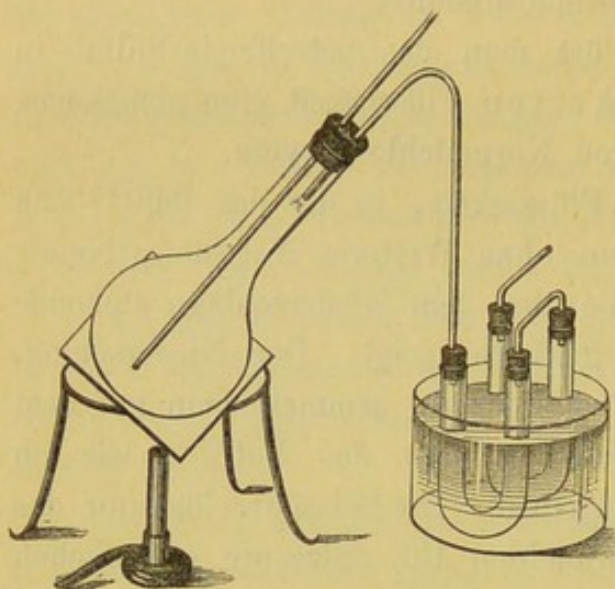


Fig. 5.

Kautschukpfropf geschlossen. In der einen Bohrung steckt ein gerades, an dem einen Ende in eine geschlossene Spitze ausgezogenes Glasrohr, dessen anderes Ende bis fast auf den Boden des Kolbens reicht; durch die andere Bohrung geht ein unter einem Winkel von ebenfalls

etwa 45 Grad gebogenes Gasentbindungsrohr, einerseits etwas unter dem Pfropf schräg abgeschliffen endigend, andererseits zur Vorlage führend. Diese besteht aus zwei grösseren Uförmigen Röhren, die untereinander mittelst Pfropfen und rechtwinklig gebogenem Glasrohre verbunden sind; die verbindenden Glasrohre endigen etwas unter dem Pfropfen. Bei dem zweiten Uförmigen Rohr ist (am hintern Ende des Apparates) im Pfropfein einfach rechtwinklig gebogenes Rohr (zum schliesslichen Durchsaugen von Luft durch den Apparat) angebracht. Die Uförmigen Vorlagen stehen in einem Kühlgefäss und sind während der Destillation sorgfältig zu kühlen.

Zur Ausführung der Bestimmung gibt man die abgewogene Menge des Ammonsalzes in den Rundkolben und füllt diesen mit Wasser halb voll; in die Vorlagen gibt man einen Ueberschuss von gemessener, mit Lackmus geröteter Normalsäure, den grössern Teil in die erste, den kleineren in die zweite Vorlage, dann in jede soweit Wasser,

dass die ganze in einer Vorlage befindliche Flüssigkeitsmenge beim späteren Durchgehen von Gasblasen bequem in einem Schenkel Platz hat, ohne übergeschleudert zu werden. Hat man sich zunächst überzeugt, dass der Apparat dicht schliesst, so gibt man — indem man rasch öffnet und wieder schliesst — in den Rundkolben festes oder concentrirtes flüssiges Kalium- oder Natriumhydroxyd im Ueberschuss. Erwärmt man nun vorsichtig, so destilliert das durch die Alkalien in Freiheit gesetzte Ammoniak über und wird von der Normalsäure kondensiert.

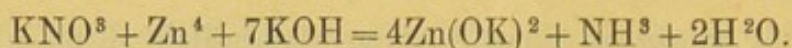
Ist man sicher, dass alles Ammon entwickelt ist, so bricht man von dem zugeschmolzenen Rohr die Spitze ab und saugt durch den ganzen Apparat Luft hindurch, um den noch im Entwicklungskolben befindlichen Rest von Ammoniak gleichfalls in die Säure herüberzubringen.

Die Säuremengen aus den Vorlagen vereinigt man in einem Becherglase, spült die Vorlagen und das Verbindungsstück derselben mit Wasser gut in das Becherglas aus und titriert nun die überschüssige Säure mit Normalkali zurück.

Subtrahiert man die CC. Normalkali oder die Hälfte der CC. Halbnormalammon von den CC. Säure, so hat man nur die restierenden CC. Säure, die wirklich zur Bindung des überdestillierenden Ammoniaks verbraucht sind, mit $0,017 \left(= \frac{\text{NH}^3}{1000} \right)$ oder $0,018 \left(= \frac{\text{NH}^4}{1000} \right)$ zu multiplizieren, um zu erfahren, wieviel NH^3 , resp. NH^4 in dem Salze enthalten war.

Bestimmung von Salpetersäure in Salzen.

Erhitzt man ein salpetersaures Salz mit überschüssiger Alkalilösung und überschüssigem Zinkpulver (oder besser einem Gemenge von Zink- und Eisenpulver), so wird die Salpetersäure in Ammoniak übergeführt:



Es lässt sich hierauf — im Anschluss an die vorige Methode — eine massanalytische Bestimmung der Salpetersäure gründen.

Man gibt in den Ammoniakentwicklungsapparat die abgewogene Menge Salz, dann auf 1 g Substanz cca 20 g eines Gemenges von Zink und Eisen (zu gleichen Teilen) und etwa 10 g Kalium- oder Natriumhydroxyd, erwärmt vorsichtig und hält etwa 2 Stunden lang in gelindem Sieden. Vorher hat man selbstverständlich in die Vorlagen Säure gegeben, wie bei der vorigen Bestimmung, und verfährt man überhaupt weiter, wie dort angegeben.

Da für NO^3H ein NH^3 gebildet wird, entspricht 1^{cc} Normalsäure 0,063 g NO^3H , resp. 0,062 NO^3 und 0,054 g N^2O^5

2

(Aehnlich wie Salpetersäure lässt sich natürlich auch salpetrige Säure in Salzen bestimmen. — Will man Ammoniak neben Salpetersäure bestimmen, z. B. in NH^4NO^3 , so destilliert man zuerst mit Kalilauge das Ammoniak ab und bestimmt dies, dann führt man im Rückstande mit Zink und Kalilauge die Salpetersäure in NH^3 über und ermittelt dieses in analoger Weise.)

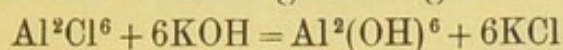
Bestimmung von Thonerde in neutralen Salzen.

Thonerde in neutralen Salzen, also auch in den Alaunen, lässt sich in der Weise alkalimetrisch bestimmen, dass man zur Lösung derselben Normalkali oder Halbnormalammon fließen lässt. Es wird die Thonerde gefällt, und die alkalische Reaktion tritt erst nach der vollständigen Fällung ein; man hat so an dem verbrauchten Normalkali ein Mass für die vorhandene Thonerdemenge. — In den Sulfaten und Alaunen, die leicht

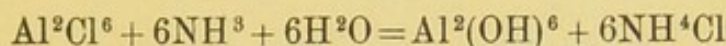
basische Salze liefern würden, ist die Bestimmung nur dann mit Genauigkeit ausführbar, wenn zuvor die Schwefelsäure durch Zusatz von überschüssiger Chlorbaryumlösung entfernt ist.

Man löse also das Thonerdesalz in Wasser, gebe eventuell Chlorbaryumlösung zu, bis alle Schwefelsäure gefällt, und lasse nun nach Zusatz von Lackmus- oder Phenolphtaleinlösung Normalkali oder Halbnormalammon bis zum Farbumschlag zufließen.

Nach den Umsetzungsleichungen



und



entspricht KOH, resp. NH^3 einem sechstel Molecul Al^2O^3 , es ist also

$$1^{\text{cc}} \text{ Normalkali} = 0,01713 \text{ g } \frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{6} = 0,00913 \frac{\text{Al}^2}{6},$$

$$1^{\text{cc}} \text{ Halbnormalammon} = 0,00857 \text{ g } \frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{6} = 0,00457 \frac{\text{Al}^2}{6}.$$

Die Pharmacopoea Ed. II. hatte folgende zwei Bestimmungen aufgenommen; im Arzneibuch fehlen solche.

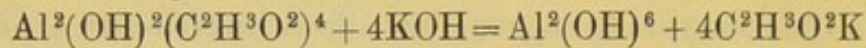
1) Aluminiumsulfat. (Aluminium sulfuricum.) »1 g des Präparates muss mit 10^{cc} Wasser eine farblose Lösung geben und nach Zusatz von 1,2 g Baryumchlorid und einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung 8,3—8,7^{cc} Normalkalilösung bis zur dauernden Rötung verbrauchen«.

1 g $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$ erfordert 1,1 g $\text{BaCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ zur Fällung der Schwefelsäure; 8,3—8,7^{cc} Normalkali entsprechen 0,142—0,149 g Al^2O^3 , die Formel verlangt 0,1497 g.

2) Aluminiumacetatlösung. (Liquor aluminiumi acetici.) »10 g mit der doppelten Menge Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung vermischt, dürfen

nicht weniger als 9,2—9,8^{cc} Normalkalilösung bis zur Rötung gebrauchen, entsprechend 7,5—8,0 T. basisch-essigsaurer Thonerde in 100 Teilen.«

Die basisch-essigsaurer Thonerde ist $\text{Al}^2(\text{OH})^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4$; das Moleculargewicht derselben ist 324,8. Nach der Gleichung



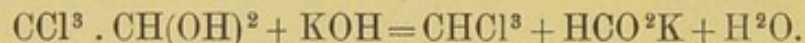
entsprechen 4KOH einem Molecul derselben.

1^{cc} Normalkali ist demnach gleich $\frac{324,8}{4 \cdot 1000} = 0,0812 \text{ g}$;

9,22^{cc} Normalkali entsprechen 0,747 g und 9,8^{cc} 0,796 g $\text{Al}^2(\text{OH})^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4$.

Bestimmung von Chloralhydrat.

Chloralhydrat setzt sich mit Normalkalium in Chloroform und ameisensaures Kalium:



Da die Zersetzung in der Kälte quantitativ verläuft, neutralisiert 1 Mol. Chloralhydrat genau 1 Mol. Kaliumhydroxyd, d. h. 165,5 g Chloralhydrat entsprechen 1 Lit. Normalkali, und 1^{cc} Normalkali = 0,1655 g $\text{C}^2\text{Cl}^3\text{H}^3\text{O}^2$.

Zur Ausführung des Versuches trägt man das abgewogene Chloralhydrat — mindestens 4 g — in die abgemessene, überschüssige Normalkalilösung ein; die Zersetzung geht augenblicklich vor sich, und man kann sofort, durch Zurücktitrieren mit Normalsäure, das überschüssige Normalkali bestimmen. Die zur Zersetzung wirklich verbrauchten CC. Normalkali multipliziert man mit 0,1655.

Bei Anwendung von mindestens 4 g und Benützung von auf $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Bureten ist der Fehler bei dieser Bestimmung kleiner als $\frac{1}{2}$ %. — Freie Salzsäure (als Verunreinigung im Chloralhydrat) entfernt man durch Schütteln der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Kalk.

Massanalytische Bestimmung freier Säuren.

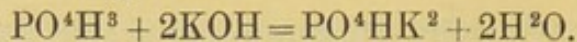
Freie Säuren sind selbstverständlich sehr einfach durch Titrieren mit Normalalkali zu bestimmen. Es ist (vgl. p. 7):

$$\begin{aligned}
 1^{\text{ce}} \text{ Normalalkali} &= 0,063 \text{ g NO}^3\text{H} = 0,062 \text{ g NO}^3 = 0,054 \text{ g } \frac{\text{N}^2\text{O}^5}{2} \\
 &= 0,049 \text{ g } \frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{2} = 0,048 \text{ g } \frac{\text{SO}^4}{2} = 0,040 \text{ g } \frac{\text{SO}^3}{2} \\
 &= 0,0365 \text{ g HCl} \\
 &= 0,075 \text{ g Weinsäure } \frac{(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6)}{2} \\
 &= 0,060 \text{ g Essigsäure } (\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2) \\
 &= 0,046 \text{ g Ameisensäure } (\text{CH}^2\text{O}^2) \text{ etc.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1^{\text{ce}} \text{ Halbnormalammon} &= 0,0315 \text{ g NO}^3\text{H} = 0,031 \text{ g NO}^3 \\
 &= 0,027 \text{ g } \frac{\text{N}^2\text{O}^5}{2} \\
 &= 0,0245 \text{ g } \frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{2} = 0,024 \text{ g } \frac{\text{SO}^4}{2} \\
 &= 0,020 \text{ g } \frac{\text{SO}^3}{2} \\
 &= 0,01825 \text{ g HCl} \\
 &= 0,0375 \text{ g Weinsäure } \frac{(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6)}{2} \\
 &= 0,030 \text{ g Essigsäure } (\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2) \\
 &= 0,023 \text{ g Ameisensäure } (\text{CH}^2\text{O}^2) \text{ etc.}
 \end{aligned}$$

Phosphorsäure lässt sich nach der früheren Annahme durch Normalkali (und Halbnormalammon) nicht bestimmen wegen der amphoteren Reaktion eines Gemenges von K^2HPO^4 und KH^2PO^4 ; neuerdings hat jedoch Geissler gezeigt, dass sie bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator sich genau titrieren lässt, da K^2HPO^4 wohl gegen Lackmus alkalisch reagiert, aber Phenolphthalein nicht rötet.

Die Titration erfolgt nach



1^{cc} Normalkali ist also $= \frac{0,098}{2} = 0,049 \text{ g PO}^4\text{H}^3$. —

Der Gehalt der käuflichen Milchsäure lässt sich nicht ohne Weiteres bestimmen, weil sie immer Milchsäureanhydrid enthält. — Zu concentrirte Säuren sind passend zu verdünnen.

Zur Ausführung der Bestimmung gibt man die abgemessene oder abgewogene Menge der Säure in ein Becherglas, setzt den Indicator zu und lässt nun Alkali bis zum Farbumschlag zufließen. Die verbrauchten CC. Normalkali oder Halbnormalammon sind mit obigen Faktoren einfach zu multiplizieren.

Das Arzneibuch hat folgende Bestimmungen aufgenommen:

1) Acetum. (Essig.) »In 100 T. 6 T. Essigsäure enthaltend.« »10^{cc} Essig müssen 10^{cc} Normalkalilauge sättigen.«

Ausführung wie oben. — 1^{cc} Normalkali = 0,060 g C²H⁴O². 10^{cc} Essig enthalten sonach 10. 0,060 oder 0,60 g Essigsäure, 100 g also 6 g, d. h. 6 % Essigsäure.

Acetum pyrolignosum crudum. (Rohes Holzeisig.) »In 100 Teilen mindestens 6 Teile Essigsäure enthaltend.« »10 g Holzeisig dürfen, nach Zusatz von 10^{cc} Normalkalilauge, nicht alkalisch reagieren.«

Acetum pyrolignosum rectificatum. (Rectificirter Holzeisig.) »In 100 Teilen mindestens 5 Teile Essigsäure enthaltend.« »10^{cc} rectificirter Holzeisig müssen mindestens 8,4^{cc} Normalkalilauge zur Sättigung erfordern.«

8,4. 0,060 = 0,504 g = 5 % Essigsäure.

Acetum Scillae. (Meerzwiebeleisig.) »10^{cc}

müssen zur Sättigung 8,3—8,5^{cc} Normalkalilauge erfordern.«

$8,3 \cdot 0,060 = 0,498$ g, $8,5 \cdot 0,060 = 0,51$ g in 10^{cc},
d. h. 4,98—5,10 ‰.

Acidum aceticum. (Essigsäure.) »In 100 Teilen mindestens 96 Teile Essigsäure enthaltend.« »5^{cc} einer Mischung aus 1 Teil Säure und 9 Teilen Wasser sollen mindestens 8^{cc} Normalkalilauge sättigen.«

8^{cc} Normallauge = $8 \cdot 0,060 = 0,48$ g Essigsäure. 5^{cc} = 0,48 g; die ursprüngliche Säure ist aber auf das Zehnfache verdünnt, enthielt sonach 4,8 g in 5^{cc} = 96 ‰¹⁾.

Acidum aceticum dilutum. (Verdünnte Essigsäure.) »In 100 Teilen 30 Teile Essigsäure enthaltend.« »5^{cc} der Säure sollen 26^{cc} Normalkalilauge sättigen.«

26^{cc} Normalkalilauge = $26 \cdot 0,060 = 0,156$ g $C^2H^4O^2$.
5^{cc} 30 prozentiger Säure (spec. Gew. 1,0412) = 5,206 g;
also entsprechen die 0,156 g 29,96 ‰ $C^2H^4O^2$.

2) *Acidum camphoricum.* (Kamphersäure.)
»1 g Kamphersäure soll 10^{cc} Normalkalilauge sättigen.«

Das Aequivalentgewicht der Kamphersäure $C^8H^{14}(COOH)^2$
ist = $\frac{200}{2} = 100$. 10^{cc} Normallauge = $10 \cdot 0,100 = 1$ g Kamphersäure.

3) *Acidum formicicum.* (Ameisensäure.)
»In 100 Theilen 24—25 Teile Ameisensäure enthaltend.«
»5^{cc} Ameisensäure sollen 28—29^{cc} Normalkalilauge sättigen.«
1^{cc} Normalkali entspricht 0,046g Ameisensäure (CH^2O^2);

1) Berücksichtigt man das spec. Gewicht der auf das Zehnfache verdünnten, 9,6 prozentigen Säure (1,0136), so sind in 5^{cc} der Säure enthalten 0,5068 g Essigsäure; die 8^{cc} Normallauge würden dann nicht 96 ‰, sondern 94,7 ‰ entsprechen! Es ist also besser in solchen Fällen abzuwägen statt abzumessen!

5^{cc} vom spec. Gew. 1,06 wiegen 5,3 g. $28 \cdot 0,046 = 1,288 \text{ g}$
 $= 24,3 \text{ ‰}$; $29 \cdot 0,046 = 1,334 \text{ g} = 25,2 \text{ ‰}$.

4) *Acidum hydrobromicum*. (Bromwasserstoffsäure). »In 100 Teilen 25 Teile Bromwasserstoff enthaltend.« »5^{cc} Bromwasserstoffsäure sollen 18,7^{cc} Normalkalilauge sättigen.«

5^{cc} vom spec. Gew. 1,208 wiegen 6,04 g; $18,7^{\text{cc}} = 18,7 \cdot 0,081 = 1,5147 \text{ g} = 25,08 \text{ ‰}$.

5) *Acidum hydrochloricum*. (Salzsäure.) »In 100 Teilen 25 Teile Chlorwasserstoff enthaltend.« »5^{cc} der Säure sollen 38,5^{cc} Normalkalilauge sättigen.«

1^{cc} Normalalkali = 0,0365 HCl; $38,5 \cdot 0,0365 = 1,40525$;
 5^{cc} von spec. Gew. 1,124 = 5,62 g. 38,5^{cc} entsprechen sonach 25,0 ‰.

6) *Acidum nitricum*. (Salpetersäure.) »In 100 Teilen 25 Teile Salpetersäure enthaltend.« »5^{cc} der Säure sollen 22,9^{cc} Normalkalilauge sättigen.«

1^{cc} = 0,063 g NO³H; $22,9 \cdot 0,063 = 1,4427 \text{ g}$. 5^{cc} vom spec. Gew. 1,153 = 5,765 g. 22,9^{cc} entsprechen sonach 25,0 ‰.

7) *Adeps suillus*. (Schweineschmalz.) »Werden 10 g Schweineschmalz in 10^{cc} Chloroform gelöst, 10^{cc} Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so muss die weingeistige Lösung, nach Zusatz von 0,2^{cc} Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln, rot gefärbt erscheinen.«

Es soll durch diese Reaktion die Säurezahl (vgl. techn. chem. Analyse 41) begrenzt, d. h. es soll nur ein frisches, noch nicht ranzig gewordenes Schmalz zugelassen werden. (Chloroform und Weingeist müssen selbstverständlich säurefrei sein!)

8) *Balsamum Copaivae*. (Copaivabalsam.) »Zu 1 g Copaivabalsam, gelöst in 10^{cc} absolutem Alkohol, setze man 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung und lasse Nor-

malkalilauge, verdünnt mit 3 Raumteilen absolutem Alkohol, zufließen, bis die Flüssigkeit eben beginnt, rot zu werden. Nachdem die Anzahl der hiezu verbrauchten CC Lauge festgestellt ist, setze man von letzterer noch 20^{cc} zu, erwärme die gesamte Flüssigkeit während einer Viertelstunde auf dem Wasserbade und bestimme durch Zurücktitrieren mit Normalsalzsäure, ob ein Teil der nachträglich zugegebenen 20^{cc} Lauge von dem erwärmten Balsam gebunden worden ist. Dieses darf höchstens in sehr geringem Betrage der Fall sein; die bis zum Verschwinden der Rotfärbung erforderliche Menge Salzsäure muss ganz oder nahezu die gleiche sein, wie diejenige, welche von 20^{cc} der genannten Lauge für sich beansprucht wird.

Diese Methode des Arzneibuches, die Bestimmung der Säure- und Esterzahl (vgl. techn. chem. Analyse 41) bezweckte, ist im Neudrucke gestrichen.

9) Mel depuratum. (Gereinigter Honig.) »10 g gereinigter Honig dürfen nicht mehr als 0,4^{cc} Normalkalilauge zur Sättigung erfordern.«

Bestimmung der freien Säure, die als Ameisensäure zu berechnen ist. $0,4 \cdot 0,046 = 0,184$ g. Im rohen Honig, der zur Herstellung des Präparates dient, ist für 10 g eine 0,5^{cc} Lauge entsprechende Menge Ameisensäure ($= 0,5 \cdot 0,046 = 0,230$ g) gestattet; dies erklärt sich durch Verflüchtigung der Säure beim Eindampfen. Der Honig ist vor der Titration zu verdünnen!

10) Pulpa Tamarindorum depurata. (Gereinigtes Tamarindenmus.) »Werden 2 g Mus mit 50^{cc} heissem Wasser geschüttelt, davon 25^{cc} abfiltriert, so dürfen letztere nicht weniger als 1,2^{cc} Normalkalilauge gebrauchen.«

Die 25^{cc} entsprechen 1 g Mus; berechnet man die Säure

als Weinsäure, so entsprechen die $1,2^{\text{cc}} 1,2 \cdot 0,075 = 0,900$, also 9%.

Bestimmung der Acidität von Essig, Wein, Bier.

Bei Bestimmung des Säuregehaltes von farblosem Essig verfährt man in der bei den Titrierungen allgemein üblichen Weise, dass man zu dem abgemessenen oder abgewogenen Quantum einen Indicator setzt und dann mit Alkali austitriert. Bei gefärbten Essigen bedient man sich sogenannter Tüpfelreaktionen, indem man, wenn die Sättigung allmählich eintreten scheint, immer nach neuem Zusatz von Alkali mit dem Glasstabe ein Tröpfchen der Flüssigkeit auf rotes Lackmus- oder gelbes Curcumapapier bringt. Man fährt mit dem Zusatze fort, bis das Papier eben gebläut, resp. gebräunt wird.

Man berechne entweder auf Essigsäure (»Eisessig«, $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$; 1^{cc} Normalkali = 0,060 g; 1^{cc} Halbnormalammon = 0,030 g) oder auf Essigsäureanhydrid (»wasserfreie Essigsäure«, $\frac{\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3}{2}$; 1^{cc} Normalkali = 0,051 g; 1^{cc} Halbnormalammon = 0,0255 g).

Auch bei Wein und Bier, in dem man die Säure nach dem durch gelindes Erwärmen bewirkten Verjagen der Kohlensäure bestimmt, hilft man sich durch Tüpfelreaktionen. Die Gesamtsäure wird bei Wein in Weinsäure-, bei Bier in Milchsäureprozenten ausgedrückt.

$$\begin{aligned}
 1^{\text{cc}} \text{ Normalkali} &= 0,075 \text{ g Weinsäure } \frac{(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6)}{2} \\
 &= 0,090 \text{ g Milchsäure } (\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3); \\
 1^{\text{cc}} \text{ Halbnormalammon} &= 0,0375 \text{ g Weinsäure} \\
 &= 0,045 \text{ g Milchsäure.}
 \end{aligned}$$

Zu den acidimetrischen Bestimmungen ist nachzutragen:

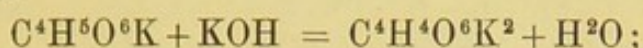
Formaldehydum solutum. (Formaldehydlösung.) „In 100 Tl. etwa 35 Tl. Formaldehyd enthaltend.“
„Werden 5^{cc} Formaldehydlösung in ein Gemisch aus 20^{cc} Wasser und 10^{cc} Ammoniakflüssigkeit eingetragen, und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen, so müssen, nach Zusatz von 20^{cc} Normalsalzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung, bis zum Eintritt der Rosolfärbung wenigstens 4^{cc} Normalkalilauge verbraucht werden.“

10^{cc} Ammoniakflüssigkeit = 56,2^{cc} Normalsalzsäure = 56,2^{cc} Normalammoniak. — 5^{cc} Formaldehydlösung vom spec. Gew. 1,080 = 5,4 g. — Formaldehyd setzt sich mit Ammoniak um in Hexamethylentetramin und Wasser; nach $6\text{CH}^2\text{O} + 4\text{NH}^3 = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ entsprechen 4NH³ 6CH²O. Hiefür wird eine zu bestimmende Ammoniakmenge verbraucht; der Rest an Ammoniak wird mit Salzsäure und Kalilauge zurücktitriert. Dieser Rest soll entsprechen 20^{cc} Normalsalzsäure minus 4^{cc} Normalkalilauge, also 16^{cc} Normalammoniak. Angewandt sind 56,2^{cc} Normalammon, zur Tetraminbildung also verbraucht 56,2—16 = 40,2^{cc} Normalammoniak. Nach obiger Gleichung ist NH³ = $\frac{3}{2}$ CH²O. 1^{cc} Normalammon entspricht, da CH²O = 30,45 mg CH²O; die 40,2^{cc} entsprechen sonach 0,1809 g CH²O. In 5^{cc} = 5,4 g Formaldehydlösung müssen also mindestens vorhanden sein 0,1809 g = 33,5% CH²O.

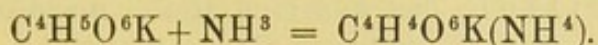
(Hexamethylentetramin reagiert zwar als einsäurige Base alkalisch; wird jedoch das aus obiger Menge entstehende Tetramin nach Verdunsten des Ammoniaks in Wasser gelöst, mit Rosolsäurelösung versetzt und dann mit Normalsalzsäure titriert, so schlägt schon bei Zusatz von etwa 3 Tropfen Säure die violettrote Färbung in Gelb um. Es kann sonach die basische Natur des Tetramins bei obiger Bestimmung vernachlässigt werden.)

Bestimmung von Weinstein.

Zur Prüfung von Weinstein (Tartarus depuratus) kann man sich gleichfalls des massanalytischen Verfahrens bedienen. Es setzt sich der Weinstein mit Kaliumhydroxyd zu neutralem weinsaurem Kalium um:



mit Ammon bildet er weinsaures Kalium-Ammonium:



Es entspricht sonach 1 Mol. KOH, bez. NH^3 einem Molecul Weinstein. 1^{cc} Normalkali = 0,1881 g, 1^{cc} Halbnormalammon = 0,09405 g $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6\text{K}$.

Da der Weinstein in Wasser nur schwer löslich, löst man ihn am besten in einem gemessenen Volum Normal-säure auf und titriert mit Alkali bis zum Umschlagen der Farbe des Indicators. Hätte man nun beispielsweise gebraucht 27,3^{cc} Normalkali und hätte genommen gehabt 10^{cc} Normalsalzsäure, so wären selbstverständlich nur (27,3—10)^{cc}, d. h. 17,3^{cc} Normalkali auf Weinstein umzurechnen, und es wären vorhanden gewesen 17,3 . 0,1881, d. h. 3,25413 g Weinstein.

Oxydimetrie.

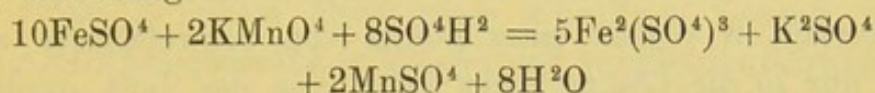
Im übermangansauren Kalium (Kaliumpermanganat, Chamaeleon) besitzen wir ein Oxydationsmittel, das uns eine Reihe niederer Oxyde in höhere überzuführen erlaubt, mittelst dessen wir organische Substanzen ganz oder teilweise in Kohlensäure zu verwandeln vermögen u. s. f. Soweit diese Oxydationsvorgänge nach bestimmten Gleichungen quantitativ verlaufen, wie z. B. bei Ueberführung von Eisenoxydul- in Eisenoxysalz oder bei Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure, lässt sich aus der Menge des verbrauchten übermangansauren Kaliums die Menge des oxydierten Körpers berechnen, und lassen sich so eine Reihe massanalytischer Methoden aufstellen, die man als oxydimetrische Methoden bezeichnet hat, weil bei diesen Vorgängen der Sauerstoff des Permanganates die Oxydation bewirkt.

Indicatorflüssigkeiten sind bei diesen Methoden überflüssig; als Endreaktion benützt man das Auftreten der rötlichen Färbung, die ein geringer Ueberschuss von Kaliumpermanganat in den in der Regel farblosen Flüssigkeiten hervorbringt.

Herstellung der Kaliumpermanganatlösung.

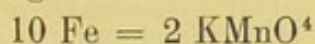
Bei Herstellung der Kaliumpermanganatlösung geht man aus entweder vom metallischen Eisen oder vom

Ferroammonsulfat $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder setzt aus einer Jodkaliumlösung durch das Permanganat Jod in Freiheit, das mit Thiosulfatlösung gemessen wird. Letztere Methode soll später besprochen werden. — Eisen wie Ferroammonsulfat werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit Chamaeleon titriert, wobei nach der Gleichung



das Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert und dafür das Kaliumpermanganat zu Mangansulfat (und Kaliumsulfat) reduciert wird.

Man könnte dieser Gleichung entsprechend Normal- oder $\frac{1}{10}$ Normalchamaeleonlösungen (resp. Zweifach- und Zweizehntelnormallösungen) herstellen, von denen 1 Liter zur Oxydation eines oder eines zehntel Atomes Eisen, also von 56, resp. 5,6 g Fe hinreichen würde. Diese Lösungen müssten, da nach obiger Gleichung



sind, enthalten $\frac{2 \cdot 158,1}{10}$, resp. $\frac{2 \cdot 158,1}{100}$, also 31,62, resp.

3,162 g Kaliumpermanganat. Da jedoch die Kaliumpermanganatlösung rasch — in Folge Zersetzung — ihren Titre ändert, stellt man in der Regel nicht Normal-, sondern empirische Lösungen dar, deren Titre man vor jeder Versuchsreihe frisch bestimmt.

Man stellt sich am zweckmässigsten Lösungen her, die annähernd $\frac{1}{10}$ normal sind, löst also 3—3,5 g Kaliumpermanganat zu einem Liter und stellt diese Lösung nun gegen Eisen oder Ferroammonsulfat ein, d. h. man ermittelt, wie viel CC. dieser Lösung erforderlich sind, um die schwefelsaure Lösung von 0,1 g Eisendraht oder

0,7 g Ferroammonsulfat zu oxydieren. (Das Moleculargewicht des letzteren ist 392, also genau siebenmal so gross, als das Atomgewicht des Eisens.)

Als metallisches Eisen nehme man weichen Eisendraht, sog. Blumendraht; das Ferroammonsulfat muss selbstverständlich völlig rein, oxydfrei und von richtigem Wassergehalt sein. Letzteres löst man vor der Titration in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure auf, da nur so die Lösung nicht sofort von der Luft oxydiert wird. Den Eisendraht löst man — um Oxydation möglichst zu vermeiden — in einem hiezu, wie folgt, vorgerichteten Ventilkölbchen (Fig. 6) in verdünnter Schwefelsäure.

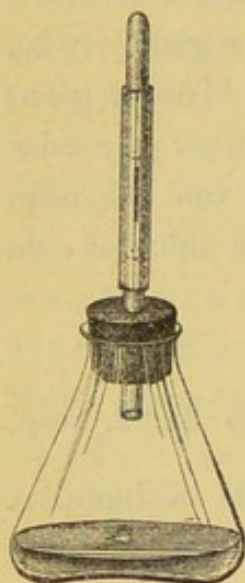


Fig. 6.

Ein Kölbchen von etwa 150—200^{cc} Inhalt ist mit einem einfach durchbohrten Kautschukpfropf geschlossen. Durch die Bohrung ist ein unten schräg abgeschliffenes, etwa 5^{cm} langes Glasröhrchen soweit durchgeschoben, dass es etwa 1^{cm} weit in das Kölbchen hineinragt; über das obere Ende des Glasröhrchens ist ein Stückchen engen Kautschukschlauches gezogen, in das seinerseits ein Stückchen Glasstab eben verschiebbar eingefügt ist. In den Kautschukschlauch hat man etwa in der Mitte mit einem scharfen Federmesser einen 5^{mm} langen Längsschnitt gemacht.

In dies Kölbchen gibt man den zu lösenden Eisendraht und die verdünnte Schwefelsäure, schliesst dasselbe, zieht das im Kautschukschlauch befindliche Glasstäbchen bis über das obere Ende des Schlitzes in die Höhe und erwärmt nun. Es löst sich das Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, und der Wasserstoff, sowie der beim Erwärmen entwickelte Wasserdampf verdrängen die Luft, die

durch den Schlitz entweicht, ohne dass Sauerstoff resp. Luft von aussen eintritt. Hat sich Alles gelöst, so schiebt man das Glasstäbchen wieder bis unter den Schlitz in den Kautschukschlauch und lässt so erkalten, ohne dass Luft Zutreten kann.

Zu der erkalteten Lösung von 0,1 g Eisendraht oder der direkt in einem Becherglase erhaltenen Lösung von 0,7 g Ferroammonsulfat in Wasser und verdünnter Schwefelsäure lässt man nun aus einer Gay-Lussac'schen Burette Chamaeleonlösung zufließen, bis eben bleibende Rötung eintritt. Es ist dabei Sorge zu tragen, dass immer Ueberschuss an Schwefelsäure vorhanden ist; entgegengesetzten Falles würde das Permanganat nicht bis zu Manganosulfat reduziert werden, es würden braune Abscheidungen oder wenigstens bräunliche Trübung erfolgen.

Hat man in dieser Weise mittelst mehrerer übereinstimmender Versuche den Titre der Chamaeleonlösung festgestellt, so ist diese zum Gebrauche fertig. Sie ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Pharmacopoea Ed. II. wendete eine beträchtlich verdünntere Kaliumpermanganatlösung an, während das Arzneibuch diese nicht mehr als volumetrische Lösung anführt. Die Vorschrift war folgende:

Kaliumpermanganatlösung. (Liquor Kalii permanganici volumetricus.) »1 g Kaliumpermanganat wird in Wasser zum Liter gelöst. 0,1 g reinsten Eisendrahtes muss nach seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure 56,2^{cc} dieser Lösung bis zum Eintritt der roten Farbe verbrauchen.«

Die Richtigkeit der Permanganatlösung ist von dem

Grade der Reinheit des Kaliumpermanganates abhängig. Der Gehalt des Eisendrahtes an reinem Eisen (durchschnittlich 99,6—99,7 %) ist bei der Bestimmung, dass 56,2^{cc} 0,1 g Eisen entsprechen, schon berücksichtigt ¹⁾. — Nach der Gleichung (auf pag. 59) entsprechen 10 At. Fe (560) 2 Mol. KMnO_4 (316,2). Daher

$$316,2 : 560 = 1 : x$$

$$x = 1,771$$

d. h. 1,771 g Fe = 1 g KMnO_4 . Ferner

$$1,771 : 1000 = 0,1 : x$$

$$x = 56,465$$

d. h. 0,1 g reines Eisen würde bei Anwendung absolut reinen Permanganates 56,465^{cc}, d. h. 56,5^{cc} entsprechen. Man wird wohl gut thun, die Permanganatlösung zuerst etwas concentrierter zu machen, d. h. das Gramm KMnO_4 etwa zu 900^{cc} zu lösen, die Lösung dann, wie oben des Näheren besprochen, gegen Eisen einzustellen und entsprechend zu verdünnen.

Hätte man beispielsweise zu 900^{cc} gelöst, dann zweimal mit Eisen, wie oben, eingestellt und je für 0,1 Eisen 52,7^{cc} Chamaeleon gebraucht, so wäre die Lösung im Verhältnis von 52,7 : 56,2 zu verdünnen. Hätte man von der Lösung noch übrig 780^{cc}, so entsprächen diese nach der Proportion

$$52,7 : 56,2 = 780 : x$$

$\frac{56,2 \cdot 780}{52,7}$. d. h. 831,7 oder 832^{cc}; es wären sonach derselben noch 52^{cc} Wasser zuzufügen.

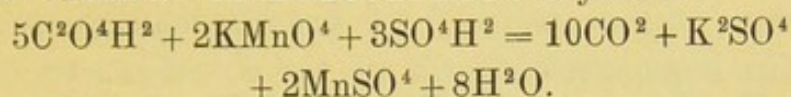
Anfertigung der Normaloxalsäure.

Ist bereits pag. 23 besprochen. — Die Normal-

1) Dies setzt voraus, dass der Eisendraht auf Zehntelmilligramme genau gewogen wurde!

oxalsäure kann eines Teils dazu dienen, die Chamaeleonlösung auf ihren Titre zu prüfen, anderes Teils findet sie Anwendung bei Bestimmung von Kalk, Braunstein etc.

Durch Chamaeleonlösung wird — bei Gegenwart von Schwefelsäure und in der Wärme — die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert:



Die Oxydation geht nur in der Wärme und bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure glatt und rasch von statten; tritt die Entfärbung des Permanganates träge ein, so ist entweder die Temperatur zu nieder, oder es fehlt an Säure.

Will man die Chamaeleonlösung auf Oxalsäure einstellen oder die auf Eisen eingestellte Lösung auf ihre Richtigkeit prüfen, so messe man mittelst einer in Zehntel geteilten Burette oder Pipette 5^{cc} Oxalsäurelösung in ein Becherglas, füge verdünnte Schwefelsäure zu, erwärme und lasse nun zu der warmen Flüssigkeit Chamaeleonlösung bis zur bleibenden Rötung zufließen.

In analoger Weise kann natürlich die Oxalsäurelösung mittelst Chamaeleons auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Bei den Berechnungen ist zu berücksichtigen, dass nach den für die Umsetzungen mit Chamaeleon gegebenen Gleichungen 1 Atom Eisen (56) einem halben Molecul krystallisierter Oxalsäure (63) entspricht, dass sonach für 0,1 g Eisen dieselbe Menge Chamaeleon gebraucht wird, als für 0,1125 g Oxalsäure ($\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$), da $56:63 = 0,1:0,1125$. 5^{cc} Normaloxalsäure ($= 5 \cdot 0,063 = 0,315 \text{ g } \text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) erfordern 2,8 mal soviel Chamaeleon als

0,1 g Eisen oder 0,7 Ferroammonsulfat; denn $\frac{0,315}{0,1125} = 2,8$. — Man kann selbstverständlich auch die auf Oxalsäure gestellte Chamaeleonlösung auf Eisen umrechnen: dividiert man die für 5^{cc} Oxalsäure erforderliche Menge der Chamaeleonlösung durch 2,8, so hat man den auf Eisen bezogenen Titre derselben.

Bestimmung von Eisen und Eisenoxydul.

Man verfährt analog, wie bei der Einstellung der Chamaeleonlösung. Eisen, sowie in Wasser unlösliche Eisenoxydulverbindungen löse man in dem pag. 60 besprochenen Ventilkölbchen bei Luftabschluss in Schwefelsäure, wasserlösliche Oxydulsalze in Wasser unter Schwefelsäurezusatz. — Es lässt sich auf diese Art selbstverständlich auch das Oxydul in oxydhaltigen Salzen bestimmen. Bedingung des Gelingens ist immer, dass während des Lösens und Erhaltens der Lösung Oxydation durch den Sauerstoff der Luft sorgfältigst vermieden wird.

Die Berechnung ist sehr einfach und ergibt sich aus folgendem Beispiel. Hätte man bei Einstellung der Chamaeleonlösung auf 0,1 g Eisen 17,7^{cc} verbraucht und nun zur Oxydation einer zu bestimmenden Oxydulmenge 13,6, so wäre die als Oxydul vorhandene Eisenmenge (x) nach der Proportion

$$17,7 : 0,1 = 13,6 : x$$

$$x = \frac{0,1 \cdot 13,6}{17,7}$$

gleich 0,07684. — Oder man berechnet nach der Proportion

$$17,7 : 0,1 = 1 : x$$

wie viel Eisen einem CC. Chamaeleon entspricht; das wäre 0,00565 g Eisen und 13,6^{cc} wären gleich $13,6 \cdot 0,00565$,

d. h. 0,07684 g Eisen. — Zur Umrechnung von Eisen auf Eisenoxydul multipliziert man es mit $\frac{72}{56}$, d. i. $\frac{9}{7}$.

Hier hatte die Pharmacopoea Ed. II folgende Prüfungen aufgenommen, deren Ausführung sich aus dem Gesagten wohl ohne Weiteres ergibt. (Selbstverständlich ist immer die Kaliumpermanganatlösung der Pharmacopoea zu verstehen! Das Arzneibuch hat die Eisenbestimmungen nach oxydimetrischer Methode nicht mehr aufgenommen.)

Ferrum pulveratum. (Gepulvertes Eisen.)
»0,1 g des Präparates soll nach seiner, bei Abschluss der Luft erfolgten Lösung in 15 g verdünnter Schwefelsäure nicht weniger als 55,5^{cc} Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation gebrauchen.«

0,1 g reines Eisen erfordert — vgl. pag. 61 — 56,2^{cc} der Lösung der Pharmacopoea;

$$56,2 : 0,1 = 55,5 : x$$

$$x = \frac{0,1 \cdot 55,5}{56,2} = 0,09875;$$

es ist sonach ein Minimalgehalt an Eisen von 99% (genauer 98,75 %) vorgeschrieben.

Ferrum reductum. (Reduziertes Eisen.)
»0,3 g werden mit 50 g Quecksilberchloridlösung unter Ausschluss der Luft während einer Stunde im Wasserbad digeriert, dann nach dem Erkalten mit Wasser zu 100^{cc} ergänzt und nach dem Mischen zum Absetzen hingestellt. 25^{cc} der klaren Flüssigkeit dürfen nicht weniger als 38^{cc} Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation gebrauchen. Dies entspricht 89,75 % (? siehe unten!) metallischen Eisens.«

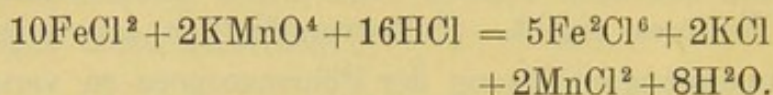
Die Quecksilberchloridlösung der Pharmacopoea enthält 1 Teil HgCl_2 auf 19 Teile Wasser.

Das metallische Eisen setzt sich mit Queck-

silberchlorid um in Eisenchlorür und Quecksilber:



Das gebildete Eisenchlorür wird dann bei der Titration (nach Zufügung von verdünnter Salzsäure) in Eisenchlorid übergeführt:



38^{cc} Chamaeleon entsprechen 0,06761 g Fe; denn

$$56,2 : 38 = 0,1 : 0,06761;$$

es wurde nur ein Viertel der Lösung genommen, und 0,3 g Ferrum reductum entsprechen sonach 4 . 38 oder 152^{cc} Chamaeleon, d. h. 0,27044 g oder 90,15% metallischen Eisens¹⁾.

Ferrum sulfuricum. (Ferrosulfat.) »0,5g, in 20 g verdünnter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst, müssen 56—57^{cc} Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation brauchen.«

56^{cc} Chamaeleon entsprechen 0,09964 g = 19,93 % Fe, 57^{cc} dagegen 0,1014 g = 20,28% ; denn

$$56,2 : 0,1 = 56 : 0,09964$$

$$56,2 : 0,1 = 57 : 0,1014;$$

die Formel $\text{FeSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ verlangt 20,14%.

Ferrum sulfuricum siccum. (Entwässertes Ferrosulfat.) »0,3 g des Präparats müssen zur Oxydation des Eisens 51,5—52,5^{cc} Kaliumpermanganatlösung gebrauchen.«

51,5^{cc} entsprechen 0,09163 g Fe, d. h. 30,55 % und 52,5^{cc} 0,09342 g Fe, d. h. 31,14 % ; denn

$$56,2 : 0,1 = 51,5 : 0,09163$$

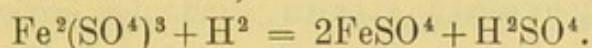
$$56,2 : 0,1 = 52,5 : 0,09342.$$

1) Die im Texte der Pharmacopoea gegebene Zahl 89,75 (resp. 89,73) berechnet sich unter der Annahme, dass 56,465^{cc} Chamaeleon 0,1 g Eisen entsprechen! (vgl. pag. 61 u. 62.)

Nach der Pharmacopoea betrage der Gewichtsverlust beim Trocknen 35—36⁰/₀; das wären 5,41 – 5,56 Molecule Wasser; ein Gemenge mit 1¹/₂ Mol. H²O auf 1 Mol. FeSO⁴ enthält 31,3⁰/₀ Fe.

Bestimmung von Eisenoxyd.

Eisenoxydsalze müssen zu Oxydulsalzen reduziert werden, ehe sie mittelst Chamaeleon gemessen werden können. Es erfolgt dies durch Erwärmen (im Ventilkölbchen) mit Zink und überschüssiger Säure (am besten Schwefelsäure):



Bei der Ausführung der Bestimmung löst man das Eisenoxydulsalz in Wasser oder Schwefelsäure auf, versetzt dann in dem besprochenen Kölbchen mit granuliertem Zink und eventuell noch mit Schwefelsäure und erwärmt nun gelinde. Es findet unter Wasserstoffentwicklung Reduktion statt; ist die Lösung entfärbt, so lasse man im Kölbchen erkalten und prüfe einen Tropfen der erkalteten Flüssigkeit auf einem Uhrglase mit Rhodankalium auf Oxyd. Es darf nur noch ganz schwache Rötung eintreten.

Die völlig reduzierte Flüssigkeit giesst man — ohne zu filtrieren — vom Zink klar ab, spült mit Wasser rasch nach und titriert nun mit Chamaeleonlösung aus.

Berechnung wie oben. Zur Umrechnung auf Eisenoxyd ist Eisen mit $\frac{160}{112} \left(\frac{\text{Fe}^2\text{O}^3}{\text{Fe}^2} \right)$, d. h. $\frac{10}{7}$ zu multiplizieren.

Bestimmung von Eisenoxyd neben Eisenoxydul.

Soll in einer Eisenverbindung, die gleichzeitig Oxydul und Oxyd enthält, das Oxydul bestimmt werden, so bietet dies — nach dem Bisherigen —

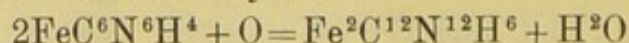
keine Schwierigkeit und kann in der gewöhnlichen Weise direkt bewerkstelligt werden.

Die Bestimmung von Oxyd geschieht immer indirekt: Man löst die zu prüfende Verbindung im Kölbchen (je nachdem in Wasser und etwas Schwefelsäure oder in konzentrierterer Schwefelsäure) und titriert nach dem Erkalten mit Chamaeleon aus; aus dieser Zahl ergibt sich der Gehalt an Oxydul-Eisen, bez. FeO. Die durch Chamaeleon gerötete Flüssigkeit versetzt man mit Zink, eventuell auch nochmals mit etwas Schwefelsäure, reduziert und titriert nochmals. Die Differenz zwischen der zweiten Bestimmung, die uns das gesamte Eisen, und der ersten, die uns das Oxydul-Eisen gibt, ist auf Oxyd-Eisen, resp. Fe²O³ umzurechnen.

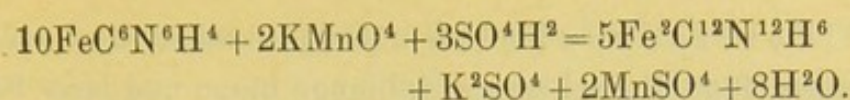
Hätten wir beispielsweise Magneteisenstein, Fe³O⁴ (selbstverständlich vor dem Lösen feinst zu zerreiben!), analysiert und zur ersten Titrierung 17,6, zur zweiten 52,8^{cc} Chamaeleon verbraucht, und wäre der Titre der Chamaeleonlösung 15,3 auf 0,1 Eisen, so wäre Folgendes die Berechnung. Eisenoxydul: 17,6^{cc} entsprechen $\frac{17,6 \cdot 0,1}{15,3} = 0,115 \text{ g Fe} = 0,115 \cdot \frac{9}{7} = 0,148 \text{ g FeO}$. Eisenoxyd: 52,8 — 17,6 = 35,2^{cc} Chamaeleonlösung entsprechen $\frac{35,2 \cdot 0,1}{15,3} = 0,230 \text{ g Fe} = 0,230 \cdot \frac{10}{7} = 0,328 \text{ g Fe}^2\text{O}^3$.

Bestimmung von Ferro- und Ferridcyanwasserstoff.

Lässt man zu einer verdünnten Lösung von Ferrocyanwasserstoff Kaliumpermanganatlösung fließen, so wird der Ferrocyanwasserstoff zu Ferridcyanwasserstoff oxydiert:



oder



Will man, diesem Vorgange entsprechend, beispielsweise den Gehalt von Blutlaugensalz, $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, bestimmen, so hat man in folgender Weise zu verfahren.

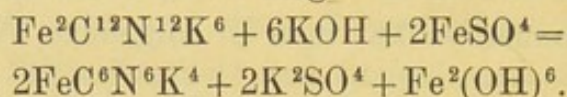
Man löse eine abgewogene Menge des Salzes in etwa der 1000fachen Menge Wassers auf und füge verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die so gebildete Lösung von Ferrocyanwasserstoff ist farblos. Stellt man nun das Becherglas auf weisses Papier und lässt unter Umrühren Chamaeleon zufließen, so färbt sich die Flüssigkeit grünlichgelb, jedoch zunächst noch ohne einen Stich ins Rötliche zu zeigen. Vermehrt man allmählich den Chamaeleonzusatz, so nimmt zunächst die Intensität der rein grünlich-gelben Färbung zu, und in dem Moment, wo die Oxydation vollendet ist, erhält — deutlich und leicht wahrnehmbar — die ganze Flüssigkeit einen Stich ins Rötliche.

Zur Berechnung des Ferrocyankaliumgehaltes kann man die CC. Chamaeleon entweder auf $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4$ oder $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$ umrechnen. Aus den Gleichungen für die Oxydation des Eisens (pag. 59) und für die des Ferrocyanwasserstoffs ergibt sich, dass 1 Atom Fe (56) einem Molecul $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4$ (368,4) oder $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ (422,4) entspricht: wir hätten sonach an Stelle von 0,1 g Fe immer $\frac{368,4 \cdot 0,1}{56}$ d. h.

0,658 g $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4$, resp. $\frac{422,4 \cdot 0,1}{56}$ d. h. 0,7543 g $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$ zu berechnen.

Auch Ferridcyanverbindungen lassen sich analog bestimmen, wenn man sie vorher zu Ferrocyanverbindungen reduziert. Dies geschieht am besten durch Ferrosulfat und Kalium- oder Natriumhydroxyd.

Ferridcyankalium beispielsweise löse man in Wasser, füge überschüssige Kalilauge hinzu und lasse Ferrosulfatlösung zur kochenden Flüssigkeit zufließen. Es entsteht zunächst ein Niederschlag von Eisenhydroxyd:

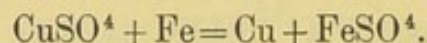


Bei Beendigung der Reduktion tritt an Stelle des Hydroxydes schwarzes Eisenhydroxydulhydroxyd auf, dessen Bildung man — da es leicht filtrierbar — durch weiteren Zusatz von FeSO^4 begünstigt. Man lässt schliesslich absitzen, filtriert ab, säuert das Filtrat, das nach Beendigung der Fällung noch alkalisch reagieren muss, an, und bestimmt, wie oben, das Ferrocyankalium.

Bezüglich der Berechnung sei — unter Hinweis auf das bei Ferrocyankalium Gesagte — nur bemerkt, dass $\text{Fe}^2\text{C}^{12}\text{N}^{12}\text{K}^6 = 2\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^4 = 2\text{Fe}$ ist.

Bestimmung von Kupfer in neutralen Salzen.

Kupfer selbst lässt sich nicht mit Permanganat messen, man kann aber aus neutralen Salzen das Kupfer durch Eisen fällen und so dasselbe in der Lösung durch eine äquivalente Menge Eisen ersetzen, die dann massanalytisch zu bestimmen ist; z. B.



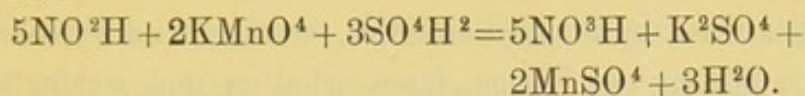
Man löse das Kupfersalz im Ventilkölbchen zu einer neutralen Flüssigkeit, füge zur kalten Lösung ein Stück Eisendraht, dann einen Tropfen Säure (um Bildung basischer Salze zu verhüten) und lasse bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis alles Kupfer sich als Schwamm auf den Eisendraht niedergeschlagen und die überstehende Flüssigkeit sich entfärbt hat. Man giesst nun die überstehende Eisenoxydulsalzlösung vom Kupfer vorsichtig ab, spült letzteres mit Wasser mehrmals rasch ab und titriert

in den vereinigten Flüssigkeiten das Eisen mit Permanganat aus.

Es ist an Stelle von 1 Atom Fe (56) immer 1 Atom Cu (63,4) zu berechnen, also statt 0,1 g Fe immer 0,1132 g Cu.

Bestimmung von salpetriger Säure.

Salpetrige Säure lässt sich in verdünnter Lösung mit Chamaeleon bestimmen; sie wird zu Salpetersäure oxydiert:



Man löse das salpetrigsaure Salz etwa in der 1000-fachen Menge Wassers, setze verdünnte Schwefelsäure zu und titriere mit Chamaeleonlösung bis zur beginnenden Rötung.

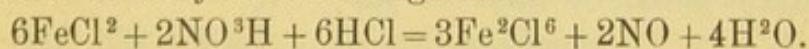
1 Mol. NO^2H (47) verbraucht doppelt soviel Chamaeleon, als 1 Atom Fe; es entsprechen sonach 112 Gewichtsteile Eisen 47 Gewichtsteilen NO^2H oder 38 Gewichtsteilen $\frac{\text{N}^2\text{O}^3}{2}$. 0,1 g Fe sind = 0,042 g NO^2H = 0,034 g $\frac{\text{N}^2\text{O}^3}{2}$.

$$112:47 = 0,1:0,042$$

$$112:38 = 0,1:0,034.$$

Bestimmung von Salpetersäure in Salzen.

Bei dieser von Pelouze angegebenen, dann von Fresenius modifizierten Bestimmung wird eine bekannte Menge Eisenoxydulsalz bei Gegenwart von Salzsäure mit dem salpeters. Salz erhitzt und dadurch eine der Salpetersäure äquivalente Menge Eisenoxydulsalz in Oxydsalz übergeführt:



Nach Verjagung des Stickoxyds wird der Ueberschuss an Eisenchlorür mit Chamaeleon zurückgemessen.

Man verfähre etwa in folgender Weise:

In ein Kölbchen von cca 200^{cc} Inhalt, das mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen ist, gebe man 1,5 g weichen Eisendraht und 30—40^{cc} reine rauchende Salzsäure. Man leite nun einen langsamen Strom Kohlensäure durch, indem man passend die entweichenden Gase in Wasser einleitet, erwärme im Wasserbade bis zur Lösung des Eisens, lasse erkalten und werfe, indem man den Propf lockert, das in einem Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz hinein, das nicht über 0,2 g Salpetersäure enthalten soll. Man schliesse wieder und erhitze — unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure — im Wasserbade cca 15 Minuten lang, dann über freiem Feuer (nur am Boden, damit sich kein festes Salz an die Wandungen des Kölbchens setze), bis die dunkle Lösung die Farbe des Eisenchlorids zeigt, und dann noch einige Minuten.

Man lässt nun im Kohlensäurestrom erkalten und titriert den Rest an Eisenchlorür mit Permanganatlösung aus. (Da die Lösung sehr viel Eisenchlorür enthält, verdünnt man sie passend mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volum (z. B. 200^{cc}) und titriert nur in einem Teile (beispielsw. 20^{cc}) das Eisenoxydul zurück. Das Resultat ist selbstverständlich umzurechnen.)

Man weiss wie viel CC. der Permanganatlösung den 1,5 g Eisen entsprechen: subtrahiert man von dieser Anzahl die zum Titrieren des Eisenchlorürs gebrauchten CC., so hat man den Rest in der Weise auf Salpetersäure umzurechnen, dass man für je 0,1 g Eisen, resp. die diesem entsprechende Permanganatmenge

$$0,0375 \text{ g NO}^3\text{H} = 0,0369 \text{ g NO}^3 = 0,03214 \text{ g } \frac{\text{N}^2\text{O}^5}{2}$$

berechnet. Es entsprechen 3 At. Fe (168) einem Mol.

$$\text{NO}^3\text{H}(63) = \text{NO}^3(62) = \frac{\text{N}^2\text{O}^5}{2} (54);$$

$$168 : 63 = 0,1 : 0,0375$$

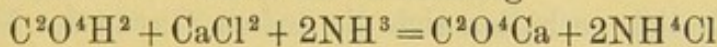
$$168 : 62 = 0,1 : 0,0369$$

$$168 : 54 = 0,1 : 0,03214.$$

Bestimmung von Kalk durch Fällung mit Oxalsäure.

Calcium lässt sich in Salzen in der Weise bestimmen, dass man es mit Oxalsäure und Ammoniak als Oxalat fällt. Bringt man den Niederschlag von Calciumoxalat auf ein Filter und wäscht aus, bis das Filtrat mit Chlorcalcium keinen Niederschlag mehr gibt, so kann man entweder den Niederschlag in Wasser und verdünnter Schwefelsäure lösen und mit Chamaeleon die Oxalsäure des Niederschlags titrieren, oder aber, wenn man mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normaloxalsäure gefällt, im Filtrate nach dem Versetzen mit einem beträchtlichen Ueberschusse an verdünnter Schwefelsäure die überschüssige Oxalsäure bestimmen.

Die Ausführung ergibt sich aus dem pag. 63 Gesagten ohne Weiteres. — Nach der Gleichung



entspricht ein Molecul Oxalsäure einem Atom Calcium, resp. ein Aequivalent Oxalsäure (63 g = 1 Liter Normallösung) einem Aequivalent Calcium

$\left(\frac{\text{Ca}}{2}; 20 \text{ g}\right)$. — Hat man die Oxalsäure im Niederschlage direkt bestimmt, so sind aus den verbrauchten CC. Chamaeleon an Stelle von je 0,1 g Fe resp. 0,1125 g Oxalsäure (vgl. pag. 63) 0,0357 g Ca zu berechnen.

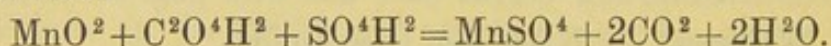
$$63 : 20 = 0,1125 : 0,0357.$$

War die Oxalsäurelösung gegen die Chamaeleonlösung gestellt, so berechne man aus den CC. Chamaeleon die CC. Oxalsäure und multipliziere diese mit 0,020 g Ca. —

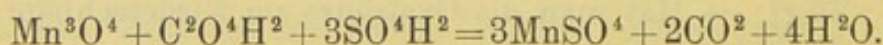
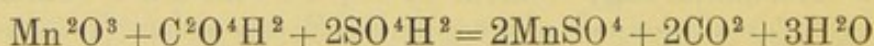
Hat man die überschüssige Oxalsäure des Filtrates bestimmt, so ist bei der Berechnung zu berücksichtigen, dass einerseits die 0,1 g Fe entsprechende Menge der Chamaeleonlösung 1,786^{cc} Oxalsäurelösung gleich ist, und dass andererseits 1^{cc} Oxalsäure = 0,020 g Ca ist. — Noch einfacher wird natürlich im letzteren Falle die Berechnung, wenn die Oxalsäurelösung direkt gegen die Chamaeleonlösung gestellt war. Man rechnet einfach die verbrauchten CC. Chamaeleon auf CC. Normaloxalsäure um, subtrahiert letztere von der zugesetzten Menge der Oxalsäure und multipliziert die restierenden CC. Oxalsäure mit 0,020 g Ca.

Bestimmung von Braunstein mit Oxalsäure und übermangansaurem Kalium.

Erwärmt man Braunstein mit einer Lösung von Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure, so löst er sich zu Mangansulfat auf, indem eine äquivalente Menge von Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert wird:

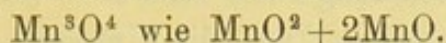
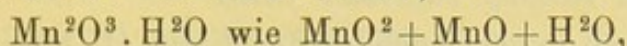
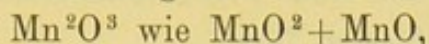


Ähnlich verhalten sich die andern Oxyde des Mangans, die mehr Sauerstoff enthalten, als das Manganoxydul: Mn^2O^3 Braunit, MnO^2H oder $\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ Manganit, Mn^3O^4 Hausmannit:



Es gibt sonach die Oxalsäure nicht sowohl einen Massstab für die vorhandene Manganmenge, als für die Menge von Sauerstoff, die mehr vorhanden, als dem Verhältnis

von Mangan und Sauerstoff im Oxydul entspricht. Es verhält sich in Bezug auf Abgabe von Sauerstoff, beziehungsweise bei Darstellung von Chlor:



Will man nach dieser bequemen Methode den Wert einer Braunsteinsorte bestimmen, so gebe man eine feinst zerriebene, gewogene Durchschnittsprobe mit überschüssiger Normaloxalsäure und verdünnter Schwefelsäure in ein Becherglas und erwärme, bis aller Braunstein (bis auf Quarz etc.) gelöst ist, dann nehme man von der Flamme weg und titriere direkt die überschüssige Oxalsäure mit Chamaeleon zurück.

Man berechnet, wieviel CC. Oxalsäure die verbrauchte Chamaeleonlösung entspricht (vgl. pag. 73), subtrahiert diese überschüssigen CC. Oxalsäure von der Gesamtmenge der angewendeten Oxalsäure und rechnet den Rest auf MnO^2 um. 1 Aeq.

Oxalsäure (63) = 1 Aeq. Manganhyperoxyd $\left(\frac{\text{MnO}^2}{2} = 43,5\right)$.

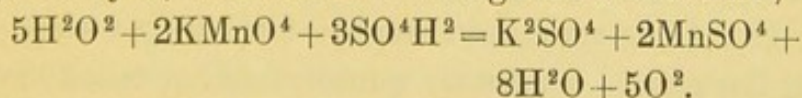
1^{cc} Oxalsäure = 0,0435 g MnO^2 . — Man kann auch auf den überschüssigen (»verwendbaren«) Sauerstoff berechnen

(vgl. oben). 1 Aeq. Oxalsäure = 1 Aeq. Sauerstoff $\left(\frac{\text{O}}{2} = 8\right)$;

1^{cc} Oxalsäure = 0,008 g Sauerstoff.

Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.

Kommt Wasserstoffsuperoxyd mit übermangansaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so werden unter Entwicklung von Sauerstoff sowohl das Hyperoxyd, als das Permanganat reduziert;



Man kann nach dieser Reaktion das Hyperoxyd

quantitativ bestimmen, indem man einige CC. der Lösung desselben mit Wasser stark verdünnt, mit Schwefelsäure stark ansäuert und nun Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung zufließen lässt.

Danach obiger Gleichung fünf Mol. H^2O^2 (Mol.-Gew. 34) zehn At. Fe entsprechen (vgl. die Umsetzungsgleichung pag 59), so entspricht die Menge Permanganat, welche 0,1 g Eisen zu oxydieren vermag, $\frac{170 \cdot 01}{560} = 0,030357 \text{ g } \text{H}^2\text{O}^2$.

$$5 \cdot 34 = 170$$

$$10 \cdot 56 = 560$$

$$560 : 170 = 0,1 : 0,030357.$$

Sind also z. B. 17,8^{cc} Permanganat erforderlich, um 0,1 g Fe zu oxydieren, so werden diese 17,8^{cc} 0,030357 g H^2O^2 entsprechen, und dies Verhältnis wird der Berechnung zu Grunde zu legen sein.

Jodometrie.

Wie sich die Oxydationen mittelst Sauerstoffs, beziehungsweise übermangans. Kaliums, massanalytisch verwerten lassen, so auch die Oxydationen durch Jod. Und wie wir dort neben der oxydierenden eine reduzierende Lösung, die Normaloxalsäure, anwenden, so auch hier: neben der Jodlösung solche von thioschwefels. Natrium oder von arseniger Säure. Als Endreaktion benutzen wir entweder (in der Regel) die blaue Färbung, die Jod in einer stärkehaltigen Flüssigkeit hervorbringt, oder die Entfärbung einer in dieser Weise blaugefärbten Lösung.

Bereitung der Stärkelösung.

a) Stärkelösung. Man reibe 1 g Stärke mit kaltem Wasser ab (mit etwa 100 T., die man allmählich unter dem Abreiben zusetzt) und erhitze dann unter Umrühren zum Kochen. Die Flüssigkeit lässt man völlig erkalten und absitzen; schliesslich dekantiert man sie durch ein Faltenfilter. — Nur völlig klare Stärkelösung lässt sich verwenden; nur solche gibt ordentliche Blaufärbung. Bei Anwendung trüber Lösungen erhält man durch Jod nicht eine blaue, sondern eine grünliche Lösung, in der schwarze Flöckchen suspendiert sind.

b) Jodzinkstärkelösung. (Liquor Amyli cum Zinco jodato.) Diese vom Arzneibuch statt der gewöhnlichen Stärkelösung verordnete Lösung soll in folgender Weise hergestellt werden.

»4 g Stärke

20 g Zinkchlorid

100 g Wasser

werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist. — Dann wird der erkalteten Flüssigkeit die farblose, filtrierte Zinkjodidlösung, frisch bereitet durch Erwärmen von

1 g Zinkfeile mit

2 g Jod und

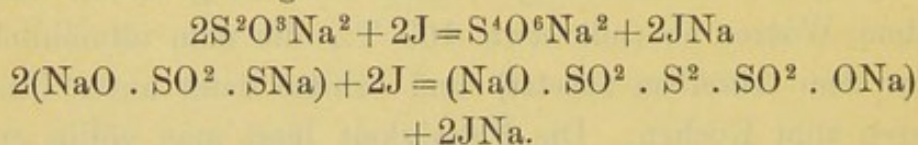
10 g Wasser

zugefügt, hierauf die Flüssigkeit zu 1 Liter verdünnt und filtriert.

Farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit.«

Herstellung von Zehnteljod- und Zehntelnatriumthiosulfatlösung.

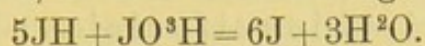
Wenn Jod und thioschwefels. Natrium sich gegenseitig umsetzen, so erfolgt dies unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium und Jodnatrium nach der Gleichung:



Es entspricht 1 Atom Jod 1 Molecul Natriumthiosulfat.

Bei Herstellung der Lösungen pflegt man in der Regel vom Natriumthiosulfat auszugehen, das leicht rein zu beschaffen oder durch Umkrystallisieren zu reinigen ist. — Will man, wie dies die Pharmacopoea Ed. II that, vom Jod ausgehen, so darf nur völlig reines, über conc. Schwefelsäure im Exsiccator getrocknetes Jod genommen werden, ebenso nur jodsäurefreies Jodkalium zur Lösung desselben. — Zur Prüfung des Jodkaliums auf jods.

Kalium gibt man zur Lösung desselben einige Tropfen Stärkelösung und dann verdünnte Schwefelsäure. Ist Jodsäure vorhanden, so tritt Blaufärbung ein:



Man operiert bei diesen Titrierungen in der Regel mit Zehntellösungen: die Jodlösung enthält demnach 12,7 g Jod, die Thiosulfatlösung 24,8 g Natriumthiosulfat ($\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$).

Zur Herstellung derselben löse man zunächst 24,8 g Natriumthiosulfat ($\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$) in destilliertem Wasser zum Liter. Dann wäge man annähernd 12,7 g Jod ab, löse diese in einer wässrigen Lösung von 25 g Jodkalium und verdünne auf cca 900^{cc}. Diese Lösung stelle man nun in folgender Weise auf die Thiosulfatlösung ein.

Zu 20^{cc} der Thiosulfatlösung gebe man einige Tropfen klarer Stärkelösung und lasse unter Umrühren aus einer Gay-Lussac'schen Burette Jodlösung zufließen bis zur Blaufärbung. Man wiederhole den Versuch, bis übereinstimmende Resultate erzielt sind, und verdünne dann entsprechend die Jodlösung. — Hätte man z. B. gefunden, dass den 20^{cc} Thiosulfatlösung 18,3^{cc} Jodlösung entsprechen, so wären letztere in dem Verhältnis von 18,3 zu 20 zu verdünnen.

Die verdünnte Lösung prüft man selbstverständlich, ob sie nun auch wirklich genau der Thiosulfatlösung entspricht. — Die Thiosulfatlösung bewahre man vor Licht geschützt und nicht zu lange auf. — Die Jodlösung ist von Zeit zu Zeit auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Das Arzneibuch gibt keine Vorschrift zur Herstellung der Lösungen, sondern sagt nur:

Zehntelnormaljodlösung. (Liquor jodi

volumetricus.) »12,7 g trockenes, reines [Jod mit Hilfe von 20 g Kaliumjodid in 1 Liter gelöst enthaltend.«

Zehntelnatriumthiosulfatlösung. (Liquor natrii thiosulfurici volumetricus.) »24,8 g Natriumthiosulfat in 1 Liter enthaltend.«

Herstellung der Jod- und Thiosulfatlösung unter Verwendung von Kaliumbichromat.

Eine andere, sehr gute Methode zur Darstellung der Jod- und Thiosulfatlösung beruht auf der Umsetzung

$$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + 6\text{JK} + 14\text{HCl} = 2\text{CrCl}^3 + 8\text{ClK} + 7\text{H}^2\text{O} + 6\text{J}.$$

Man setzt durch Zufügen einer gemessenen Menge einer Zehntelbichromatlösung aus einer Jodkaliumlösung eine bestimmte Menge Jod in Freiheit und titriert dies mit der einzustellenden Zehntelthiosulfatlösung. Hat man so die Thiosulfatlösung eingestellt, so kann man damit die Zehnteljodlösung richtig stellen, wie früher gesagt ist. Erforderlich sind:

1) Zehntelbichromatlösung. Da nach obiger Umsetzungsgleichung 1 Mol. $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ aus einer Jodkaliumlösung 6 Atome Jod in Freiheit setzt, enthält die Zehntelbichromatlösung $\frac{1}{60}$ Mol. Bichromat $= \frac{295}{60} = 4,9167 \text{ g } \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; 1 Liter ist dann $= 12,7 \text{ g J} = 24,8 \text{ g } \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Zur Herstellung wird zunächst reines, käufliches Bichromat mehrmals aus Wasser umkristallisiert (zur Entfernung anhaftenden Kaliumsulfates). Das zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresste Salz gibt man in einen Porzellantiegel, stellt diesen in einen weiteren mit rohem Bichromat gefüllten Tiegel und erhitzt über freier Flamme, bis das reine Bichromat im inneren Tiegel eben zu schmelzen beginnt. (Es muss bei dieser Entwässerung jede Zersetzung des Bichromates durch Ueberhitzung ver-

mieden werden, daher diese Vorsichtsmassregeln.) Das entwässerte Salz lässt man im Tiegel in einem Exsiccator erkalten, pulvert es rasch und bewahrt es in einem trocknen Glase auf. Von diesem getrockneten Salze wägt man schliesslich genau 4,9167 ab und löst zu 1 Liter. Oder man wägt eine annähernd gleich grosse Menge ab und berechnet, auf wieviel CC. die daraus bereitete Lösung unter Zugrundelegung obigen Verhältnisses zu verdünnen ist. Hätte man z. B. abgewogen 4,7235 g, so wäre die Lösung aufzufüllen nach

$$4,9167 : 4,7235 = 1000 : x$$

auf $x = 960,7^{\text{cc}}$.

2) Zehnteljodlösung.

3) Zehntelthiosulfatlösung.

} Siehe oben! Wer-

den, um sie gegebenen Falls durch Verdünnen richtig stellen zu können, etwas konzentrierter genommen.

4) Jodkaliumlösung. 1 Teil Jodkalium auf 10 Teile Wasser.

Hat man so die Lösungen vorbereitet, so stellt man zunächst die Thiosulfatlösung in folgender Weise auf die Bichromatlösung ein:

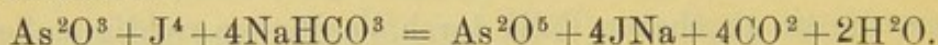
Zu 15^{cc} der Jodkaliumlösung gibt man cca. 5^{cc} verdünnte Salzsäure und cca. 200^{cc} Wasser, mischt durch Umschütteln und fügt dann genau 20^{cc} der Bichromatlösung zu. Nun lässt man zu der stark braun gefärbten Lösung aus einer Burette die zu titrierende Thiosulfatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich erscheint, fügt dann zur Blaufärbung einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit der Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Um zu sehen, ob man richtig titriert hat, lässt man aus einer Gay-Lussac'schen Burette von der obigen Zehnteljodlösung zufließen, bis wieder Blaufärbung eintritt. Der erste Tropfen muss bei richtiger Ausführung wieder Blaufärbung hervor-

rufen; sonst ist der Versuch zu verwerfen. — Man kontrolliert durch wiederholten Versuch, bis übereinstimmendes Resultat vorliegt, und verdünnt dann die Thiosulfatlösung auf das berechnete Volum. Hätte man z. B. gefunden, dass $19,8^{\circ}$ derselben = 20° der Bichromatlösung sind, so wären je $19,8^{\circ}$ auf 20° zu verdünnen.

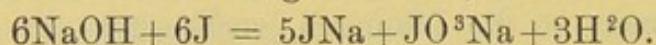
Gegen die Thiosulfatlösung wird dann die Jodlösung in oben besprochener Weise eingestellt.

Herstellung der Zehntelarsenigsäurelösung.

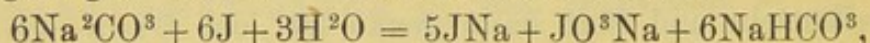
Jodlösung oxydiert arsenige Säure bei Gegenwart von überschüssigem Natriumcarbonat leicht zu Arsensäure:



(In saurer Lösung lässt sich die Reaktion nicht durchführen; eine Lösung in überschüssigem Alkali würde mehr Jod gebrauchen, denn



Nun bedarf die Arsensäure mehr Alkali zur Neutralisation, als die arsenige Säure. Da aber das neutrale Natriumcarbonat ebenfalls — wenn auch in geringem Masse — sich mit Jod umsetzt:



bleibt nur NaHCO^3 als mögliches Neutralisationsmittel übrig.)

Nach obiger Gleichung entspricht 1 Atom Jod (127)

$\frac{1}{4}$ Molecul arseniger Säure $\left(\frac{198}{4} = 49,5\right)$.

Die Bereitung der Zehntel-Lösung wäre folgende:

4,95 g reine arsenige Säure werden in Natronlauge gelöst; die Lösung versetzt man zunächst mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und dann mit doppeltkohlens. Natrium, bis kein Aufbrausen

mehr bei neuem Zusatze erfolgt. Die Lösung verdünnt man zu 1 Liter.

Will man die Lösung gegen Jodlösung prüfen, oder umgekehrt, die Jodlösung auf die arsenige Säure einstellen, so messe man 20^{cc} der Zehntelarsenigsäurelösung ab, setze einige Tropfen reine, völlig klare Stärkelösung hinzu und dann Natriumbicarbonat, bis ein Teil ungelöst bleibt. Lässt man nun aus einer Gay-Lussac'schen Burette Jodlösung zufließen, so erfolgt die Entfärbung jedes Tropfens sofort, so lange noch Natriumbicarbonat im Ueberschusse vorhanden ist; verläuft die Entfärbung träge, so füge man mehr Bicarbonat zu. Man fährt mit dem Zusatze von Jodlösung fort, bis bleibende Blaufärbung eintritt.

Die 20^{cc} Arsenigsäurelösung sollen genau 20^{cc} Jodlösung gebrauchen.

Bestimmung von Thioschwefelsäure in Salzen.

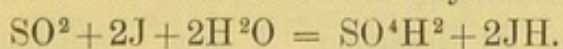
Ergibt sich aus dem pag. 79 Gesagten von selbst. — Nur in neutraler Lösung bestimmbar; alkalische Lösungen (vgl. pag. 41) sind mit Essigsäure zu neutralisieren.

1 Atom Jod (127) entspricht 1 Mol. Thioschwefelsäure ($\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2 = 114$); 1 Liter Zehntelnormaljodlösung ist also

$$= \frac{\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2}{10} = 11,4 \text{ g } \text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2. \quad 1^{\text{cc}} = 0,0114 \text{ g.}$$

Bestimmung von schwefliger Säure.

Schweflige Säure wird bei Gegenwart von Wasser durch Jod zu Schwefelsäure oxydiert:



Die Oxydation erfolgt nur in verdünnten Lösungen vollständig. (100^{cc} einer Lösung von schwefliger Säure

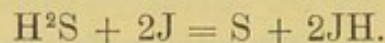
sollen nicht mehr als 12,5^{cc} Jodlösung gebrauchen; konzentriertere Lösungen wären — dem Ergebnisse einer ersten Prüfung entsprechend — mit Wasser zu verdünnen und dann wieder zu titrieren.)

Man versetzt die Lösung der schwefligen Säure resp. die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung des Sulfites mit etwas Stärkelösung und lässt aus der Gay-Lussac'schen Burette die Jodlösung bis zur Blaufärbung zufließen.

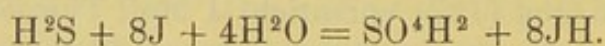
$$1 \text{ Liter } \frac{1}{10} \text{ Jodlösung} = \frac{\text{SO}^2}{20} \text{ oder } \frac{\text{SO}^3\text{H}^2}{20} = \frac{64}{20} \text{ resp.} \\ \frac{82}{20} = 3,2 \text{ g SO}^2 = 4,1 \text{ g SO}^3\text{H}^2; \text{ demnach } 1^{\text{cc}} 0,0032 \text{ g} \\ \text{SO}^2 = 0,0041 \text{ g SO}^3\text{H}^2.$$

Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung setzt sich mit Jod um in Schwefel und Jodwasserstoff:



100^{cc} der Lösung derselben dürfen nur 30^{cc} Jodlösung gebrauchen; in konzentrierteren Lösungen entsteht zum Teil — auf Kosten einer vierfach grösseren Jodmenge — Schwefelsäure:



Ausführung wie bei Bestimmung der schwefligen Säure.

$$1 \text{ Liter Jodlösung} = \frac{\text{H}^2\text{S}}{20} = \frac{34}{20} = 1,7 \text{ g H}^2\text{S}; 1^{\text{cc}} = \\ 0,0017 \text{ g.}$$

Bestimmung von arseniger und Arsen-Säure.

Die Bestimmung von arseniger Säure ergibt sich aus dem pag. 82 Gesagten. 1 Liter Jodlösung = 4,95 g As^2O^3 ; 1^{cc} = 0,00495 g. — Will man in analoger Weise Arsensäure bestimmen, so ist diese durch schweflige

Säure zu reducieren; nach der Reduktion ist die überschüssige schweflige Säure zu verjagen. — 1 Liter Jodlösung = $\frac{\text{As}^2\text{O}^5}{40} = 5,75$; $1^{\text{cc}} = 0,00575 \text{ g}$, (Vgl. pag. 82.)

Im Arzneibuch sind folgende zwei Bestimmungen aufgenommen.

1) Acidum arsenicosum. (Arsenige Säure.)
»Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20^{cc} siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100^{cc} verdünnt, so müssen 10^{cc} dieser Lösung 10^{cc} Zehntelnormaljodlösung entfärben.«

Die Ausführung der Bestimmung ergibt sich hieraus ohne Weiteres.

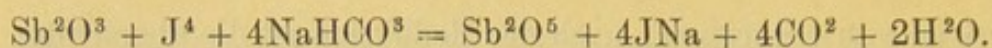
10^{cc} obiger Lösung = 0,05 g; 10^{cc} Jodlösung = 0,0495 g = 99 % As^2O^3 .

2) Liquor kalii arsenicosi. (Fowler'sche Lösung). » 5^{cc} , mit einer Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20^{cc} Wasser und einigen Tropfen Stärkelösung vermischt, müssen 10^{cc} Zehntelnormaljodlösung entfärben; durch einen weiteren Zusatz von $0,1^{\text{cc}}$ Zehntelnormaljodlösung entstehe eine Blaufärbung, welche nicht sofort wieder verschwinde.«

Es soll in 100 T. des Präparates 1 T. arseniger Säure enthalten sein, nicht mehr und nicht weniger, daher die doppelten Grenzzahlen! 10^{cc} Jodlösung sind gleich 0,0495 g und $10,1^{\text{cc}} = 0,049995 \text{ g As}^2\text{O}^3$; in 100 T. (richtiger CC.) also 1 T. (1 g) As^2O^3 . $5 : 0,0495 = 100 : 0,99$.

Bestimmung von Antimonoxyd im Brechweinstein.

Mittelst der Jodlösung lässt sich auch, nach Zusatz von Weinsäure und Natriumbicarbonat, Antimonoxyd in Lösungen quantitativ bestimmen. Antimonoxyd wird, der arsenigen Säure analog, durch Jodlösung zu Antimonsäure oxydiert:



Will man in dieser Weise den Gehalt des Brechweinsteins, $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6(\text{SbO})\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ (Mol. G. 331,7), an Antimon, beziehungsweise Antimonoxyd, bestimmen, so löse man 0,3 krystallisierten Brechweinsteins in Wasser, füge doppeltkohlens. Natron im Ueberschuss hinzu und titriere nun — nach dem Zusatze von Stärke — mit Jod aus bis zur Blaufärbung.

Nimmt man das Atomgewicht des Antimons zu 119,6, so entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ Jodlösung $\frac{\text{Sb}}{20}$, d. h.

$\frac{119,6}{20}$ oder 5,98g Antimon und $\frac{\text{Sb}^2\text{O}^3}{40}$, d. h. $\frac{287,2}{40}$ oder 7,18 g Antimonoxyd.

$$1^{\text{cc}} = 0,00598 \text{ g Sb} = 0,00718 \text{ g Sb}^2\text{O}^3.$$

Der Brechweinstein enthält 36,06 % Sb, resp. 43,29 % Sb^2O^3 :

$$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6(\text{SbO})\text{K} \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O} : \text{Sb} = 331,7 : 119,6 = 100 : 36,06$$

$$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6(\text{SbO})\text{K} \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O} : \frac{\text{Sb}^2\text{O}^3}{2} = 331,7 : 143,6 = 100 : 43,29.$$

Bestimmung von freiem Jod.

Die Bestimmung freien Jodes ergibt sich aus dem pag. 78 ff. Gesagten eigentlich von selbst. Man löst eventuell in Jodkalium und kann entweder direkt mit Natriumthiosulfat oder (bei saurer Flüssigkeit) mit Arsenigsäurelösung (und Natriumbicarbonat) bei Gegenwart von Stärkelösung auf Entfärbung titrieren, oder aber indirekt zur jodhaltigen Lösung einen gemessenen Ueberschuss einer dieser beiden Lösungen setzen und den Ueberschuss mit Zehnteljodlösung zurücktitrieren.

1^{cc} Natriumthiosulfat- oder Arsenigsäurelösung = 0,0127 g Jod.

Das Arzneibuch hat zwei hierher gehörige Bestimmungen aufgenommen:

1) Jod. (Jodum.) »Eine Lösung von 0,2 g Jod, mit Hilfe von 1 g Kaliumjodid und 20^{cc} Wasser hergestellt, muss zur Bindung des gelösten Jods mindestens 15,6^{cc} der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.«

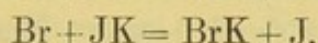
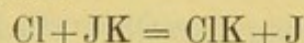
$$15,6^{\text{cc}} = 15,6 \cdot 0,0127 = 0,19812 \text{ g} = 99,06 \% \text{ Jod.}$$

2) Jodtinctur. (Tinctura Jodi.) »2^{cc} Jodtinctur müssen nach Zusatz von 25^{cc} Wasser und 0,5 g Kaliumjodid nicht unter 12,1^{cc} Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des Jods brauchen.«

$$12,1^{\text{cc}} \text{ Zehntelthiosulfatlösung} = 12,1 \cdot 0,0127 \text{ g} = 0,15367 \text{ g Jod in } 2^{\text{cc}}.$$

Bestimmung von Chlor und Brom.

A. Mit Jodkalium. Bringt man freies Chlor oder Brom resp. eine dieselben enthaltende Flüssigkeit zu einer Lösung von Jodkalium, so wird eine dem Chlor oder Brom äquivalente Menge von Jod in Freiheit gesetzt:



Misst man nach dem Zusatze von Stärkelösung dieses Jod in der Flüssigkeit mit Thiosulfat- oder Arsenigsäurelösung (direkt oder indirekt, vgl. pag. 82), so lässt sich aus den verbrachten CC. direkt der Gehalt an Chlor oder Brom (in der ursprünglichen Flüssigkeit) berechnen.

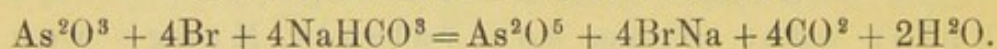
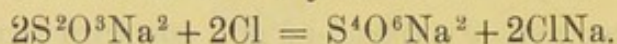
$$\begin{aligned} & 1 \text{ Liter Thiosulfat- oder Arsenigsäurelösung} \\ &= \frac{\text{Cl}}{10} = \frac{\text{Br}}{10} = 3,55 \text{ g Cl} = 8,0 \text{ g Br; } 1^{\text{cc}} = 0,00355 \text{ g Cl} \\ &= 0,008 \text{ g Br.} \end{aligned}$$

Das Arzneibuch bestimmt in dieser Weise den Gehalt an Chlor im Chlorwasser:

Aqua chlorata. »In 1000 Tl. mindestens 4 Tl. Chlor enthaltend. — Werden 25 g Chlorwasser in eine wässerige Lösung von 1 g Kaliumjodid eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes mindestens 28,2^{cc} Zehntelnormal - Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.«

$28,2^{\text{cc}} = 28,2 \cdot 0,00355 = 0,10011 \text{ g Cl (in 25 g, dem entsprechend 0,40044 in 100 g).}$

B. Ohne Jodkalium. Gibt man eine Chlor bzw. Brom enthaltende Lösung zu Natriumthiosulfat- resp. Arsenigsäurelösung, so tritt Chlor und Brom im gleichen Sinne in Reaktion, wie das Jod: es wird eine dem Chlor oder Brom äquivalente Menge von Natriumthiosulfat in Tetrathionat umgewandelt, resp. eine äquivalente Menge von arseniger Säure zu Arsensäure oxydiert:



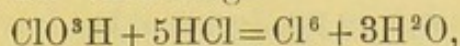
Will man die Chlor- oder Brommenge bestimmen, so setze man zur Lösung derselben Stärkelösung, dann eine abgemessene überschüssige Menge von Thiosulfat- oder Arsenigsäurelösung, bis eine herausgenommene Probe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bräunt oder bläut, und titriere den geringen Ueberschuss mit Jodlösung (bis zur Blaufärbung) zurück.

(Da die Lösungen oft sauer reagieren, wird man im Allgemeinen mit arseniger Säure titrieren.)

Man subtrahiere die CC. Jodlösung von den CC. Thiosulfat- oder Arsenigsäurelösung, den Rest multipliciere man bei Chlor mit 0,00355 g, bei Brom mit 0,008 g.

Bestimmung chlorsaurer Salze.

Chlorsäure in Salzen lässt sich in der Weise massanalytisch bestimmen, dass man sie mit Salzsäure in Chlor überführt nach der Gleichung:



dies Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das so ausgeschiedene Jod misst.

Obiger Gleichung gemäss entsprechen 6 Atome J einem Molecul ClO^3H ; 6 Liter Arsenigsäurelösung = $\frac{\text{ClO}^3\text{H}}{10} =$

8,45 g ClO^3H , resp. 1 Liter Arsenigsäurelösung = $\frac{\text{ClO}^3\text{H}}{60}$ oder

$\frac{\text{ClO}^3}{60} = \frac{84,5}{60}$ oder $\frac{83,5}{60} = 1,408$ g $\text{ClO}^3\text{H} = 1,392$ g ClO^3 .

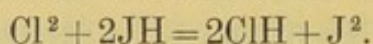
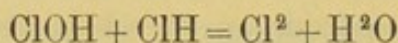
$1^{\text{cc}} = 0,001408$ g $\text{ClO}^3\text{H} = 0,001392$ g ClO^3 .

Zur Ausführung der Bestimmung gibt man das abgewogene chlorsaure Salz in den Entwicklungskolben eines Apparates, wie er pag. 46 beschrieben. (Man wähle nur den Entwicklungskolben kleiner; die Kautschukpfropfen und Verbindungen koche man mit Natronlauge aus zur Entfernung von Schwefel.) In die Vorlage gibt man Jodkaliumlösung und überzeugt sich zunächst davon, dass der Apparat völlig luftdicht schliesst. Dann gibt man in den Entwicklungskolben Salzsäure, schliesst rasch und erwärmt nun, um das Chlor überzutreiben. Ist die Reaktion vollendet, so bricht man die Spitze des zugeschmolzenen Rohres ab und saugt Luft durch den Apparat, um das Chlor völlig überzuführen.

Die jodhaltigen Jodkaliumlösungen vereinigt man und bestimmt in ihnen unter Anwendung von Arsenigsäurelösung das Jod nach pag. 86. Berechnung siehe oben!

Bestimmung von unterchlorigsauren Salzen.

A. Mit Jodkalium. Unterchlorigsaure Salze, ebenso die sog. Bleichsalze setzen aus einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Jod in Freiheit:



Es wird für je 1 Mol. ClOH oder 1 Atom disponiblen O oder für 1 Mol. erhältliches Cl² 1 Mol. J² in Freiheit gesetzt. Misst man dies Jod mit Natriumthiosulfat-, oder besser mit Arsenigsäurelösung (vgl. pag. 86), so lässt sich aus den verbrauchten CC. die unterchlorige Säure, der »disponible« Sauerstoff oder das aus den Bleichsalzen beim Ansäuern erhältliche »wirksame« Chlor berechnen.

1 Liter Arsenigsäurelösung oder Thiosulfatlösung = $\frac{\text{ClOH}}{20} = \frac{\text{O}}{20} = \frac{\text{Cl}}{10} = \frac{52,5}{20}$ oder 2,625 g ClOH = $\frac{16}{20}$ oder 0,8 g Sauerstoff = $\frac{35,5}{10}$ oder 3,55 g Cl².

$$1^{\text{cc}} = 0,002625 \text{ g ClOH} = 0,0008 \text{ g O}^2 = 0,00355 \text{ Cl}^2.$$

In dieser Weise und zwar mit Natriumthiosulfat unter Anwendung von wenig Salzsäure, bestimmt das Arzneibuch den Gehalt des Chlorkalks:

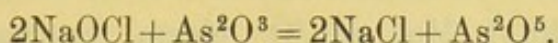
Calcaria chlorata: »In 100 Tl. mindestens 25 Tl. wirksames Chlor enthaltend.« »0,5 g werden mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20^{cc} Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Die klare rotbraune Lösung soll zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes mindestens 35,2^{cc} Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung erfordern.«

Man reibe den Chlorkalk mit dem Wasser in der Weise ab, dass man das Wasser nur allmählich

zusetzt, und füge die Jodkaliumlösung, sowie die Salzsäure zu. — $35,2^{\circ} = 35,2 \cdot 0,00355 = 0,12496 \text{ g} = 25\%$ wirksames Chlor.

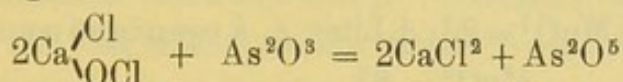
(Im Chlorkalk ist nur das der Verbindung $\text{Cl} \cdot \text{Ca} \cdot \text{OCl}$ entsprechende Chlor »wirksam«, d. h. wird beim Ansäuern als Chlor in Freiheit gesetzt. Ist im Chlorkalk Chlorsäure vorhanden, so lässt sich die unterchlorige Säure in dieser Weise nicht bestimmen.)

B. Ohne Jodkalium. Fügt man zur Lösung eines unterchlorigsauren Salzes oder eines Bleichsalzes Arsenigsäurelösung (und doppeltkohlens. Natrium), so wird eine dem »disponiblen« Sauerstoff äquivalente Menge arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert:



Wendet man einen gemessenen Ueberschuss von Arsenigsäurelösung an und titriert den Ueberschuss dann mit Jodlösung zurück, so kann man aus der verbrauchten Menge der arsenigen Säure die unterchlorige Säure, resp. den disponiblen Sauerstoff oder das wirksame Chlor berechnen.

Wollte man beispielsweise Chlorkalk, der sich nach der Gleichung

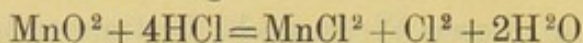


umsetzt, in dieser Weise bestimmen, so würde man die abgewogene Menge desselben mit Wasser abreiben (s. o.), zu dieser trüben Flüssigkeit Arsenigsäurelösung in gemessener Menge und doppeltkohlens. Natrium zufügen, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebräunt oder gebläut wird, und dann nach dem Zusatz von Stärkelösung die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung (bis zur Blaufärbung) zurücktitrieren.

Die Zahlen zur Berechnung s. oben! Man zieht die CC. Jodlösung von den CC. Arsenigsäurelösung ab und rechnet den Rest um.

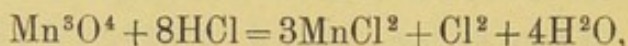
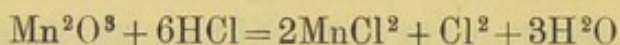
Bestimmung von Braunstein.

Erhitzt man Braunstein mit Salzsäure, so entsteht nach der Gleichung



für 1 Mol. MnO^2 oder 1 Atom verwendbaren Sauerstoffs (vgl. pag. 74) 1 Mol. Chlor.

(Mn^2O^3 und Mn^3O^4 setzen sich um nach den Gleichungen



und entspricht 1 Mol. Mn^2O^3 einem Gemenge $\text{MnO}^2 + \text{MnO}$; $\text{Mn}^3\text{O}^4 = \text{MnO}^2 + 2\text{MnO}$.)

Zur Bestimmung gibt man in den Entwicklungskolben des oben (pag. 89) besprochenen Apparates den abgewogenen Braunstein, in die Vorlagen Jodkaliumlösung: schliesst der Apparat, so gibt man in den Kolben die Salzsäure und erhitzt (vgl. p. 89) etc. Schliesslich wird das Jod mit Arsenigsäurelösung nach pag. 86 gemessen.

Es ist $\text{MnO}^2 = 2\text{J}$; 1 Liter $\frac{1}{10}$ Arsenigsäurelösung entspricht sonach $\frac{\text{MnO}^2}{20} = \frac{87}{20} = 4,35 \text{ g MnO}^2$ oder $\frac{0}{20} = \frac{16}{20} = 0,8 \text{ g Sauerstoff}$.

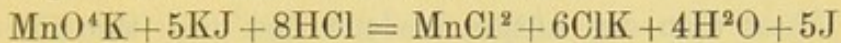
1^{cc} Arsenigsäurelösung = $0,00435 \text{ g MnO}^2 = 0,0008 \text{ g Sauerstoff}$.

Man kann natürlich auch direkt berechnen, wie viel Chlor der Braunstein zu liefern vermag: $\text{MnO}^2 = 2\text{Cl}$; 1 Liter Arsenigsäurelösung = $3,55 \text{ g Cl}$; $1^{\text{cc}} = 0,00355 \text{ g Cl}$. Multipliziert man also die verbrauchten CC. Arsenig-

säurelösung mit 0,00355, so weiss man, wieviel Chlor die abgewogene Menge des fraglichen Braunsteins zu liefern vermag.

Einstellung der Kaliumpermanganatlösung auf jodometrischem Wege.

Die früher (pag. 58 ff.) besprochene Kaliumpermanganatlösung kann auch jodometrisch bestimmt werden, da Kaliumpermanganat sich mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure nach



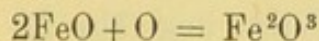
umsetzt, d. h. eine ganz bestimmte Jodmenge in Freiheit setzt, die mittelst der Thiosulfatlösung gemessen werden kann.

Man gibt von der Permanganatlösung (Bereitung s. pag. 59) 20^{cc} zu einer verdünnten Jodkaliumlösung, die mit Salzsäure angesäuert ist, und titriert das ausgeschiedene Jod in der pag. 86 besprochenen Weise mit Thiosulfatlösung aus. — Aus der verbrauchten Menge Thiosulfat ergibt sich die diesem entsprechende Jodmenge; die erhaltene Jodmenge gibt nach

$$254 : 16 = n : x$$

den entsprechenden Sauerstoff. Dividiert man diese Zahl durch 20, so erfährt man, wieviel Sauerstoff 1^{cc} der Permanganatlösung abgibt.

Will man nun z. B. die Menge Eisen berechnen, die einer gebrauchten Kaliumpermanganatmenge entspricht, so ist zu berücksichtigen, dass nach der Gleichung



8 T. Sauerstoff 56 T. Eisen entsprechen, d. h. man findet aus dem Sauerstoff nach der Gleichung

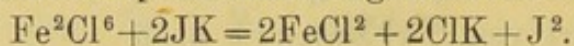
$$8 : 56 = n : x$$

den Gehalt der untersuchten Probe an Eisen.

Bestimmung von Eisen in Oxydsalzen.

A. Jodkaliummethode.

Digert man in der Wärme die Lösung eines Eisenoxydsalzes bei Gegenwart von freier Salzsäure mit Jodkalium, so wird unter Reduction des Eisenoxydes zu Eisenoxydul eine entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt.



Misst man das ausgeschiedene Jod mit thioschwefelsaurem Natrium, so kann man aus der Menge des letzteren die Menge des Eisenoxydes berechnen.

Man gibt das zu bestimmende Eisenoxydsalz in eine mit eingeriebenem Glasstöpsel verschlossene Flasche und digeriert eine Stunde lang in gelinder Wärme. Man lässt nun erkalten, fügt Stärkelösung zu und lässt thioschwefelsaures Natrium bis zur Entfärbung zufließen.

Es entspricht nach obiger Umsetzungsgleichung ein Atom Jod einem Atom Eisen, resp. einem Molecul Eisenoxydul oder einem halben Molecul Eisenoxyd. 1 Liter Zehntelnatriumthiosulfat = 5,6 g Eisen = 7,2 g FeO = 8,0 g Fe²O³. 1^{cc} = 0,0056 g Fe = 0,0072 g FeO = 0,0080 g Fe²O³.

Das Arzneibuch hat unter Beseitigung der in der Pharmacopoea Ed. II gewählten Permanganatmethoden folgende Bestimmungen aufgenommen:

1) Ammoniumchloratum ferratum. (Eisensalmiak). »In 100 Teilen ungefähr 2,5 Teile Eisen enthaltend.« »10^{cc} einer wässrigen Lösung, welche in 100^{cc} 5,6 g Eisensalmiak enthält, werden nach Zusatz von 3^{cc} Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und, nahezu erkaltet, mit 0,3 g Kaliumjodid versetzt, und hierauf $\frac{1}{2}$ Stunde bei

einer 40° nicht übersteigenden Wärme in einem geschlossenen Gefäße zur Seite gestellt; es müssen alsdann 2,5—2,7^{cc} Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.«

Nur hier schreibt das Arzneibuch noch höhere Temperatur zur Umsetzung vor, sonst wird, da der Prozess der Jodabscheidung auch bei gewöhnlicher Temperatur glatt erfolgt, einstündiges Stehen im geschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur angeordnet. —

$$2,5^{\text{cc}} = 2,5 \cdot 0,0056 \text{ g} = 0,014 \text{ g} = 2,5 \text{ ‰ Fe.}$$

$$2,7^{\text{cc}} = 2,7 \cdot 0,0056 \text{ g} = 0,01512 \text{ g} = 2,7 \text{ ‰ Fe.}$$

2) *Ferrum carbonicum saccharatum*. (Zuckerhaltiges Ferroc carbonat). »In 100 Teilen 9,5—10 Teile Eisen enthaltend.« »1 g zuckerhaltiges Ferroc carbonat werde in 10^{cc} verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwach bleibenden Rötung und darauf mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde eine Stunde lang bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18^{cc} der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.«

Das in Schwefelsäure gelöste Präparat wird mit Permanganat oxydiert, da es neben Eisen oxyd Ferroc carbonat enthält! —

$$17^{\text{cc}} = 17 \cdot 0,0056 \text{ g} = 0,0952 \text{ g} = 9,52 \text{ ‰ Fe.}$$

$$18^{\text{cc}} = 18 \cdot 0,0056 \text{ g} = 0,1008 \text{ g} = 10,08 \text{ ‰ Fe.}$$

3) *Ferrum citricum oxydatum*. (Ferricitrat). »In 100 Teilen 19—20 Teile Eisen enthaltend.« »0,5 g Ferricitrat werden in 2^{cc} Salzsäure und 15^{cc} Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen; es

müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18^{cc} der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung gebraucht werden.«

17^{cc} = 0,0952 g = 19,04 % Fe ; 18^{cc} = 0,1008 g = 20,16 % Fe.

4) *Ferrum oxydatum saccharatum*. (Eisenzucker). »In 100 Teilen mindestens 2,8 Teile Eisen enthaltend.« »1 g Eisenzucker werde mit 5^{cc} Salzsäure übergossen, die Lösung nach dem Verschwinden der rotbraunen Farbe mit 20^{cc} Wasser verdünnt und, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5—5,3^{cc} der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.«

5^{cc} = 5 · 0,0056 g = 0,028 g = 2,8 % Fe.

5,3^{cc} = 5,3 · 0,0056 g = 0,02968 g = 2,968 % Fe.

5) *Ferrum pulveratum*. (Gepulvertes Eisen). »In 100 Teilen mindestens 98 Teile Eisen enthaltend.« »1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 50^{cc} verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100^{cc} verdünnt. 10^{cc} der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (5 : 1000) bis zur schwachen bleibenden Rötung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben, und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5^{cc} der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.«

Oxydation des als Oxydulsulfat gelösten Eisens zu Oxydsulfat! Entfernung des überschüssigen Permanganates eventuell durch Weingeist! (Permanganat würde Jod in Freiheit setzen, vgl. pag. 93). 10^{cc} der verdünnten Lösung = 0,1 g

Ferrum reductum. $17,5^{\circ}$ Thiosulfatlösung = $17,5 \cdot 0,0056 \text{ g}$
 = $0,098 \text{ g}$ = 98 ‰ Fe .

6) Ferrum reductum. (Reduziertes Eisen).
 »In 100 Teilen mindestens 90 Teile metallisches Eisen enthaltend.«
 »1 g reduziertes Eisen werde mit 50° Wasser und 5 g gepulvertem Quecksilberchlorid im Wasserbade unter häufigem Umschwenken so lange erwärmt, bis dasselbe gelöst ist, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100° aufgefüllt und filtriert. 10° des Filtrats werden zunächst mit 10° verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Kaliumpermanganatlösung ($5 = 1000$) bis zur bleibenden Rötung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16° der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.«

Bezüglich der Bedeutung des Zusatzes von Quecksilberchlorid vgl. pag. 65 bei Ferrum reductum! Bezüglich des Weiteren vgl. oben! 10° Lösung = $0,1 \text{ g Ferrum reductum}$.
 16° Thiosulfatlösung = $16 \cdot 0,0056 \text{ g}$ = $0,0896 \text{ g}$ = $89,6 \text{ ‰ Fe}$.

7) Ferrum sulfuricum siccum. (Getrocknetes Ferrosulfat.) »Die Lösung von 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat in 10° verdünnter Schwefelsäure werde mit Kaliumpermanganatlösung ($5 = 1000$) bis zur bleibenden Rötung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen; es

müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens $10,8^{\text{cc}}$ der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.«

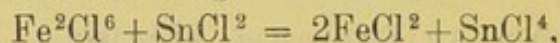
Bezüglich der Oxydation vgl. oben bei Ferrum pulveratum! $10,8^{\text{cc}} = 10,8 \cdot 0,0056 \text{ g} = 0,06048 \text{ g} = 30,24\% \text{ Fe} = 82,08\% \text{ FeSO}^4$.

8) Liquor Ferri subacetici. (Basisch-Ferriacetatlösung.) »In 100 Teilen 4,8—5 Teile Eisen enthaltend.« » 2^{cc} werden, mit 1^{cc} Salzsäure versetzt, nach dem Verschwinden der rotbraunen Färbung mit 20^{cc} Wasser verdünnt und hierauf, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen. Diese Mischung soll alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods $18,5$ — $19,5^{\text{cc}}$ der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbrauchen.«

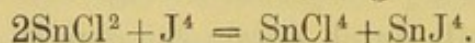
2^{cc} vom spec. Gewicht $1,089 = 2,178 \text{ g}$; $18,5 \cdot 0,0056 \text{ g} = 0,10369 = 4,757\% \text{ Fe}$; $19,5 \cdot 0,0056 \text{ g} = 0,1092 \text{ g} = 5,014\% \text{ Fe}$.

B. Zinnchlorürmethode.

Es sei hier auch die auf der Umsetzung von Eisenchlorid mit Zinnchlorür beruhende Eisenbestimmung besprochen, wenngleich hiezu die Verwendung von Jodlösung nicht absolut erforderlich ist. Die Bestimmung beruht auf der Umsetzung



und sind zur Ausführung erforderlich Lösungen von Zinnchlorür und Eisenchlorid von bestimmtem Gehalt, wozu gewöhnlich noch eine Lösung von Jod und Jodkalium tritt zum Zurücktitrieren überschüssigen Zinnchlorürs:



1) Zinnchlorürlösung. Reines Zinn wird im Glaskolben mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge reiner conc. Salzsäure digeriert, bis die Gasentwick-

lung beendigt ist. Man giesse vom überschüssigen, ungelösten Zinn ab und verdünne mit der 9fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 2). Diese Lösung wird zum Gebrauche in die Fig. 7 abgebildete grosse Flasche gegeben, aus der sie zum Gebrauche direkt in die angefügte Burette abgelassen werden kann. (Die Zeichnung ist wohl ohne weitere Erklärung verständlich; die in die Flasche nachdringende Luft passiert ausserdem vorher Kölbchen oder U-förmige Röhren die mit konzentrierter Lösung von pyrogallussaurem Kali zur Absorption des Sauerstoffs, d. h. zur Verhinderung der Oxydation der Zinnchlorürlösung gefüllt sind.)

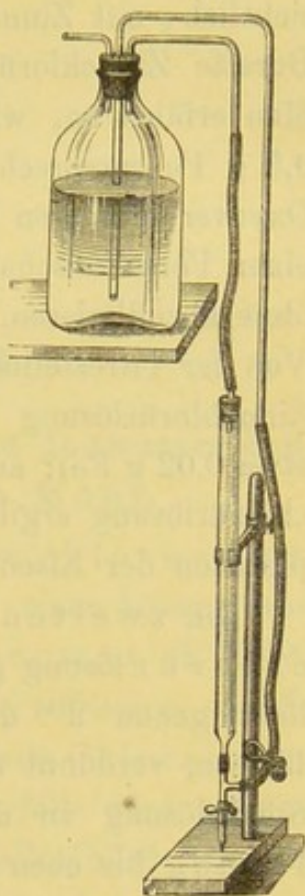


Fig. 7.

2) Eisenchloridlösung. Man löse 10,04 g dünnen Eisendrahts (= 10 g Eisen) in Salzsäure und oxydiere vorsichtig mit chlors. Kalium, bis alles Eisen nach Verjagen des überschüssigen Chlors als Oxydsalz vorhanden, d. h. bis ein Tropfen mit Ferridcyankalium keine Eisenoxydulreaktion mehr gibt. Die Lösung wird zum Liter verdünnt; $1^{\text{cc}} = 0,01 \text{ g Fe}$.

3) Jodlösung. Entweder die Zehnteljodlösung oder empirisch bereitete Lösung von cca. 10 g Jod auf 20 g Jodkalium in 1 Liter Wasser.

Man kann nun ohne oder mit Anwendung der Jodlösung titrieren.

Im ersteren Falle stellt man zunächst den Titre der Zinnchlorürlösung gegen die Eisenchloridlösung fest, indem man in einer Porzellanschale 50^{cc} der

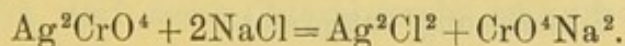
Eisenchloridlösung (= 0,5 g) mit etwas Salzsäure versetzt zum Sieden erhitzt und aus der, wie aus Fig. 7 leicht ersichtlich, mit Zinnchlorür bei Sauerstoffabschluss gefüllten Burette Zinnchlorür bis zur Entfärbung zufließen lässt. Man erfährt so, wie viel CC. der Zinnchlorürlösung den 0,5 g Fe entsprechen. — Zur Bestimmung des Eisens in Oxydverbindungen löst man cca 1 bis 2,5 g derselben in einer Porzellanschale in konz. Salzsäure und titriert direkt, ohne abzufiltrieren, mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung. — Von der Titrestellung her weiss man, wie viel Eisen 1^{cc} der Zinnchlorürlösung entspricht (bei richtiger Konzentration etwa 0,02 g Fe); aus der Anzahl der verbrauchten CC. Zinnchlorürlösung ergibt sich also ohne Weiteres durch Multiplication der Eisen-, bez. Eisenoxydgehalt.

Im zweiten Falle würde man zunächst die Zinnchlorürlösung gegen das Jod einzustellen haben: man lässt genau 2^{cc} der Zinnchlorürlösung in ein Becherglas fließen, verdünnt mit etwa 5^{cc} Wasser, setzt einige Tropfen Stärkelösung zu und lässt nun aus einer Burette Jodlösung bis eben zur Blaufärbung zufließen. — Zur Titrestellung der Zinnchlorürlösung gegen das Eisenchlorid würde wie oben verfahren, nur müsste man am Schlusse einen (gemessenen) Ueberschuss von Zinnchlorürlösung zufließen lassen. Dann kühlt man ab, setzt etwas Stärkelösung zu und titriert nun den Ueberschuss an Zinnchlorür mit der Jodlösung zurück. Analog verfährt man bei den Eisenanalysen selber. — Zur Berechnung rechnet man die CC. Jod auf Zinnchlorür um und subtrahiert vom verbrauchten Zinnchlorür; aus den nun gefundenen CC. Zinnchlorür ergibt sich, wie oben, die Eisen-, bez. Eisenoxydmenge.

Fällungsanalysen.

Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Silberlösung nach Mohr.

Gibt man zur neutralen Lösung eines chlorwasserstoffsäuren Salzes einige Tropfen einer Lösung von neutralem (gelbem) Kaliumchromat (K^2CrO^4) und lässt nun Silbernitratlösung zufließen, so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag von Chlorsilber, ohne dass chromsaures Silber gefällt wird. Führt man mit dem Silberzusatz fort, so wird allmählich dort, wo der Tropfen einfällt, ein roter Niederschlag entstehen, der chromsaures Silber (Ag^2CrO^4) enthält; beim Umrühren entfärbt sich dieser Niederschlag aber wieder, indem das chromsaure Silber sich mit dem noch vorhandenen Chlormetall in Chlorsilber und chromsaures Salz umsetzt, z. B.



Erst in dem Momente, wo sämtliches Chlor an Silber gebunden ist, bleibt der an der Einfallstelle entstandene Niederschlag rot, resp. nimmt beim Umrühren die ganze trübe Flüssigkeit eine rötliche Färbung an.

Analog verhalten sich brom- und jodwasserstoffsäure Salze.

Zur Ausführung bedarf man der Zehntelsilbernitratlösung und (als Gegenflüssigkeit) der Zehntelchlornatriumlösung.

Zur Herstellung der Zehntelsilberlösung wäge man 17,0 g reines, geschmolzenes Silbernitrat ab ($\text{AgNO}_3 = 170$), löse in destilliertem Wasser und verdünne die Lösung auf 1 Liter. Analog erhält man die Zehntelkochsalzlösung aus 5,85 g reinem, trockenem Chlornatrium oder Steinsalz ($\text{NaCl} = 58,5$).

Will man die Lösungen auf ihre gegenseitige Uebereinstimmung prüfen, so gebe man 10^{cc} der Zehntelkochsalzlösung in ein Becherglas, füge einige Tropfen Kaliumchromatlösung bis eben zur Gelbfärbung hinzu und lasse nun Silberlösung zufließen, bis die rötliche Färbung bleibt. Es müssen genau 10^{cc} der Silberlösung verbraucht werden.

Im Arzneibuche ist nur angegeben: *Liquor Argentinitrici volumetricus*. (Zehntelnormalsilbernitratlösung.) »17 g Silbernitrat in 1 Liter enthaltend.« *Liquor Natrii chlorati volumetricus*. (Zehntelnormalnatriumchloridlösung). »5,85 g Natriumchlorid im Liter enthaltend.«

Zur Analyse löslicher Chloride, Bromide und Jodide löse man dieselben in Wasser, setze Kaliumchromat zu und verfähre weiter, wie oben besprochen.

Je 1^{cc} Silberlösung entspricht:

0,00355 g Cl oder 0,00365 g ClH

0,0080 g Br oder 0,0081 g BrH

0,0127 g J oder 0,0128 g JH

Das Arzneibuch schreibt folgende Bestimmungen vor:

1) *Acidum hydrobromicum*. (Bromwasserstoffsäure.) »In 100 Teilen 25 Teile Bromwasserstoff

enthaltend.« »10^{cc} einer Mischung der Bromwasserstoffsäure mit Wasser (3 g = 100^{cc}) dürfen, nach genauer Sättigung mit Ammoniakflüssigkeit und nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 9,3^{cc} Zehntelnormalsilbernitratlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.«

Prüfung auf Chlorwasserstoffgehalt; eine chlorwasserstoffhaltige Säure würde mehr Silbernitratlösung erfordern. Vgl. die folgenden Bestimmungen! Mit verdünntem Ammoniak möglichst genau zu neutralisieren. — 10^{cc} = 0,3 g Säure. 9,3^{cc} Silberlösung = $9,3 \cdot 0,0081 \text{ g} = 0,07533 \text{ g} = 25,11 \text{ } \%$ BrH. Vgl. auch pag. 54!

2) Ammonium bromatum. (Ammoniumbromid). »10^{cc} der wässerigen Lösung (3 g = 100^{cc}) des bei 100° getrockneten Ammoniumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 30,9^{cc} Zehntelnormalsilberlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.«

Das Mol. Gew. des Ammoniumbromides ist 98, das des Chlorides 53,5, die Differenz beider 44,5. Es würden 0,3 g reines Bromid 30,61^{cc} Zehntelsilberlösung erfordern. Zugelassen sind 30,9^{cc}; erlaubt ist sonach ein dieser Differenz von 0,29^{cc} entsprechender Gehalt an Chlorid. Setzen wir an

$$44,5 : 98 = 0,29 : x,$$

so ist $x = 0,638$. Eine 0,638^{cc} Silberlösung entsprechende Menge des Bromids darf durch Chlorid ersetzt sein, d. h. es dürfen in 0,3 der angewandten Menge 0,0034 g NH^4Cl enthalten sein (= 1,134 % NH^4Cl).

Die restierenden 30,262^{cc} entsprechen 0,2966 g NH^4Br ;
addieren wir hinzu 0,0034 g NH^4Cl ,
so haben wir 0,3000 g
des Gemenges.

3) Kalium bromatum. (Kaliumbromid.) »10^{cc}

einer wässerigen Lösung ($3 \text{ g} = 100^\circ$) des bei 100° getrockneten Kaliumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als $25,4^\circ$ der Zehntelnormalsilberlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.«

Das Mol.Gew. des Kaliumbromides ist 119,1, das des Chlorides 74,6. Es würden 0,3 g reines Bromid $25,189^\circ$ Zehntelsilberlösung erfordern. Gestattet sind $25,4^\circ$. Es darf so nach, der Differenz 0,211 korrespondierend (s. o.), eine $0,565^\circ$ entsprechende Menge von Chlorid vorhanden sein. d. h. $0,0042 \text{ g}$ ($= 1,4 \%$ KCl).

Die restierenden $24,835^\circ$ entsprechen	0,2958 g KBr;
addieren wir hinzu	<u>0,0042 g KCl,</u>
so haben wir	0,3000 g

des Gemenges.

4) Natrium bromatum. (Natriumbromid). » 10° einer wässerigen Lösung ($3 \text{ g} = 100^\circ$) des bei 100° getrockneten Natriumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als $29,3^\circ$ der Zehntelnormalsilberlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.«

Das Mol.Gew. des Natriumbromides ist 103, das des Chlorides 58,5. Es würden 0,3 g reines Bromid $29,126^\circ$ Zehntelsilberlösung entsprechen. Zulässig sind $29,3^\circ$. Der Differenz 0,174 zufolge (s. o.) darf eine $0,403^\circ$ entsprechende Menge des Chlorids vorhanden sein, d. h. $0,24 \text{ g}$ ($= 0,8 \%$ NaCl).

Die restierenden $28,897^\circ$ entsprechen	0,2976 g NaBr;
addieren wir hinzu	<u>0,0024 g NaCl,</u>
so haben wir	0,3000 g

des Gemenges.

Bestimmung von Silber (nach Mohr).

Der vorigen Methode entsprechend lässt sich auch

Silber in Lösungen bestimmen und zwar nach einer Restmethode.

Man lasse zu der möglichst neutralen Silberlösung Zehntelnormalchlornatriumlösung fließen, bis alles Silber gefällt und noch ein kleiner Ueberschuss von Chlornatrium in der Lösung enthalten ist, setze dann einige Tropfen Kaliumchromatlösung zu und titriere den Ueberschuss an Chlornatrium mit der Zehntelsilberlösung zurück.

Man subtrahiere die CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung von den CC. Zehntelchlornatriumlösung; der Rest an CC. ist auf Silber umzurechnen. 1^{cc} Zehntelchlornatriumlösung = 0,0108 g Silber = 0,017 g Silbernitrat.

Das Arzneibuch schreibt eine derartige Prüfung vor für das salpeterhaltige Silbernitrat:

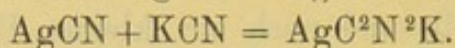
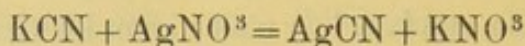
Argentum nitricum cum Kalio nitrico. (Salpeterhaltiges Silbernitrat.) »Wird 1 g des Präparats, in 10^{cc} Wasser gelöst, mit 20^{cc} Zehntelnormal-Natriumchloridlösung und 10 Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt, so dürfen nur 0,5— $1,0^{\text{cc}}$ Zehntelnormal-silberlösung zur Rötung der Flüssigkeit verbraucht werden.«

Ausführung und Berechnung wie oben. — Das Präparat besteht aus $\frac{1}{3}$ Silbernitrat und $\frac{2}{3}$ Kaliumnitrat. Werden zum Zurücktitrieren $0,5^{\text{cc}}$ Silberlösung verbraucht, so ist den $(20 - 0,5)^{\text{cc}}$ d. h. $19,5^{\text{cc}}$ Chlornatriumlösung entsprechend der Silbernitratgehalt 0,3315 oder 33,15%; bei 1^{cc} Silberlösung resp. 19^{cc} Chlornatriumlösung ist der Gehalt = 0,323 d. h. 32,30% AgNO_3 .

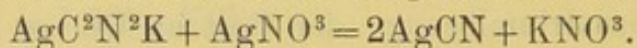
Bestimmung von Cyanwasserstoff.

I. Mit Chlornatrium als Indicator. Lässt man zur Lösung eines Alkalicyanides Silbernitratlösung fließen, so verschwindet zunächst der ent-

stehende Niederschlag immer wieder, indem das zuerst gefällte Silbercyanid sich zu einem Doppelcyanid löst, z. B.



Dies findet so lange statt, bis die Hälfte des Cyans an Silber gebunden ist; in diesem Moment wäre in der ganzen Lösung das Doppelcyanid enthalten (z. B. $\text{AgC}^2\text{N}^2\text{K}$). Lässt man nun noch einen Tropfen Silberlösung zufließen, so entsteht eine bleibende Trübung von Silbercyanid:



Hierauf ist eine Bestimmung des Cyans gegründet worden; nur lässt man hier bei der Endreaction nicht Cyansilber, sondern Chlorsilber entstehen. — Will man Blausäure in dieser Weise bestimmen, so fügt man zu der gemessenen oder gewogenen Menge derselben Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion; Cyankalium etc. würde man einfach in Wasser zu lösen haben.

Man gibt bei der Ausführung der Bestimmung zur Lösung einige Tropfen der Zehntelnormalnatriumlösung als Indicator und lässt nun Zehntelsilberlösung zufließen, bis die entstehende Trübung nicht mehr verschwindet.

Da nur die Hälfte des Cyans an Silber gebunden wird, sind für je ein Mol. Silbernitrat zwei Mol. Blausäure zu berechnen. 1^{cc} Zehntelsilberlösung entspricht bei dieser Bestimmungsmethode 0,0052 g Cyan = 0,0054 g Cyanwasserstoff = 0,01302 g Kaliumcyanid etc.

Das Arzneibuch hat (im Gegensatz zur Pharmacopoea Ed. II) diese Methode aufgenommen:

Aqua Amygdalarum amararum. (Bittermandelwasser.) »10^{cc} Bittermandelwasser, mit 90^{cc} Wasser verdünnt, versetze man mit 5 Tropfen Kalilauge und mit einer Spur Natriumchlorid und füge unter fort-

währendem Umrühren so lange Zehntelnormalsilbernitratlösung hinzu, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten ist. Es müssen hiezu mindestens 1,8^{cc} Zehntelnormalsilbernitratlösung erforderlich sein.«

10^{cc} vom spez. Gewicht 0,975 = 9,75 g. 1,8^{cc} =

1,8 · 0,0054 g = 0,00972 g = 0,1 % CNH.

Nach der Vorschrift des Arzneibuches soll das Bittermandelwasser auf Grund obiger Bestimmung soweit mit einem Gemenge von 1 T. Spiritus und 5 T. Wasser verdünnt werden, dass es 1 Promille Cyanwasserstoff enthält. Hätte man demnach gefunden, dass das fragliche Bittermandelwasser 0,12 % Blausäure enthielte (statt 0,10), so wären eben 100^{cc} desselben auf 120^{cc} zu verdünnen.

II. Mit Kaliumchromat als Indicator. In der neutralen Lösung eines Cyanides lässt sich das Cyan auch nach der für Chlor etc. gegebenen Methode bestimmen unter Zusatz von Kaliumchromat als Indicator. Selbstverständlich darf bei dieser Bestimmung Chlorwasserstoff etc. nicht zugegen sein. — Blausäure wäre möglichst genau zu neutralisieren.

Man gebe zur Lösung des Cyanides resp. der neutralisierten Blausäurelösung einige Tropfen Kaliumchromatlösung und lasse nun Silberlösung zufließen, bis bleibende Rötung eintritt.

Die Umsetzung ist hier die gleiche, wie bei den Chlorbestimmungen (pag. 101); erst wenn sämtliches Cyan als Cyansilber gefällt ist, bleibt die Fällung von Silberchromat, d. h. wird die Flüssigkeit bleibend rötlich gefärbt. Es ist sonach hier für je ein Mol. Silbernitrat ein Mol. Blausäure zu berechnen. 1^{cc} Zehntelsilberlösung = 0,0026 g Cyan = 0,0027 g Cyanwasserstoff = 0,00651 g Kaliumcyanid etc.

Die Pharmacopoea Ed. II hatte diese Methode recipiert:

Bittermandelwasser. (Aqua amygdalarum amararum.) »27,0 g Bittermandelwasser, mit 54,0 g Wasser verdünnt, versetze man mit breiförmigem Magnesiahydrat bis zur Undurchsichtigkeit und füge einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu. Hierauf lasse man so lange Zehntelnormalsilberlösung zufließen, bis die bei jedesmaligem Zusatze entstehende Rotfärbung durch Silberchromat beim Umrühren eben nicht mehr verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten CC. Silberlösung, mit 0,01 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Cyanwasserstoff.«

Die Bestimmung ist, damit die CC. (mit 0,01 multipliziert) direkt den Prozentgehalt an Blausäure ($\text{CNH} = 27$) geben, in der pag. 11 besprochenen Weise angeordnet. — Das Magnesiahydrat dient zur genauen Neutralisierung der Blausäure.

Silberbestimmung nach Gay-Lussac.

Gibt man Salzsäure oder mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Chlornatrium zu Silbernitratlösung, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von Chlorsilber. Schüttelt man in einer Stöpselflasche, so ballt sich der Niederschlag zusammen, fügt man nun wieder Silbernitrat zu, so wird, falls die Fällung nicht vollendet ist, wieder Niederschlag entstehen u. s. f., und man ist im Stande, durch Zusatz von immer kleineren Silbernitratmengen den Punkt zu erkennen, wo die durch Schütteln klar gewordene Lösung durch weiteren Zusatz von Silbernitrat nicht mehr gefällt wird. Analog verläuft die Reaktion beim Zusatze von Silberlösung zu Chlornatriumlösung.

Will man nach dieser Methode Silberbestimmungen durchführen, so bedarf man:

1) Zehntelnormalsilbernitratlösung. 10,8 g reinsten Silbers werden in reiner Salpetersäure gelöst, die entstandene salpetrige Säure völlig verjagt und die Lösung nach dem Erkalten auf 1 Liter verdünnt. $1^{\text{cc}} = 0,0108 \text{ g Ag} = 0,0170 \text{ g AgNO}_3 = 0,00365 \text{ g HCl} = 0,00585 \text{ g NaCl}$ u. s. w.

Zur Gewinnung reinen Silbers fällt man aus einer Silberlösung das Silber als Chlorsilber aus, sammelt es und wäscht gut aus. Dies Chlorsilber gibt man in Wasser und reduziert es mit Natronlauge und Traubenzucker. Das gefällte Silber wird durch Dekantieren und Auswaschen mit heissem Wasser von der anhängenden Lösung befreit, getrocknet und nach dem innigen Mischen mit 5 % Borax und 0,5 % Natronsalpeter zusammengeschmolzen. Man macht zu diesem Behufe in einen Kalkstein ein Grübchen und bringt die Mischung in dieselbe, worauf man sie in der Gebläseflamme zum Regulus schmelzt. Den Regulus lässt man in eine Schale mit Wasser fallen und kocht ihn mit etwas stark verdünnter Schwefelsäure aus. — Beim Abwägen bedient man sich, um kleine Gewichtsunterschiede auszugleichen, einer (reinen!) Feile.

2) Zehntelchlornatriumlösung. 5,85 g Chlornatrium enthaltend. Gegen die Silberlösung einzustellen in oben besprochener Weise.

Der Stöpsel ist jedesmal sorgfältig abzuspülen! Hat man durch einen ersten Versuch die Silbermenge annähernd festgestellt, so gibt man bei den folgenden Bestimmungen gleich die Hauptmenge der Silberlösung auf einmal zu und titriert dann sorgfältig aus.

Will man nun z. B. den Silbergehalt einer Münze bestimmen, so löst man sie in Salpetersäure, verjagt die salpetrige Säure und verdünnt nach dem Erkalten die Lösung auf ein bestimmtes Volum. Hievon gibt man eine

abgemessene Menge in ein Stöpselglas und titriert wie oben beschrieben.

Bestimmung von Chlor,- Brom,- Jodwasserstoffsäure nach Gay-Lussac.

Zur Bestimmung von Chlorwasserstoffsäure und löslichen Chloriden etc. kann man analog verfahren, wie oben. Die Lösungen der Chloride etc. werden vorher mit etwas chlorfreier Salpetersäure angesäuert und dann direkt titriert.

1^{cc} Silberlösung = 0,00355 g Cl = 0,00365 ClH etc.

Bezüglich der Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der löslichen Cyanide vgl. pag. 106!

Einstellung von Normalsalzsäure mittelst Silberlösung.

Nach der eben besprochenen Methode lässt sich auch die in der Alkalimetrie verwendete Salzsäure titrimetrisch einstellen. Man stellt in diesem Falle besser eine Zehntelnormalsalzsäure dar, auf die man in früher besprochener Weise eine Zehntelnormalkalilösung einstellt.

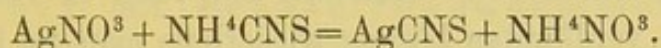
Eine Zehntelsalzsäure enthält 3,65 g HCl im Liter; man verdünne zu dem Behufe eine vorhandene Säure von bekanntem spez. Gewicht soweit, dass sie cca 3,7—3,8 g HCl im Liter enthält, was durch einfache Berechnung zu finden. Von dieser annähernd richtigen, aber etwas zu starken Säure gebe man je 20^{cc} in ein Stöpselfläschchen und titriere mit der Silberlösung in der besprochenen Weise aus. Dann verdünnt man nach dem übereinstimmenden Resultate mehrerer Versuche die Säure in der früher (pag. 22 ff.) besprochenen Weise zu Zehntelnormalsäure und prüft

dann selbstverständlich durch nochmalige Titration diese Zehntelsäure auf ihre Richtigkeit.

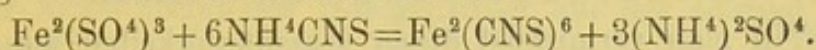
Diese Säure kann auch zu der pag. 109 erwähnten Bestimmung von Silber (z. B. in Münzen) benutzt werden.

Bestimmung des Silbers mit Rhodanammonium nach Volhard.

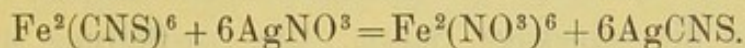
Fliesst in eine saure Silberlösung, die etwas Ferrisulfat enthält, eine Rhodanammoniumlösung, so wird Silber als käsiges Rhodanid gefällt:



Gleichzeitig tritt stets blutrote Färbung durch Bildung von Eisenrhodanid ein:



Diese Rotfärbung verschwindet aber zunächst immer wieder, indem das Eisenrhodanid sich mit dem Silbersalz umsetzt:



Die blutrote Färbung bleibt erst dann bestehen, wenn sämtliches Silber als Rhodanid gefällt ist.

Hierauf hat Volhard eine Silberbestimmungsmethode gegründet, zu deren Ausführung folgende Lösungen erforderlich sind:

1) Zehntelsilberlösung. Man löse 10,8 g reines Silber in Salpetersäure von 1,2 sp. Gew., verjage die salpetrige Säure und verdünne nach dem Erkalten zum Liter. (Natürlich kann man auch 17 g Silbernitrat in Wasser lösen und die Lösung nach Zusatz von etwas Salpetersäure auf 1 Liter bringen¹⁾.)

1) Man kann die Salpetersäure ebensogut der zu untersuchenden Probe zufügen und erreicht dann den Vorteil, dass man für das

2) Zehntelrhodan ammoniumlösung; 7,6 g CNSNH_4 im Liter enthaltend. Man löse cca. 8 g Rhodan ammonium in einem Liter Wasser und ermittle den wahren Gehalt dieser Lösung mittelst der Zehntelsilberlösung.

10^{cc} der Silberlösung gibt man in ein Becherglas, fügt 5^{cc} der Eisenalaunlösung zu (s. u.) und 150—200^{cc} Wasser, Man lässt nun unter Umrühren die Rhodanlösung zufließen, bis bleibend schwach rötliche Färbung eintritt.

Gesetzt nun, man habe hiezu 9,7^{cc} Rhodanlösung gebraucht, so wären 970^{cc} derselben auf 1000 zu verdünnen. Mit der so verdünnten Lösung wiederhole man die Prüfung, um zu sehen, ob sie auch wirklich zehntelnormal ist.

3) Eisenalaunlösung, kalt gesättigt.

Will man vermittelt dieser Massflüssigkeiten nun Silber in Lösungen bestimmen, so ist dafür Sorge zu tragen, dass diese ziemlich viel freie Salpetersäure enthalten; Legierungen etc. löse man in Salpetersäure und verjage vor dem Titrieren die salpetrige Säure. Die Ausführung der Bestimmung sonst wie oben.

1^{cc} Rhodanlösung = 0,0108 g Silber.

(Bei Gegenwart von Quecksilber ist die Methode nicht anwendbar, da Quecksilber durch Rhodanlösung gefällt wird. — In Legierungen darf der Kupfergehalt bis zu 70% betragen. Ist der Kupfergehalt grösser, so titriere man zunächst wie oben, bis die Flüssigkeit stark rot gefärbt. Den rasch sich absetzenden Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche aus und erhitze ihn auf dem Sandbad in konz. Schwefelsäure. Der Niederschlag wird schwarz und klumpt sich zusammen; gibt man nun etwas Salpeter-

Volhard'sche Rhodan- und das Mohr'sche Chromatverfahren, sowie für die Bestimmungen nach Gay-Lussac die gleiche Lösung verwenden kann.

säure zu, so löst er sich rasch auf. Man erwärme, bis die roten Dämpfe entwichen sind, lasse erkalten, verdünne und titriere nochmals.)

Bestimmung von Chlor, Brom und Jod mit Silber- und Rhodanammoniumlösung.

Nach voriger Methode lassen sich auch Chlor, Brom und Jod in Haloiden bestimmen, wenn man die Lösung derselben mit einer überschüssigen Menge der Zehntelsilberlösung versetzt und den Ueberschuss an Silber mit Zehntelrhodanammoniumlösung zurückmisst. Chlorsilber etc. setzen sich mit Rhodanwasserstoff nur langsam um; es ist daher nicht nötig, das Halogensilber aus der Lösung wegzuschaffen.

Zur Bestimmung von Chlor wird die abgewogene Menge des Chlorids in 2—300^{cc} Wasser gelöst, mit 5^{cc} Eisenalaunlösung und so viel Salpetersäure versetzt, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet; dann gibt man abgemessene Silberlösung in geringem Ueberschuss zu und lässt nun, ohne das Chlorsilber abzufiltrieren oder auch nur durch Schütteln oder Kochen sein Zusammenballen zu bewirken, aus der Burette die Rhodanlösung unter stetem Umschwenken zutropfen, bis die Flüssigkeit eine lichtgelbbraunliche Färbung angenommen hat, welche nach dem Umschwenken bei ruhigem Stehen der Mischung sich etwa 10 Minuten bleibend erhält.

(Da die Vermehrung des Reagens keine Steigerung der Endreaktion hervorbringt, ist einige Uebung zum richtigen Erkennen des Endes erforderlich. »Man kann sich — nach Volhard — diese Uebung bei einer einzigen Probe erwerben, ohne die Genauigkeit des Resultates zu gefährden, indem man beim Zurücktitriren des Silbers zuerst weit über

das Ziel hinausgeht und die Rhodanlösung bis zur unterschiedenen, auch beim Schütteln bleibenden Rötung zusetzt, dann mit Silberlösung tropfenweise wieder bis zu vollkommen milchweiss zurückgeht und jetzt vorsichtig wieder Rhodanlösung zugibt bis zur ersten, nach dem Umschwenken bleibenden Färbung. Dieses Hin- und Hergehen wiederholt man so oft, bis mehrere auf einander folgende Einstellungen genau das gleiche Resultat geben.)

Bei Bestimmung von Brom versetzt man die verdünnte Lösung des Bromids mit 5^{cc} Eisenlösung, etwas Salpetersäure und einigen Tropfen Rhodanlösung bis zur starken Färbung. Nun lässt man Silberlösung bis zur Entfärbung zufließen und schliesslich Rhodanlösung, bis eine deutliche und beim Schütteln nicht verschwindende, übrigens möglichst schwache lichtbräunliche Färbung eintritt.

Zur Bestimmung von Jod in Jodiden verfähre man in folgender Weise: Man löst das Jodid in der 2—300-fachen Menge Wasser in einem Glas mit eingeriebenem Stöpsel auf und lässt aus der Burette die Zehntelsilberlösung zufließen. So lange noch Jod in Lösung ist, scheidet sich das Jodsilber in so fein verteiltem Zustande aus, dass die Flüssigkeit milchig aussieht. Ist alles Jod gefällt, so ballt sich beim Schütteln der Niederschlag flockig zusammen und scheidet sich bei geringem Ueberschuss an Silber rasch ab. Man lässt noch $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ ^{cc} Silberlösung zufließen, setzt den Stopfen auf und schüttelt mehrere Minuten lang. Nun setzt man 5^{cc} Eisenlösung und etwas Salpetersäure zu und lässt aus der Burette Rhodanlösung eintropfen, bis die Flüssigkeit sehr deutlich gefärbt ist. Beim Schütteln verschwindet diese Färbung wieder, und man fährt fort, abwechselnd kleine Mengen Rhodanlösung einzutropfen und tüchtig zu schütteln, bis die Flüssigkeit eine bei anhalten-

dem Schütteln nicht mehr verschwindende möglichst schwache Färbung angenommen hat.

Bei allen drei Bestimmungen subtrahiert man die CC. Rhodanlösung von den CC. Silberlösung und multipliziert den Rest mit dem in $\frac{1}{10}$ Milligrammen ausgedrückten Aequivalent. 1^{cc} Zehntelsilberlösung =

$$0,00355 \text{ g Cl} = 0,00365 \text{ g ClH}$$

$$0,0080 \text{ g Br} = 0,0081 \text{ g BrH}$$

$$0,0127 \text{ g J} = 0,0128 \text{ g JH.}$$

Bestimmung von Cyan mit Silber- und Rhodanlösung.

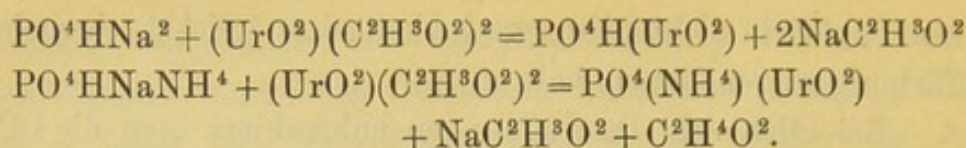
Da Cyansilber von Rhodanwasserstoff rasch zersetzt wird, hat man bei Bestimmung von Cyan, resp. Blausäure in folgender Weise zu verfahren.

Man lässt die Blausäure direkt in die in einer 300^{cc}-Flasche befindliche überschüssige Silberlösung fließen, schwenkt um, füllt bis zur Marke mit Wasser, mischt, lässt absitzen, filtriert und bestimmt in 100^{cc} des Filtrats nach Zusatz von 5^{cc} Eisenlösung und etwas Salpetersäure das überschüssige Silber mit Rhodanlösung.

Die CC. Rhodanlösung multipliziert man mit 3, subtrahiere diese Zahl von den CC. Silberlösung; den Rest multipliziert man mit 0,0026 g (Cyan) oder 0,0027 g (Cyanwasserstoff).

Bestimmung von Phosphorsäure mittelst Uranlösung.

Kommen Phosphate in heisser essigsaurer Lösung mit Uranylsalzlösungen zusammen, so scheidet sich die Phosphorsäure vollständig ab als Uranylphosphat, $\text{PO}^4\text{H}(\text{UrO}^2)$, oder bei Gegenwart von Ammonsalzen als Uranylammoniumphosphat, $\text{PO}^4(\text{NH}^4)(\text{UrO}^2)$.



Lässt man zu einer heissen Phosphatlösung, die essigs. Ammon und Essigsäure enthält, Uranlösung zufließen, so entsteht ein gelber Niederschlag, dessen Zunahme sich anfangs leicht verfolgen lässt; wird jedoch allmählich die ganze Flüssigkeit getrübt, so muss — um das Ende der Fällung zu finden — zu Tüpfelreactionen mit Ferrocyankaliumlösung geschritten werden. Ferrocyankalium gibt mit essigs. Uran einen rotbraunen Niederschlag (bez.weise rotbraune Färbung) von Uranylferrocyanid.

Man operiert in der Regel jetzt mit empirisch gestellten Lösungen und zwar gebraucht man:

Lösung von Natriumammoniumphosphat, entsprechend 5 g P^2O^5 im Liter. Das Moleculargewicht von $\text{PO}^4\text{HNaNH}^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ ist 209; diese entsprechen $\frac{\text{P}^2\text{O}^5}{2}$

d. i. 71. Es sind 14,718 g des Salzes zu 1 Liter zu lösen.

Lösung von essigs. Ammonium. 100 g essigs. Ammonium und 100^{cc} Essigsäure von 1,040 sp. Gew. im Liter enthaltend.

Lösung von Uranacetat. Ungefähr 35 g feinzerriebenes Uranacetat werden unter Zusatz von etwas Essigsäure in etwa 1 Liter Wasser gelöst. Man stelle die Lösung einige Tage bei Seite und filtriere dann. (Es kann auch Urannitratlösung verwendet werden, vgl. pag. 118).

Diese stärkere Lösung wird nun in folgender Weise auf die Natriumammoniumphosphatlösung eingestellt:

30^{cc} der Phosphatlösung werden mit 10^{cc} der Lösung von essigs. Ammoniak und 10^{cc} destilliertem Wasser vermischt und auf siedendem Wasserbade auf etwa 90° C.

erhitzt. Man nimmt nun weg und lässt aus der Burette die Uranlösung anfangs rascher, dann immer in Portionen von $\frac{1}{2}^{\circ}$ zufließen, indem man — schliesslich nach jedesmaligem Erwärmen auf dem Wasserbad — die Tüpfelreaction vornimmt. Hierzu nimmt man mit Hülfe eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf, gibt ihn auf eine weisse Porzellanplatte und bringt nun mit einem zweiten Glasstabe hierzu ein Tröpfchen einer frisch bereiteten Ferrocyankaliumlösung. Ist Uransalz im Ueberschuss, d. h. ist alle Phosphorsäure gefällt, so entsteht beim Zusatz des Ferrocyankaliums ein rötlichbrauner Fleck. (Fällt die rötlichbraune Färbung zu intensiv aus, fürchtet man also übertitriert zu haben, so füge man nochmals 1—2 $^{\circ}$ der Natriumammoniumphosphatlösung hinzu, und wiederhole nun vorsichtiger den Versuch.)

Die diesen 50 $^{\circ}$, d. h. den 30 $^{\circ}$ der Natriumammoniumphosphatlösung entsprechende Menge der Uranlösung wäre auf 30 $^{\circ}$, also der Rest der Lösung diesem Verhältnisse entsprechend zu verdünnen.

Bei Phosphorsäurebestimmungen halte man stets möglichst die Bedingungen ein, unter denen die Lösung eingestellt wurde, d. h. man trage Sorge dass in den 40 $^{\circ}$ der betreffenden Lösung, die mit 10 $^{\circ}$ Ammonacetat versetzt werden, nur bis 0,15 oder 0,16 g P^2O^5 und jedenfalls nicht irgend beträchtlich mehr enthalten sind. — Auch der stets gleiche Zusatz von Ammonacetat ist von Bedeutung, da der Gehalt an demselben den Eintritt der Endreaktion etwas verzögert. Im Uebrigen wäre wie bei der Titrestellung zu verfahren.

$$1^{\circ} \text{ Uranlösung} = 0,005 \text{ g } \frac{P^2O^5}{2} = 0,0069 \text{ g } PO^4H^3.$$

(Nach den von verschiedenen Autoren angestellten Versuchen sind besonders folgende Punkte zu beachten: Freie

Mineralsäure darf nicht vorhanden sein, jedenfalls nicht mehr, als sich mit dem Ammoniumacetat umsetzen kann. Wäre eventuell durch etwas Natronlauge zu entfernen. — Eisenoxyd und Thonerde, die durch Ammonacetat gefällt würden, dürfen nicht zugegen sein. — Beim Erhitzen einer Lösung von Calciumphosphat scheidet sich dies teilweise ab. Man setze deshalb fast die ganze zur Fällung nötige Uranacetatmenge in der Kälte zu, dann erwärme man und titriere aus.)

Nach Uebereinkunft benutzt man bei Analysen von Superphosphaten zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure die folgende Methode.

Verwendet wird eine Lösung von salpetersaurem Uranyl, von der $1^{\text{cc}} = 0,005 \text{ g P}^2\text{O}^5$ ist. Man löst hiezu 1000 g salpeters. Uran in 28,200^{cc} Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 g essigs. Ammonium. Der Titre wird gestellt gegen eine auf 1 Liter verdünnte Lösung von 7,5 g Tricalciumphosphat in Schwefelsäure. Es sind bei der Titrestellung die gleichen Mischungsverhältnisse zwischen Phosphorsäurelösung und essigs. Ammon einzuhalten, wie bei der Untersuchung der Superphosphate. In jedem Falle ist der Phosphorsäuregehalt der Titreflüssigkeit nach der Molybdänmethode festzustellen. (Vgl. Gewichtsanalyse 45!)

Zur Ausführung der Untersuchung selbst werden 20 g des betreffenden Superphosphates in einer Reibschale mit Wasser wiederholt geschlämmt und (ohne starkes Drücken) mit dem Pistill verteilt in eine Literflasche gespült. Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt.

Gewöhnliche Superphosphate, ohne erheblichen Gehalt an zurückgegangener Phosphorsäure, werden zwei Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert und sodann abfiltriert. Ebenso Doppelsuperphosphate und Lahnphosphoritsuperphosphate. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt.

Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20% beträgt, werden 200^{cc} Filtrat mit 50^{cc} essigsaurem Ammonium (100 g essigsaures Ammonium und 100^{cc} Essigsäure von 1,040 sp. Gew. im Liter) behufs Abscheidung des phosphors. Eisens und der phosphors. Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, gegläht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend berechnet.

Bei Superphosphaten von erheblich mehr als 20% löslicher Phosphorsäure werden 100^{cc} Filtrat nach dem Verdünnen mit 100^{cc} destilliertem Wasser mit 50^{cc} essigs. Ammonium versetzt, und es wird alsdann wie oben verfahren.

Die massanalytische Bestimmung ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1% Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten.

Zur Ausführung der Titration werden 5^{cc} der von Eisen- und Thonerdephosphat abfiltrierten, durch das Waschwasser der letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphates (darin 40 resp. 20^{cc} ursprüngliche Lösung) verwendet. Die Endreaktion wird nach jedesmaligem Erhitzen im kochenden Wasserbade auf einer weissen Porzellanplatte entweder durch fein zerriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt.

(Die Lösung enthält 40 resp. 20^{cc} ursprüngliche Lö-

sung; es wäre also das Resultat von 40 bez. 20 auf 1000 umzurechnen.)

Weiteres über Superphosphatanalyse etc. vgl. Techn. chem. Analyse!

Bestimmung von Zucker mit Fehling'scher Lösung.

(Nach Soxhlet.)

Dextrose (Traubenzucker), Lävulose (Fruchtzucker), Milchzucker und Maltose reduzieren die Fehling'sche Lösung direkt, Rohrzucker ist zuerst durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Invertzucker überzuführen.

Die Fehling'sche Lösung ist eine alkalische Lösung von Kupferoxyd; beim Erwärmen mit Zuckerarten scheidet sie Kupferoxydul (rot) oder Kupferhydroxydul (gelb) ab. Die Menge des reduzierten Kupferoxydes, d. h. die Menge der für eine bestimmte Menge Zucker verbrauchten Kupferlösung ist — innerhalb gewisser Grenzen — der Zuckermenge proportional. Das Reduktionsverhältnis ist zunächst für die verschiedenen Zuckerarten verschieden; es ist ferner abhängig a) von der Konzentration der auf einander wirkenden Lösungen, b) von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers, oder, was die Regel ist, es wirken beide unter a und b genannten Faktoren bestimmend ein.

Bei Anwendung von unverdünnter Fehling'scher Lösung und von 1prozentiger Zuckerlösung reduzieren:

0,5 g Dextrose	105,2 ^{cc}	Fehling'scher Lösung.
0,5 g Lävulose	97,2 ^{cc}	
0,5 g Milchzucker	74,0 ^{cc}	
0,5 g Maltose	64,2 ^{cc}	
0,5 g Invertzucker	101,2 ^{cc}	

(Das Reduktionsvermögen des invertierten Milchsuckers ist nach Rodewald dem des Invertzuckers gleich.)

50^{cc} Fehling'scher Lösung sind gleich:

0,2376 g Traubenzucker	} in 1 proc. Lösung (1 g in 100 ^{cc}).
0,2572 g Lävulose	
0,3378 g Milchsucker	
0,3894 g Maltose	
0,2470 g Invertzucker	

Es sind zur Ausführung der Bestimmungen erforderlich:

1) Kupfervitriollösung, enthaltend 34,64 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 500^{cc};

2) Seignettesalznatronlösung, enthaltend 173 g Seignettesalz ($\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und 50 g Natriumhydroxyd in 500^{cc}.

Diese, zu gleichen Volumteilen gemischt, bilden die Fehling'sche Lösung. Es sind jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauche erst die nötigen Mengen zu mischen.

Als Methode von allgemeiner Anwendbarkeit gibt Soxhlet folgendes Verfahren:

25^{cc} der Kupferlösung werden mit dem gleichen Volumen der Seignettesalznatronlauge gemischt; diese Mischung wird in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt und von der Zuckerlösung portionenweise so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit nach dem entsprechend langen Aufkochen nicht mehr blau erscheint.

Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd — auf etwa 10% der Gesamtmenge — fest; man verdünnt nun die Zuckerlösung soweit, dass sie 1 % Zucker enthält. (Die wahre Konzentration wird dann 0,9—1,1 % sein, welche geringe Abweichung

von der gewünschten Konzentration auf das Resultat keinen Einfluss hat.)

Man erhitzt dann neuerdings 50^{cc} Fehling'scher Lösung, ohne dieselbe mit Wasser zu verdünnen, mit einer entsprechenden Menge der verdünnten Zuckerlösung — wenn man mit Traubenzucker arbeitet, etwa mit 25^{cc} — so lange, als für die betreffende Zuckerart erforderlich (bei Traubenzucker, Invertzucker 2, bei Maltose 4, Milchzucker 6 Minuten), und giesst nun die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter. Ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer überflüssig; ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein. Um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltriert ist, das Filtrat mit Essigsäure an und versetzt mit Ferrocyankaliumlösung: dunkle Rotfärbung zeigt Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa nur Spuren von Kupfer an; verändert sich die Farbe nicht, so ist alles Kupfer gefällt.

War Kupfer in Lösung, so nimmt man zu einem neuen Versuch eine grössere Menge der Zuckerlösung, und zwar gibt die Intensität der Kupferreaktion hiefür einen Anhaltspunkt. Erwies sich beim ersten Versuch das Filtrat von Kupfer frei, so nimmt man 1 CC. Zuckerlösung weniger u. s. f.

In der Anstellung solcher Versuche fährt man so lange fort, bis zwei Versuche, in denen nur um $\frac{1}{10}$ CC. verschiedene Mengen Zuckerlösung angewendet wurden, Filtrate geben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen beiden liegende Quantität Zuckerlösung ist als die zu betrachten, welche eben 50^{cc} Fehling'scher Lösung entspricht. In der Regel werden 5 bis 6 Versuche ausreichen.

Soxhlet führt als Beispiel folgende Bestimmung an, aus der zugleich die Berechnungsart zu ersehen:

Von einem käuflichen Stärkezucker wurden 10 g auf 250^{cc} Lösung gebracht; von dieser Lösung waren 8^{cc} erforderlich, um 50^{cc} Fehling'sche Lösung soweit zu zersetzen, dass die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. 50^{cc} der Fehling'schen Lösung sind gleich 0,2376 g Traubenzucker (vgl. pag. 121), also gleich 23,76 oder rund 24^{cc} 1 pro z. Traubenzuckerlösung.

8^{cc} der Zuckerlösung (= cca 0,2376 g Traubenzucker) waren sonach auf 24^{cc} oder 83,3^{cc} auf 250^{cc} zu verdünnen, um eine Lösung von annähernd 1% Gehalt an Traubenzucker zu erhalten. Von dieser Lösung wurden zu 50^{cc} Fehling'scher Lösung hinzugesetzt:

23,0^{cc}: Filtrat blaugrün.

24,0^{cc}: » grünlich.

25,0^{cc}: » gelb; keine Kupferreaktion.

24,5^{cc}: » » mit Blutlaugensalz dunkelrot.

24,7^{cc}: » » » » hellrot.

24,8^{cc}: » » » » keine Kupferreaktion.

Mithin verbraucht: 24,75^{cc}. — Diese 24,75^{cc} der Zuckerlösung enthalten 0,2376 g Traubenzucker. Die 10 g Traubenzucker waren gelöst in 250^{cc}, diese Lösung wurde verdünnt aufs 3fache; wir haben also anzusetzen

$$24,75 : 750 = 0,2376 : x,$$

und es sind in den 10 g 7,2 g, d. h. 72% Traubenzucker (wasserfrei) enthalten.

Selbstverständlich kann man sich meistens die 2fache Auffüllung zur Erzielung der geeigneten Konzentration ersparen, da man ja gewöhnlich den Zuckergehalt der Substanz annähernd kennt.

Bei stark gefährzten Flüssigkeiten, wo die Endreaktion

mit Ferrocyankalium schwieriger zu erkennen, kocht man das Filtrat im Becherglase mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa 1 Minute und lässt 3—4 Minuten ruhig stehen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit aus und wischt den Boden des Glases mit etwas Filtrierpapier; war noch Kupfer in Lösung, so färbt sich das Wischpapier rot.

Diese Methode gibt sehr genaue Resultate; bei Anwendung von 100^{cc} Fehling'scher Lösung würde der Fehler $\pm 0,2\%$ betragen (statt 100:99,8—100,2%).

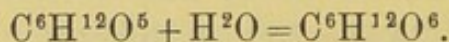
(Gewichtsanalytische Bestimmung vgl. Techn. chem. Analyse!)

Bestimmung von Stärke und Dextrin mittelst Fehling'scher Lösung.

Dextrin und Stärke sind behufs Bestimmung mittelst Fehling'scher Lösung vorher in Dextrose überzuführen und zwar durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck.

5 g derselben werden mit etwa 100^{cc} Wasser und 10^{cc} verdünnter Schwefelsäure in einer gut verschlossenen, zugebundenen Flasche (mit eingeriebenem Stöpsel) in einer siedenden gesättigten Kochsalzlösung 5—6 Stunden lang erhitzt.

Die Stärke oder das Dextrin geht hierbei völlig in Dextrose über:



90 T. derselben liefern 100 T. Dextrose.

Man verdünne nach dem Erkalten und Neutralisieren den Inhalt der Flaschen auf 500^{cc} und benutze diese annähernd 1prozentige Lösung bei den Titrierungen.

Ausführung dieser und Berechnung der Dextrose s. o.; die Dextrose ist durch Multiplikation mit $\frac{9}{10}$ in Dextrin oder Stärke umzurechnen.

Bestimmung von Phenol (nach Seubert).

Phenol (Carbolsäure) wird durch Brom gefällt als Tribromphenol, $C^6H^3Br^3 \cdot OH$, und es lässt sich auf diese Eigenschaft desselben eine Methode zur massanalytischen Bestimmung gründen. Dieselbe war von der Pharmacopoea Ed. II rezipiert, und sei die Bereitung der erforderlichen Lösung mit den Worten derselben angeführt.

Normalkaliumbromidlösung. (Liquor Kalii bromati volumetricus.) »5,94 g reines, trockenes Kaliumbromid werden zum Liter in Wasser gelöst.«

Normalkaliumbromatlösung. (Liquor Kalii bromici volumetricus.) »1,667 g reines trockenes Kaliumbromat werde im Wasser zum Liter gelöst.«

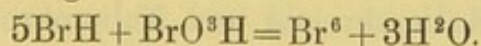
»Die Mischung von je 50^{cc} dieser beiden Lösungen entwickle nach Zusatz von 5^{cc} Schwefelsäure (1,836—1,840) so viel Brom, dass 0,0469 g Carbolsäure als Tribromphenol gebunden werden.«

Die Pharmacopoea nimmt hier mit Seubert die Mol.-Gew. von $BrK = 118,78$, $BrO^3K = 166,66$ und $C^6H^6O = 93,78$.

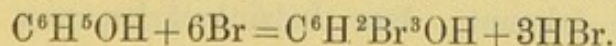
$$BrK = 118,78; 5 \cdot 118,78 = 594; \frac{594}{100} = 5,94.$$

$$BrO^3K = 166,66; \frac{166,66}{100} = 1,666 \text{ resp. } 1,667.$$

Die Kaliumbromidlösung ist richtiger als $\frac{5}{100}$ normal, die Kaliumbromatlösung als $\frac{1}{100}$ normal zu bezeichnen. Setzt man zur Mischung Schwefelsäure, so wird Brom frei nach der Gleichung:



Dies Brom fällt das Phenol als Tribromphenol:



Die Mischung von je 50^{cc} obiger Lösungen vermag 0,04689 d. h. 0,0469 g Phenol zu fällen.

Lässt man — bei Ausführung der quantitativen Be-

stimmung — zu dem Gemisch von je 50^{cc} der beiden Lösungen mit 5^{cc} Schwefelsäure aus einer Burette eine Phenollösung zufließen, so entsteht in der rotgelben Flüssigkeit zunächst keine Fällung, dann trübt sie sich und bei weiterem Zusatz entsteht ein weisslicher, beim Rühren sich ballender Niederschlag. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit Jodkalium-, oder Jodzinkstärkepapiert nicht mehr (oder nur noch verschwindend gering) bläut.

Das Jodkaliumstärkepapiert wird hergestellt, indem man Papierstreifen mit einer Stärkelösung (vgl. pag. 77) tränkt, die mit jodsäurefreiem Jodkalium (vgl. pag. 78) versetzt ist, und dann trocknet. Das Jodzinkstärkepapiert wäre mittelst der Jodzinkstärkelösung (vgl. pag. 77) herzustellen. — Da Tribromphenol, frisch gefällt, die Jodkaliumstärke bläut, lege man auf das bei der Endreaktion zu benutzende Jodkaliumstärkepapiert ein gleich grosses Stück Filtrierpapiert und bringe auf dieses mittelst eines Glasstabes die zu prüfende Flüssigkeit.

Die Pharmacopoea Ed. II schrieb folgende Bestimmung vor:

Verflüssigte Carbolsäure. (*Acidum carbolicum liquefactum.*) »Zur Prüfung des Gehaltes an Carbolsäure werde 1 g des Präparates mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung dürfen nicht mehr als 51,6—52,6^{cc} verbraucht werden, um das Brom zu binden, welches aus der Mischung von je 50^{cc} der volumetrischen Lösungen von Kaliumbromid und Kaliumbromat bei Zusatz von 5^{cc} Schwefelsäure frei wird. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dass Jodzinkstärkepapiert durch die filtrierte Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird.«

Ausführung wie oben!

Die Pharmacopoea Ed. II gibt zur Mischung des Phenols

mit Wasser die Vorschrift, dass auf 100 T. 10 T. Wasser genommen werden sollen; dies würde einem Gehalt von 90,9% Phenol entsprechen. Aus 51,6° berechnen sich 90,9%, aus 52,6° 89,2% Phenol.

Zur Bestimmung des Phenolgehaltes in Carbolgazen etc. zerschneide man (nach Seubert) 10 g der von verschiedenen Stellen der Gazerolle entnommenen Probe in schmale, fingerlange Streifen, gebe diese in einen Literkolben, giesse zunächst 50° kaltes und dann etwa $\frac{1}{2}$ Liter siedendes Wasser zu und stelle unter öfterem Umschütteln zur Seite. Nach dem Erkalten verdünne man mit Wasser bis zur Marke, filtriere durch ein trockenes Faltenfilter und führe mit dem Filtrate die Bestimmung aus, wie oben näher angegeben.

Anhang.

I.

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft nach Pettenkofer.

Der durchschnittliche Gehalt der Luft an Kohlensäure beträgt etwa 0,3—0,4 Vol. pro Mille. Durch den Atmungsprozess der Menschen, durch Brennen von Gasflammen etc. etc. steigt in schlecht ventilierten Räumen der Gehalt an Kohlensäure oft derart, dass eine solche Luft als der Gesundheit schädlich zu bezeichnen ist. Wenn nun auch in vielen Fällen nicht der hohe Kohlensäuregehalt die alleinige Ursache davon ist, dass in überfüllten Räumen längeres Verweilen unangenehm, ja schädlich wird, so haben wir doch in dem Kohlensäuregehalt einen Massstab zur Beurteilung der Verschlechterung der Luft. Es soll eine gute Zimmerluft nicht mehr als ein Volum Kohlensäure pro Mille enthalten.

Zur Bestimmung der Kohlensäure bedarf man einer Oxalsäure- und einer Barytlösung.

Oxalsäurelösung: 2,8636 g reinste krystallisierte Oxalsäure ($C^2O^4H^2 \cdot 2H^2O$) zum Liter gelöst. $1^{cc} = 0,001gCO^2$.

Baryumhydroxydlösung: cca 7 g krystallisiertes Baryumhydroxyd ($BaO^2H^2 \cdot 8H^2O$) im Liter enthaltend. 1^{cc} etwa gleich $0,001 g CO^2$. Vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren ¹⁾.

1) Dienlich hiezu wäre der pag. 99 beschriebene Apparat; nur wäre an Stelle des pyrogallussauren Alkali's Barythydrat zur Absorption der Kohlensäure vorzulegen.

Will man eine Bestimmung von Kohlensäure ausführen, so fülle man eine trockene, mit eingeriebenem Glasstöpsel versehene Flasche von bekanntem Inhalte (4—6 Liter, durch Ausmessen mit Wasser zu ermitteln) mittelst eines Blasebalges oder eines Aspirators mit der zu prüfenden Luft an, gebe 50^{cc} der Barytlösung hinein, schüttle wiederholt und lasse $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, dass die Kohlensäure vollständig absorbiert werde. Nun lasse man die durch Baryumcarbonat getrübe Barytlösung in ein cca 50^{cc} fassendes Fläschchen fließen und stelle dieses gut verschlossen zum Absitzen des BaCO³ bei Seite. Hat sich die Flüssigkeit geklärt, so hebe man 25^{cc} davon ab und lasse Oxalsäurelösung zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf empfindliches Curcumpapier gebracht, keinen bräunlichen Rand mehr erscheinen lässt.

Mittlerweile hat man ermittelt, wie viele CC. der Oxalsäurelösung zur Neutralisation von 50^{cc} der Barytlösung erforderlich sind.

Verdoppelt man die zur Neutralisation obiger 25^{cc} verbrauchten CC. Oxalsäurelösung und subtrahiert diese Zahl von den zur Neutralisation der 50^{cc} Barytlösung gebrauchten CC. Oxalsäurelösung, so gibt die Differenz direkt die Milligramme Kohlensäure (CO²) an, die in dem gegebenen Luftvolum enthalten sind.

Das Volum der Luft ist abhängig von Druck und Temperatur; dasselbe ist daher auf 0° und 760^{mm} Barometerstand zu reduzieren.

Die Ausdehnung der Luft durch Erhöhung der Temperatur beträgt für 1° Celsius $\frac{1}{273}$ des Volums. — Das Volum ist dem Druck umgekehrt proportional.

Man hätte also bei der Berechnung einer Analyse nach folgendem Beispiel zu verfahren:

Es waren zur Neutralisation der 25^{cc} Barytlösung aus

der Flasche erforderlich 23,9^{cc} Oxalsäurelösung, zur Neutralisation von 50^{cc} der ursprünglichen Barytlösung 50,7^{cc}. Es sind sohin in dem gegebenen Luftvolumen enthalten

50,7—47,8, d. h. 2,9 Milligr. CO².

Die Flasche hält 5415^{cc}; für das Volum der zugegebenen Barytlösung sind zu subtrahieren 50^{cc}; das Volum der Luft beträgt sohin 5365^{cc}, worin diese 2,9 Milligr. CO² enthalten sind.

Beobachteter Barometerstand: 753^{mm}.

Beobachtete Temperatur: 15° C.

Um zunächst das Luftvolum auf 760^{mm} Druck zu reduzieren, berechnet man aus der Proportion

$$760 : 753 = 5365 : x$$

$$x = \frac{753 \cdot 5365}{760}$$

das Volum bei 760^{mm} Druck zu 5315,6^{cc}.

Dieses Volum ist nun aber noch auf die Temperatur 0° umzurechnen. 273 Vol. von 0° sind (s. o.) gleich 273 + 15 d. h. 288 Vol. bei 15°. Wir haben also anzusetzen

$$288 : 273 = 5315,6 : x.$$

$$x = \frac{273 \cdot 5315,6}{288}.$$

Das Volum auf 760^{mm} und 0° reduziert, ist sonach 5038,7^{cc}.

5038,7^{cc} Luft enthalten 2,9 Milligr. CO².

10 000 ^{cc} Luft » 5,75 » »

Da 1 Milligramm CO² (bei 0° und 760^{mm} D.) = 0,508^{cc} ist, so sind enthalten in

5038,7^{cc} Luft bei 760^{mm} und 0° C. 1,47^{cc} CO².

10 000 ^{cc} » » » » » 2,92^{cc} CO².

II.

Untersuchung von Trink- und Gebrauchswasser.

(Vgl. Techn. chem. Analyse!)

Ein gutes Trinkwasser soll völlig klar, frisch, farblos und durch gelöste Gase (Kohlensäure, Sauerstoff) wohlschmeckend sein. Es soll im Allgemeinen auf 100000 T. nicht erheblich mehr als 50 T. festen Rückstand hinterlassen¹⁾. Es dürfen

100 000 T. höchstens 1 T. Kaliumpermanganat reduzieren. Es dürfen ferner enthalten

100 000 T. nur 2—3 T. Chlor (Cl),

» 8—10 T. Schwefelsäure (SO^3),

» 0,5—1,5 T. Salpetersäure (N^2O^5)

(nach Reichardt 0,4 T.),

» kein Ammoniak,

» keine salpetrige Säure.

Von letzteren beiden sind höchstens nicht bestimmbare Spuren zu gestatten. Ein gutes Trinkwasser soll schliesslich höchstens eine Härte von

18—20 deutschen Härtegraden

besitzen.

Was die Gültigkeit dieser Grenzwerte betrifft, ist noch zu beachten, dass die Anforderungen, die man an ein gutes

1) Die festen Rückstände bestimmt man durch vorsichtiges, allmähliches Eindampfen von 3—500^{cc} Wasser in einer gewogenen Schale, Trocknen des Rückstandes bei 105° und Wägen. — Suspendierte Substanzen wären vorher durch Filtration zu entfernen und eventuell durch Sammeln auf einem bei 100° getrockneten Filter, Trocknen und Wägen zu bestimmen. — Eine qualitative Prüfung des festen Rückstandes und besonders der suspendierten Substanzen ist entschieden anzuempfehlen. — Der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure ist durch Fällung derselben mittelst Baryumchlorides nach dem Ansäuern mit Salzsäure gewichtsanalytisch zu ermitteln. (Vgl. Gewichtsanalyse, 12.)

Wasser stellen kann, natürlich nach den örtlichen Verhältnissen bedeutend schwanken. Von grossem Einflusse ist z. B. die Gebirgsformation, der das Wasser entstammt. So gibt Reichardt folgende Zahlen:

100 000 Teile Wasser enthielten:

	Feste Rückstände	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia
Granit: (im Mittel)	2,44	—	0,33	0,39	0,97	0,25
Bunter Sandstein: (im Mittel)	12,5-22,5	Spur	0,42	0,88	7,3	4,8
Dolomitischer Muschelkalk: (im Mittel)	41,88	0,23	Spur bis 3,1	14,0	6,5	
Gyps: (Quelle bei Rudolstadt)	236,5	—	1,61	110,8	76,6	12,3

Es reduzierten 100 000 Teile

Granit	Bunter Sandstein	Muschelkalk	Gyps
0,3—0,4	0,27	0,1	Spur

Teile Kaliumpermanganat und zeigten eine Härte von

1,27	13,96	23,1	92,75
------	-------	------	-------

deutschen Graden.

Es geht aus diesen Zahlen unwiderleglich hervor, dass die Anforderungen je nach der Formation etc. verschiedene sein müssen, und es ist Jedem, der sich mit Wasseranalysen beschäftigt, anzuraten, die Wässer seiner Gegend in dieser Richtung zu studieren, damit er die nötigen Vergleichszahlen erhalte.

Die Anforderungen, die an ein Wasser, das zu technischen Zwecken gebraucht werden soll, zu stellen sind, richten sich natürlich nach dem speziellen Zwecke, wozu das Wasser erforderlich ist. In vielen Fällen dürfte zur

Entscheidung der Frage, ob brauchbar oder nicht, eine Härtebestimmung genügend sein.

1) Bestimmung der organischen Substanz.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen oder, richtiger gesagt, zur Ermittlung des durch die organischen Substanzen bedingten Grades der Oxydierbarkeit eines Wassers bedient man sich nach Kubel der Oxydation mittelst Kaliumpermanganates in saurer Lösung.

Erforderlich sind:

$\frac{1}{100}$ Oxalsäurelösung: 0,63 g reine krystallisierte Oxalsäure ($C^2O^4H^2 \cdot 2H^2O$) im Liter enthaltend.

$\frac{1}{100}$ Kaliumpermanganatlösung: cca 0,32 bis 0,34 g Kaliumpermanganat im Liter enthaltend, auf die $\frac{1}{100}$ Oxalsäure zu stellen ¹⁾.

10^{cc} der Oxalsäurelösung werden mit cca 100^{cc} Wasser und 5^{cc} verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und nun mit der Chamaeleonlösung austitriert bis eben zur beginnenden Rötung. Der Titre wird dann für die Chamaeleonlösung bei der Berechnung der Analyse benutzt.

Bei Ausführung der Bestimmung in Wasser gebe man 100^{cc} Wasser in ein cca 300^{cc} fassendes Kölbchen, füge 10^{cc} verdünnte Schwefelsäure hinzu, erhitze zum Sieden und lasse Chamaeleonlösung bis zur starken Rötung zufließen. Nun gebe man 10^{cc} Oxalsäurelösung zu und titriere die farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamaeleon aus bis eben zur beginnenden Rötung.

Da diese Bestimmung nicht etwa ein genaues Mass für die Menge der vorhandenen organischen Substanz liefert,

1) Die Kaliumpermanganatlösung der Pharmacopoea Ed. II. (pag. 61) wäre aufs Dreifache zu verdünnen und dann einzustellen.

diese sich vielmehr gegen Kaliumpermanganat ganz verschieden verhält, berechnet man, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, einfach, wie viel Kaliumpermanganat zur Oxydation der in 100 000 T. Wasser enthaltenen organischen Substanz erfordert wird.

Hätte man nun beispielsweise bei der Titrestellung der Permanganatlösung für 10^{cc} der Oxalsäurelösung verbraucht 9,8^{cc} Permanganatlösung, hätte ferner für die 100^{cc} Wasser bis zur ersten (starken) Rötung gebraucht 13,8^{cc} dann (nach Zusatz der 10^{cc} Oxalsäurelösung) nochmals bis zur zweiten (beginnenden) Rötung 4,7^{cc}, so hätte man im Ganzen $13,8 + 4,7 = 18,5$ Permanganat, wovon für die 10^{cc} Oxalsäure 9,8^{cc} wieder abgehen. Bleiben 8,7^{cc} Permanganat zur Oxydation des Wassers. Diese sind nach der Proportion

$$9,8 : 10 = 8,7 : x$$

auf $\frac{1}{100}$ Permanganat umzurechnen; $x = \frac{87}{9,8} = 8,9$ $\frac{1}{100}$ Permanganat.

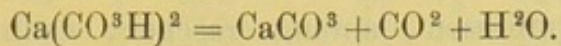
1^{cc} $\frac{1}{100}$ Permanganat = 0,000316 g, 8,9^{cc} = 0,002812 g KMnO_4 . Diese 2,8 Milligramm sind zur Oxydation der organischen Substanz in 100^{cc} Wasser erforderlich, auf 100 000 T. Wasser sonach 2,8 g oder T. KMnO_4 .

2) Bestimmung der Härte.

An Kalk- und Magnesiasalzen reiche Wässer pflegt man als harte, die daran armen als weiche zu bezeichnen. Den Grad der Härte pflegt man in sog. Härtegraden auszudrücken, von denen deutsche und französische Grade zu unterscheiden. Ein Wasser, das 20 deutsche Härtegrade zeigt, enthält in 100 000 T. 20 T. Calciumoxyd, ein solches mit 20 französischen Graden würde 20 T. Calciumcarbonat enthalten.

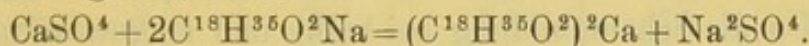
Dabei kommt in beiden Fällen für Magniumoxyd oder -carbonat eine äquivalente Menge der Calciumverbindung in Ansatz.

Kalk und Magnesia sind z. T. als Bicarbonate im Wasser enthalten, d. h. können durch Kochen teilweise entfernt werden:



Man kann demnach solchem Wasser einen Teil seiner Härte durch Kochen nehmen. Demgemäss unterscheidet man zwischen der Gesamthärte, der bleibenden oder permanenten und der verschwindenden oder temporären Härte.

Zur Härtebestimmung bedient man sich einer Seifelösung von bekanntem Gehalt. Schüttelt man die Seifelösung mit kalk- und magnesiafreiem Wasser, so findet sofort Schaumbildung statt. Sind dagegen Calcium- und Magniumsalze im Wasser enthalten, so werden diese mit der Seifelösung die Schaumbildung erst dann zeigen, wenn Calcium- und Magniumoxyd als unlösliche fettsaure Salze gefällt sind. Das fettsaure Natrium der Seife bildet mit Calcium- oder Magniumsalz fettsaures Calcium oder Magnium, das ausfällt; dafür bleibt das entsprechende Natriumsalz gelöst, z. B.



Die Ausführung der Bestimmung geschieht am besten nach der von Faisst und Knaus modifizierten Clark'schen Methode.

Hiezu bedarf man folgender Lösungen:

Baryumchloridlösung: 0,523 g reines krystallisiertes Baryumchlorid ($\text{BaCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) im Liter enthaltend. In 100^{cc} ist die 12 deutschen Härtegraden (12 Milligrammen CaO) entsprechende Menge Baryumchlorid enthalten.

Seifelösung: 20 T. reine Seife (*Sapo medicatus*) in einem Liter Alkohol von 56 Vol. % gelöst. Ist gegen die Baryumchloridlösung in folgender Weise zu stellen.

Man gibt in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel von etwa 200^{cc} Inhalt 100^{cc} der Chlorbaryumlösung (12 Härtegraden entsprechend) und lässt nun aus einer Burette die Seifelösung zufließen, anfangs rascher, dann langsamer. Nach jedesmaligem Zusatze schüttelt man gut um und beobachtet, ob ein stehender, mindestens 5 Minuten sich unverändert erhaltender Schaum entsteht. Ist dieser Punkt erreicht, so liest man die verbrauchten CC. der Seifelösung ab und verdünnt hienach letztere mit Alkohol von 56° Tr. soweit, dass 45^{cc} genau 100^{cc} Baryumchloridlösung entsprechen.

Mit diesen Lösungen sind dann die Bestimmungen auszuführen:

a) Gesamthärte. Wird mit 100^{cc} des Wassers in der oben besprochenen Weise ermittelt, d. h. man lässt zu den 100^{cc} Wasser im Schüttelglase so lange titrierte Seifelösung zufließen, bis ein 5 Minuten bleibender, stehender Schaum entsteht. Wäre das Wasser zu hart, d. h. würden mehr als 45^{cc} Seifelösung verbraucht, so wäre der Versuch nach entsprechender Verdünnung des Wassers zu wiederholen, bis übereinstimmende Resultate sich ergeben.

Da die Schaumbildung bei kalk- und magnesiaärmeren Wässern gewissen Verzögerungen unterliegt, haben Faisst und Knauss eine Tabelle berechnet, die hier in bequemerer Fassung gegeben ist.

Tabelle nach Faist und Knauss.
(J. Herz.)

cc. Seife	Härte 0	cc. Seife	Härte 0	cc. Seife	Härte 0
3,4	0,5	18,5	4,4	32,6	8,3
3,8	0,6	18,9	4,5	33,0	8,4
4,2	0,7	19,3	4,6	33,3	8,5
4,6	0,8	19,7	4,7	33,6	8,6
5,0	0,9	20,0	4,8	34,0	8,7
5,4	1,0	20,4	4,9	34,3	8,8
5,8	1,1	20,8	5,0	34,7	8,9
6,2	1,2	21,2	5,1	35,0	9,0
6,6	1,3	21,5	5,2	35,3	9,1
7,0	1,4	21,9	5,3	35,7	9,2
7,4	1,5	22,2	5,4	36,0	9,3
7,8	1,6	22,6	5,5	36,4	9,4
8,2	1,7	23,0	5,6	36,7	9,5
8,6	1,8	23,3	5,7	37,0	9,6
9,0	1,9	23,7	5,8	37,4	9,7
9,4	2,0	24,0	5,9	37,7	9,8
9,8	2,1	24,4	6,0	38,1	9,9
10,2	2,2	24,8	6,1	38,4	10,0
10,5	2,3	25,1	6,2	38,7	10,1
10,9	2,4	25,5	6,3	39,1	10,2
11,3	2,5	25,8	6,4	39,4	10,3
11,7	2,6	26,2	6,5	39,8	10,4
12,1	2,7	26,6	6,6	40,1	10,5
12,4	2,8	26,9	6,7	40,4	10,6
12,8	2,9	27,3	6,8	40,8	10,7
13,2	3,0	27,6	6,9	41,1	10,8
13,6	3,1	28,0	7,0	41,5	10,9
14,0	3,2	28,4	7,1	41,8	11,0
14,3	3,3	28,7	7,2	42,1	11,1
14,7	3,4	29,1	7,3	42,4	11,2
15,1	3,5	29,4	7,4	42,8	11,3
15,5	3,6	29,8	7,5	43,1	11,4
15,9	3,7	30,2	7,6	43,4	11,5
16,2	3,8	30,5	7,7	43,7	11,6
16,6	3,9	30,9	7,8	44,0	11,7
17,0	4,0	31,2	7,9	44,4	11,8
17,4	4,1	31,6	8,0	44,7	11,9
17,8	4,2	31,9	8,1	45,0	12,0
18,1	4,3	32,3	8,2		

Der Härtegrad des Wassers ergibt sich unmittelbar aus der Tabelle. — War das Wasser zur Ermöglichung

der Härtebestimmung verdünnt worden, so ist dies bei der Berechnung zu berücksichtigen.

b) *Bleibende oder permanente Härte.* Man koche 3—500^{cc} Wasser in einem Kochkolben etwa 1 Stunde lang (unter Ersatz des verdampfenden Wassers), bringe nach dem Erkalten und Absitzen der Carbonate wieder genau auf das ursprüngliche Volum, das man sich passend durch einen Diamantstrich an dem Kolben selbst markiert hat, lasse durch ein trockenes Filter laufen und bestimme nun im Filtrat die bleibende Härte, wie oben.

c) *Verschwindende oder temporäre Härte.* Dieser wesentlich den Bicarbonaten entsprechende Härtegrad ist gleich der Differenz der Gesamthärte und der bleibenden Härte.

Genauer und zuverlässiger als diese massanalytische Methode ist die gewichtsanalytische Bestimmung von Kalk und Magnesia. (Vgl. Techn.-chem. Analyse!)

3) Bestimmung des Chlorgehaltes.

Ist nach den früher besprochenen Methoden mittelst $\frac{1}{10}$ Silberlösung auszuführen in 50^{cc} Wasser.

Würde man zu diesen 50^{cc} gebrauchen 3,1^{cc} $\frac{1}{10}$ Silberlösung, so hätte man in 50^{cc} $3,1 \cdot 0,00355 = 0,011$ g Cl, in 100 000 T. also $2000 \cdot 0,011$, d. h. 22 g oder T. Chlor.

Kennt man den durchschnittlichen Chlorgehalt der Wässer der betreffenden Gegend oder Formation, so hat man in dem Ergebnisse einer Chlorbestimmung ein ausgezeichnetes Mittel an der Hand, um zu beurteilen, ob eine Quelle oder ein Brunnen in Folge mangelhafter Fassung etc. durch Zuflüsse aus Senkgruben, durch Wasser, das mit Küchenabfällen in Berührung war, u. s. w. verunreinigt ist. Durch solche Verunreinigungen, die selbstverständlich ganz energisch zu beanstanden sind, würde gerade — in Folge

des Kochsalzgehaltes der Abfälle etc. — der Chlorgehalt bedeutend erhöht werden.

4) Bestimmung des Ammoniaks.

Ammoniak findet sich in Wässern dann, wenn stickstoffhaltige organische Substanz oder deren Zersetzungsprodukte (aus Versitzgruben etc.) in dieselbe gelangen können. Die stickstoffhaltige Substanz lässt beim Zerfall Ammoniak entstehen, das dann allmählich weiter in salpetrige Säure und zuletzt in Salpetersäure übergeht oder wahrscheinlicher zu Salpetersäure oxydiert und dann wieder zu salpetriger Säure reduziert wird. Die Gegenwart von Ammoniak in Wässern ist als Zeichen kürzlich stattgefunder und noch stattfindender Verunreinigung immer zu beanstanden.

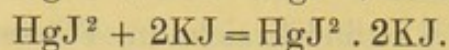
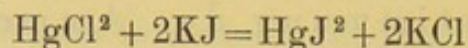
Man prüft auf Ammoniak zunächst qualitativ; ist es vorhanden, so bestimmt man es quantitativ.

Im Nessler'schen Reagens — einer alkalischen Lösung von Kaliumquecksilberjodid — besitzen wir ein ausreichendes Mittel, um auch die geringsten Spuren von Ammoniak nachzuweisen und auch minimale Mengen auf colorimetrischem Wege quantitativ zu bestimmen.

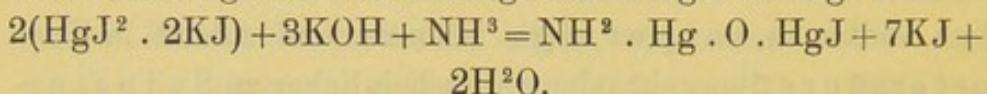
Nessler's Reagens wird bereitet, wie folgt: Man löse cca 5 g Kaliumjodid in etwa der gleichen Menge Wasser und lasse nun von einer heissgesättigten Quecksilberchloridlösung so lange zufließen, als der zunächst entstehende rote Niederschlag sich wieder auflöst. Entsteht durch die letzten Tropfen bleibende Trübung, so filtriere man ab, gebe etwa 15 g Kaliumhydroxyd (12 g Natriumhydroxyd) in Wasser gelöst zu und bringe das Ganze auf 100°. Man füge noch etwas Quecksilberchlorid zu und lasse absitzen.

Beim Zufließen des Quecksilberchlorids entsteht ein

Niederschlag von Quecksilberjodid, der sich in dem überschüssigen Kaliumjodid unter Bildung des Doppelsalzes $\text{HgJ}^2 \cdot 2\text{KJ}$ löst:



Die alkalische Lösung des Doppelsalzes gibt mit ammoniakhaltigem Wasser bräunliche Niederschläge bis gelbe Färbungen (je nach der Verdünnung der Ammoniaklösung) unter Bildung der Verbindung $\text{NH}^2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{HgJ}$:



Damit man in Kalk und Magnesia haltenden Wässern auf Ammoniak prüfen kann, entferne man diese zunächst; sie würden durch die alkalische Lösung gefällt und hiedurch die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt werden.

Man verfähre demnach folgendermassen bei der qualitativen Prüfung: Zu 300^{cc} Wasser gebe man 2^{cc} einer Lösung von ammonfreiem Natriumcarbonat (1 T. auf 2 T. Wasser) und 1^{cc} einer Lösung von ammonfreiem Natriumhydroxyd (1 T. auf 2 T. Wasser), schüttele durch und lasse klar absitzen. Es scheidet sich Calcium- und Magnesiumcarbonat aus; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit dekantiert man oder filtriert sie durch ein von Ammonsalzen durch Auswaschen mit Wasser befreites Filter.

100^{cc} des klaren Wassers gebe man nun in ein weites Reagensglas (an dem man mit einer entsprechenden Marke den Raum bezeichnet hat, den 100^{cc} einnehmen) und füge 1^{cc} Nessler'sches Reagens zu. Tritt sofort oder nach einiger Zeit Gelbfärbung oder gar brauner Niederschlag ein, so ist Ammoniak zugegen und muss quantitativ bestimmt werden. (Wenn hier intensive Färbung oder gar Fällung eintritt, verdünne man das zu prüfende Wasser vor der quantitativen Bestimmung mit destilliertem, ammonfreiem Wasser.)

Tritt auch nach einiger Zeit keine Färbung ein, so ist Ammoniak nicht vorhanden.

Zur quantitativen Bestimmung (nach Frankland und Armstrong) vergleicht man die nach Zusatz von Nessler's Reagens eintretende Färbung bezüglich ihrer Intensität mit den Färbungen, die dasselbe in Lösungen von bekanntem Ammongehalt hervorbringt.

Man bedarf hiezu einer Ammoniumchloridlösung, 3,147 g bei 100° getrocknetes Salz im Liter enthaltend, von der 1^{cc} 1 Milligramm Ammoniak entspricht. Zum Gebrauche bei der colorimetrischen Bestimmung werden 50^{cc} dieser Lösung auf 1 Liter verdünnt, so dass nun 1^{cc} dieser verdünnten Lösung 0,05 Milligramm (= 0,00005 g) Ammoniak entspricht.

Zur Bestimmung stelle man 5 gleichweite Reagensgläser mit 100^{cc}-Marke in 5 Bechergläser nebeneinander auf weisses Papier, fülle das erste bis zur Marke mit dem von Kalk und Magnesia befreiten Wasser (s. o.) an, in die andern 4 gebe man zunächst je 100^{cc} destilliertes (ammoniak-freies) Wasser, dann der Reihe nach 0,2—0,5—1,0 und 2,0^{cc} der verdünnten Ammoniumchloridlösung (1^{cc}=0,05 Milligramm). Nun lasse man in jedes der 5 Gläser je 1^{cc} Nessler's Reagens fließen, mische und beobachte nach einiger Zeit die eintretenden Färbungen.

Stimmt die Färbung des zu prüfenden Wassers mit der Färbung einer der Probelösungen überein, so kennt man ohne Weiteres seinen Gehalt an Ammoniak. — Ist die Färbung schwächer, als die durch 0,1^{cc} hervorgebrachte, so ist die Ammonmenge nicht bestimmbar; ist die Färbung intensiver als die durch 2^{cc} hervorgebrachte, so hat man das zu prüfende Wasser entsprechend durch destilliertes Wasser zu verdünnen und neue Versuche zu machen. — Steht das Wasser bezüglich der Intensität der Färbung

endlich zwischen zwei der Probeflüssigkeiten, z. B. zwischen den mit 0,5 und 1,0^{cc}, so mache man einen weiteren Versuch mit neuen Vergleichsfüssigkeiten, hier z. B. indem man zu 100^{cc} destillierten Wassers je 0,6—0,7—0,8—0,9^{cc} der verdünnten Ammoniumchloridlösung gibt.

Man wird rasch dahin kommen, die gleiche Färbung in den Probeflüssigkeiten zu erzielen; selbstverständlich muss auch jedesmal eine neue Probe des zu prüfenden Wassers mit Nessler'schem Reagens versetzt werden.

Hätten nun 100^{cc} bezüglich der Intensität ihrer Färbung der Probeflüssigkeit entsprochen, die 0,7^{cc} der verdünnten Ammoniumchloridlösung enthielt, so wären in 100 000 T. des geprüften Wassers 1000mal 0,7 . 0,00005, d. s. 1000mal 0,000035, d. s. 0,035 T. Ammoniak enthalten. Wären 20^{cc} Wasser mit destilliertem Wasser zu 100^{cc} verdünnt gewesen und diese hätten 0,7^{cc} entsprochen, so wären in 100 000 Wasser 1000mal 5 . 0,7 . 0,00005 d. h. 0,175 T. Ammoniak enthalten.

5) Bestimmung der salpetrigen Säure.

Salpetrige Säure ist im Trinkwasser — als erstes Oxydationsprodukt des aus stickstoffhaltiger organischer Substanz stammenden Ammoniaks oder wahrscheinlicher als durch Bakterien erzeugtes Reduktionsprodukt der Salpetersäure — immer zu beanstanden.

Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen, colorimetrischen Bestimmung bedienen wir uns nach Trommsdorff der Jodzinkstärkelösung (vgl. pag. 77).

Die qualitative Prüfung hat darüber zu entscheiden, ob überhaupt salpetrige Säure, resp. Nitrite vorhanden. Zu ihrer Ausführung gebe man in ein Reagensglas 100^{cc} des zu prüfenden Wassers, füge 3^{cc} der Jodzinkstärkelösung und 1^{cc} verdünnte Schwefelsäure hinzu und beobachte

nun, ob Blaufärbung eintritt. Tritt direkt oder nach einiger Zeit Blaufärbung ein, so ist salpetrige Säure zugegen; im entgegengesetzten Falle ist das Wasser von derselben frei.

Zur quantitativen, vergleichend-colorimetrischen Bestimmung bedarf man einer Lösung von Natriumnitrit von bekanntem Gehalte.

Man stelle sich durch Fällern von käuflichem Natriumnitrit mit Silbernitratlösung Silbernitrit dar, das man durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser reinigt und durch Pressen zwischen Fliesspapier trocknet. 0,405 g trockenes Silbernitrit löse man in salpetrigsäurefreiem Wasser, gebe Natriumchloridlösung bis zur völligen Fällung des Silbers zu und verdünne zum Liter. Von der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung verdünne man 100^{cc} zum Liter; von dieser verdünnten Lösung ist 1^{cc} = 0,01 Milligramm = 0,00001 g N²O³.

Zur Ausführung des Versuches selbst verfährt man in analoger Weise, wie bei der Ammoniakbestimmung. — Man gibt zu je 100^{cc} destillierten Wassers zunächst 1—2—3—4^{cc} der Nitritlösung, dann zu diesen Gemischen und den 100^{cc} des zu prüfenden Wassers 3^{cc} der Jodzinkstärkelösung und 1^{cc} verdünnte Schwefelsäure und vergleicht nach einiger Zeit die Färbungsintensität.

Ist die Färbung schwächer, als die von 1^{cc} der verdünnten Nitritlösung hervorgebrachte, so ist die Salpetrigsäuremenge quantitativ nicht bestimmbar; ist die Färbung stärker, als die 4^{cc} entsprechende, so ist das Wasser entsprechend mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu verdünnen und der Versuch zu wiederholen. — Stimmt die Färbung des zu prüfenden Wassers mit der einen der Vergleichsflüssigkeiten überein, so kennt man sofort den Gehalt an salpetriger Säure; liegt die Färbung zwischen der zweier Vergleichsflüssigkeiten, z. B. der mit 1^{cc} und 2^{cc}, so mache

man neue Versuche mit Vergleichsflüssigkeiten von beispielsweise 1,2—1,4—1,6—1,8^{cc} etc. etc.

Hätte man schliesslich gefunden, dass die im unverdünnten Wasser (100^{cc}) hervorgerufene Blaufärbung mit derjenigen gleich gewesen, die in 100^{cc} destillierten Wassers bei Gegenwart von 1,2^{cc} der verdünnteren Nitritlösung (1^{cc} = 0,01 Milligr. N^2O^3) hervorgerufen wurde, so wären in 100 000 T. Wasser 1000mal 1,2 · 0,00001 = 1000 mal 0,000012 = 0,012 T. N^2O^3 enthalten. Wäre das Gleiche der Fall gewesen bei Wasser, das aufs 10fache verdünnt werden musste, so hätte man in 100 000 T. Wasser 1000mal 10 · 1,2 · 0,00001 = 1000mal 0,00012 = 0,12 T. N^2O^3 .

6) Bestimmung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure, als letztes Oxydationsprodukt stickstoffhaltiger organischer Substanz, ist in Wässern höchst bedenklich, da sie auf stattgefundene Verunreinigung deutet. Es sind — je nach den lokalen Verhältnissen (vgl. pag. 131) — Wässer mit mehr als 0,5 bis 1,5 T., nach Reichardt überhaupt solche mit mehr als 0,4 T. Salpetersäure (N^2O^5) auf 100 000 T. zu beanstanden.

Der qualitative Nachweis lässt sich nur dann mit Sicherheit führen, wenn salpetrige Säure nicht zugegen ist. Ergibt sich deshalb bei der pag. 142 besprochenen Prüfung auf salpetrige Säure die Anwesenheit derselben, so ist quantitativ nicht nur auf die salpetrige, sondern auch auf die Salpetersäure zu prüfen. — Ergibt die qualitative Prüfung die Abwesenheit der salpetrigen Säure, so gebe man zur selben Flüssigkeit ins Reagensglas ein Stück Zinkblech (zur Reduktion der Salpetersäure) und sehe zu, ob nun Blaufärbung eintritt. Tritt diese nicht ein, so ist Salpetersäure abwesend; erfolgt Blaufärbung, so bestimme man die Salpetersäure quantitativ.

A. Zur annähernden quantitativen Bestimmung bedient man sich (nach der von Trommsdorff modifizierten Marx'schen Methode) einer Lösung von Indigcarmin, dem Kaliumsalz der Indigblauschwefelsäure, $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3K)^2$. Die blaue Lösung dieses Salzes wird durch Salpetersäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure (unter Oxydation der Indigo Verbindung) entfärbt.

Man bedarf folgender Lösungen:

Lösung von Kaliumnitrat: 1,872 g reines salpeters. Kalium im Liter enthaltend; $1^{\text{cc}} = 1$ Millig. Salpetersäure (N^2O^5).

Indigolösung: Reiner Indigcarmin wird in Wasser gelöst; die Lösung wird soweit verdünnt, dass sie in dünneren Schichten anfängt durchsichtig zu werden. Sie wird nun auf die Salpeterlösung in folgender Weise eingestellt.

Man gibt in ein Kölbchen von cca 200^{cc} Inhalt 25^{cc} destillierten Wassers (das frei von salpetriger und Salpetersäure sein muss), misst hiezu mittelst einer in Zehntel getheilten Burette 1^{cc} der Kaliumnitratlösung, fügt dann 50^{cc} reiner konzentrierter Schwefelsäure zu und lässt nun rasch — unter Umschütteln — zu dieser heissen Flüssigkeit Indigolösung zufließen, bis der Rand der Flüssigkeit nach dem Umschütteln eben grünlich erscheint. — Man verdünne nach dem Resultate dieses Versuches die Indigolösung passend soweit, dass 6—8^{cc} 1^{cc} der Kaliumnitratlösung, d. h. 1 Millig. N^2O^5 entsprechen, und stelle nun durch wiederholte Versuche genau ein.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

Man gibt zu 25^{cc} des zu prüfenden Wassers 50^{cc} Schwefelsäure und ermittelt durch Zufließenlassen von Indigolösung zunächst den ungefähren Gehalt an Salpetersäure.

Enthält das Wasser weniger als 4 Millig. N^2O^5 auf

25^{cc}, so geht man direkt zur genaueren Bestimmung über; enthält es 4 Milligr. N^2O^5 und mehr, so verdünne man es entsprechend mit destilliertem Wasser.

Bei der genauen, analog auszuführenden Bestimmung lässt man die Hauptmasse der Indigolösung auf einmal zufließen und titriert dann aus, bis nach dem letzten Zusatz und nach nochmaligem Umschütteln der Rand der Flüssigkeit grünlich erscheint.

Der Titre der Indigolösung sei gewesen: 8^{cc} = 1 Milligr. N^2O^5 . Man habe zu 25^{cc} Wasser verbraucht 16,3^{cc}, so sind in 100 000 T. Wasser $\frac{4000 \cdot 16,3}{8} = 8,15$ T.

N^2O^5 enthalten. — Etwaige Verdünnung des Wassers wäre bei der Berechnung zu berücksichtigen.

(Sind grössere Mengen organischer Substanz im Wasser, so ist diese durch Kaliumpermanganat zu zerstören, resp. verbindet man passend beide Bestimmungen. Für salpetrige Säure, die ebenfalls Indigo oxydiert, kann man nach Tiemann-Kubel eine Korrektur anbringen, indem man für je 1 T. N^2O^3 0,473 T. N^2O^5 in Abrechnung bringt.)

B. Vorstehend besprochene Methode ist von Mayrhofer in folgender Weise abgeändert worden.

1. Darstellung der Indigolösung.

Reines Indigotin wird mit der 20—30fachen Menge chemisch reiner, konzentrierter Schwefelsäure in einer Reibschale innig zerrieben, das Gemenge einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann ohne zu filtrieren in Wasser gegossen, auf 1 g Indigo beiläufig 1½ Liter Wasser. Dabei scheidet sich das unveränderte Indigotin sowohl, als die Indigmonosulfosäure unlöslich ab; durch Absetzenlassen und Filtrieren erhält man eine Lösung der Indigodisulfosäure, welche soweit verdünnt werden muss,

dass 5^{cc} derselben 5^{cc} der Kaliumnitratlösung bei Gegenwart von 5^{cc} konz. reiner Schwefelsäure eben dauernd blaugrün färben. (Nach 3 einzustellen! Die Lösung kann auch aus Indigcarmin hergestellt werden.)

5^{cc} Indigolösung entsprechen dann 0,060 g (60 mg) NO³H im Liter.

2) Darstellung der Kaliumnitratlösung. 0,0962 g KNO³ werden zum Liter gelöst.

3) Ausführung der Titration. Die Titration wird am besten in kleinen Glaskölbchen von 25—30^{cc} Inhalt in der Weise vorgenommen, dass man zu 5^{cc} reiner, konz. Schwefelsäure und 5^{cc} des zu untersuchenden Wassers rasch, doch noch tropfenweise die Indigolösung aus einer Gay-Lussac'schen Burette unter stetem Umrühren zufließen lässt. Es ist Sorge zu tragen, dass ein momentaner Ueberschuss der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden.

Bei salpetersäurereichen Wässern ist das Ende der Reaktion weniger gut zu erkennen, als bei salpetersäurearmen. Die Flüssigkeit färbt sich in ersterem Falle stark gelb, der Uebergang in Grün ist manchmal nicht sehr deutlich und erfolgt nicht rasch; es verschwindet die grüne Farbe, die Flüssigkeit wird wieder gelb. Daher ist darauf zu achten, dass die grüne Farbe einige Zeit bestehen bleibt. Auch findet in solchen Fällen durch die in grösserer Menge zugefügte Indigolösung Temperaturerniedrigung statt: deshalb ist es zweckmässig, das Ende der Reaktion durch Erwärmen zu unterstützen.

Es ist dann zweckmässig nach einem Vorversuche das zu prüfende Wasser soweit zu verdünnen, dass es etwa der Salpeterlösung gleichkommt (d. h. etwa 60 mg NO³H im Liter enthält).

Tabelle zur Salpetersäurebestimmung im
Trinkwasser. Nach J. Mayrhofer. (J. Herz.)

Verbr. ccm. Indigo	Teile Sal- peters. in 100 000 Th. Wasser	Verbr. ccm. Indigo	Teile Sal- peters. in 100 000 Th. Wasser	Verbr. ccm. Indigo	Teile Sal- peters. in 100 000 Th. Wasser	Verbr. ccm. Indigo	Teile Sal- peters. in 100 000 Th. Wasser
		4,0	4,6	8,0	14,8	12,0	37,3
0,1	0,30	1	4,7	1	15,2	1	37,9
2	0,40	2	4,9	2	15,6	2	38,5
3	0,50	3	5,0	3	16,0	3	39,1
4	0,58	4	5,1	4	16,4	4	39,7
5	0,67	5	5,3	5	16,8	5	40,3
6	0,75	6	5,4	6	17,2	6	40,9
7	0,83	7	5,6	7	17,6	7	41,5
8	0,92	8	5,7	8	18,0	8	42,1
9	1,00	9	5,9	9	18,6	9	42,7
1,0	1,1	5,0	6,0	9,0	19,2	13,0	43,3
1	1,2	1	6,2	1	19,8	1	44,0
2	1,3	2	6,5	2	20,5	2	44,7
3	1,4	3	6,7	3	21,1	3	45,3
4	1,5	4	7,0	4	21,7	4	46,0
5	1,6	5	7,3	5	22,3	5	46,7
6	1,7	6	7,5	6	22,9	6	47,3
7	1,9	7	7,8	7	23,5	7	48,0
8	1,9	8	8,3	8	24,1	8	48,7
9	2,0	9	8,0	9	24,7	9	49,5
2,0	2,1	6,0	8,6	10,0	25,3	14,0	50,2
1	2,2	1	8,8	1	25,9	1	51,0
2	2,3	2	9,1	2	26,5	2	51,7
3	2,4	3	9,4	3	27,1	3	52,5
4	2,5	4	9,6	4	27,7	4	53,2
5	2,6	5	9,9	5	28,3	5	54,0
6	2,7	6	10,2	6	28,9	6	54,7
7	2,8	7	10,4	7	29,5	7	55,5
8	2,9	8	10,7	8	30,1	8	56,2
9	3,0	9	10,9	9	30,7	9	57,0
3,0	3,1	7,0	11,2	11,0	31,3	15,0	57,7
1	3,3	1	11,5	1	31,9	1	58,5
2	3,4	2	11,7	2	32,5	2	59,2
3	3,6	3	12,0	3	33,1	3	60,0
4	3,7	4	12,4	4	33,7		
5	3,9	5	12,8	5	34,3		
6	4,0	6	13,2	6	34,9		
7	4,1	7	13,6	7	35,5		
8	4,3	8	14,0	8	36,1		
9	4,4	9	14,4	9	36,7		

Bei sehr salpetersäurearmen Wässern darf man die Indigolösung nur sehr langsam zufließen lassen.

Es ist unbedingt erforderlich, die Fehler, welche bei den einzelnen Titrationen durch nicht genaues Einhalten der Versuchsbedingungen entstehen können, durch öftere, etwa 10malige Wiederholung der Bestimmungen zu beseitigen.

Die Menge der in 100 000 T. Wasser enthaltenen Salpetersäure (NO^3H) ergibt sich aus beigegebener Tabelle. (S. 148.)

III.

Untersuchung des Harnes.

Von den zur Harnuntersuchung üblichen massanalytischen Methoden seien hier zur Ausführung der am häufigsten vorkommenden Bestimmungen einige angeführt, wobei gleichzeitig auch Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Harnsäure und des eventuellen Eiweissgehaltes Platz finden mögen.

1) Bestimmung des Chlorgehaltes.

Man benutzt (nach Arnold) die Volhard'sche Methode (s. pag. 113) in folgender Weise.

In einem 100^{cc}-Kölbchen werden 10^{cc} Harn mit 10—15 Tropfen oder soviel offizineller Salpetersäure versetzt, dass die Flüssigkeit stark sauer reagiert; hierauf fügt man 2^{cc} Eisenalaunlösung und (zur Zerstörung von Farbstoff) 3—4 Tropfen einer konz. Kaliumpermanganatlösung (1 : 30) zu. Nach mehrmaligem Umschwenken ist die beim Versetzen des Harns mit der Eisenlösung entstandene, meist blutrote Farbe in Weingelb übergegangen. Nun lässt man unter Umschwenken Silberlösung bis zur völligen Fällung zufließen. Man füllt bis zur Marke (100^{cc}) mit destilliertem Wasser auf und filtriert 50^{cc} durch ein trockenes Filter

in ein Massfläschchen ab. Diese 50^{cc} gibt man, unter Nachspülen, in ein Becherglas und titriert mit Rhodanlösung bis zur Rotfärbung.

Die verbrauchten CC. Rhodanlösung multipliziert man mit 2, subtrahiert sie von den CC. Silberlösung und berechnet aus dem Rest, wieviel Chlor, resp. Chlornatrium in den 10^{cc} Harn enthalten war.

1^{cc} Silberlösung = 0,00355 g Cl = 0,00585 g NaCl.

2) Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschieht mittelst Uranacetat nach der pag. 115 besprochenen Methode.

Man gebe zu 40^{cc} Harn 10^{cc} Ammonacetatlösung und bestimme, wie angegeben, mit Uranlösung die Phosphorsäure.

1^{cc} Uranlösung = 0,005 g P²O⁵.

(Bei genaueren Bestimmungen fälle man in 40^{cc} Harn mit Magnesiamicchung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat aus, sammle diesen Niederschlag — nach 24stündigem Stehen — auf einem Filter und wasche mit wässrigem Ammoniak (1 : 3) aus, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate Silberlösung nur noch Opalescenz hervorruft. Man löse den Niederschlag in Essigsäure, verdünne die Lösung wieder zu 40^{cc}, setze 10^{cc} Ammonacetatlösung zu und titriere nun mit Uranlösung aus.)

In dem während 24 Stunden vom erwachsenen Individuum ausgeschiedenen Harne sind gegen 2 g Phosphorsäure enthalten.

3) Bestimmung von Zucker im Harn.

Man prüft auf Zucker (Dextrose = Harnzucker = Traubenzucker) im Harn mit Fehling'scher Lösung, indem man den Harn mit derselben erwärmt; ist Zucker zu-

gegen, so findet Reduktion, d. h. Abscheidung von Kupferoxydul (rot) oder Kupferhydroxydul (gelb) statt.

Zur quantitativen Bestimmung der Dextrose benützt man die von Soxhlet gegebene Modifikation des Fehling'schen Verfahrens (s. pag. 120) in folgender Abänderung:

Man lasse zu 50^{cc} der Fehling'schen Lösung, die in einer Schale zum Kochen erhitzt werden, den zu untersuchenden Harn aus einer Burette zufließen, bis die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Kochen nicht mehr blau erscheint.

Man erfährt so ungefähr den Zuckergehalt und verdünnt den Harn soweit, dass er etwa 1% Zucker enthält.

Man wiederholt mit dem verdünnten Harne den Versuch, um sich zunächst zu überzeugen, ob er nun die richtige Konzentration besitzt.

In ähnlicher Weise dann, wie dies pag. 122 angegeben, mache man unter Anwendung von je 50^{cc} Fehling'scher Lösung so lange Versuche mit wechselnden Mengen des verdünnten Harnes, bis 2 aufeinanderfolgende Versuche nur noch um $\frac{1}{10}$ ^{cc} differieren. (Als Endreaktion benutzt man dabei, wie oben, das Verschwinden der blauen Färbung; die von Soxhlet gegebene Endreaktion ist bei Harn nicht anwendbar. Sollte man so keine Endreaktion erhalten, so gebe man gegen Ende der Fällung zuweilen einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf Filtrierpapier, daneben einen Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung und beobachte, ob im Moment des Zusammenfließens noch Rotfärbung — durch Fällung von Kupferferrocyanid — erfolgt. Erst wenn diese Reaktion nicht mehr eintritt, ist die Fällung als beendet anzusehen.)

Das Mittel der bei den beiden letzten Versuchen verbrauchten CC. des verdünnten Harnes entspricht 0,2376 g

Traubenzucker; da der Harn verdünnt wurde, ist dies bei der weiteren Berechnung zu berücksichtigen.

Eiweisshaltigen Harn befreit man zweckmässiger hievon vor der Bestimmung des Zuckers nach pag. 157. Der Harn ist selbstverständlich auf das ursprüngliche Volum wieder zu verdünnen.

4) Bestimmung des Harnstoffs.

Gibt man zu einer verdünnten neutralen Lösung von Harnstoff eine verdünnte neutrale Lösung von Mercurinitrat (salpeters. Quecksilberoxyd), so entsteht ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $2(\text{CON}^2\text{H}^4) \cdot \text{Hg}(\text{NO}^3)^2 \cdot 3\text{HgO}$.

Liebig hat auf diese Reaktion eine quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harn gegründet. Die erforderlichen Lösungen sind folgende:

Harnstofflösung: 2 g reinen, trocknen Harnstoff in 100^{cc} enthaltend. 100^{cc} = 0,2 g CON^2H^4 .

Mercurinitratlösung: 77,2 g Quecksilberoxyd als Nitrat enthaltend. 1^{cc} = 10 Milligr. Harnstoff. — Das Oxyd werde in wenig Salpetersäure gelöst; die Lösung verdunste man bis zur Syrupkonsistenz, bringe durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure das abgeschiedene basische Salz wieder in Lösung und verdünne nun auf 990^{cc}. Diese etwas konzentriertere Lösung stellt man auf die Harnstofflösung ein (s. u.).

Normalsodalösung: 53 g chemisch reines, geglühtes Natriumcarbonat enthaltend; resp. eine Lösung chemisch reiner Soda vom spez. Gew. 1,053. Zur genauen Neutralisation dienend.

Barytmischung: Ein Volum einer kalt gesättigten Baryumnitratlösung (1 : 12) und 2 Volumina kalt gesättigter Barytlösung (1 : 20) werden miteinander gemischt. Die Mischung muss chlorfrei sein.

Zur Einstellung der Mercurinitratlösung verfährt man (unter Berücksichtigung der von Pflüger empfohlenen Modifikation des Liebig'schen Verfahrens) folgendermassen:

Man messe in ein Becherglas aus einer in $\frac{1}{10}$ CC. geteilten Burette oder Pipette 10^{cc} der Harnstofflösung (= 200 Milligr. CON^2H^4), füge 19,5^{cc} der Mercurinitratlösung direkt hinzu und neutralisiere nun rasch mit der erforderlichen (zu notierenden) Menge Normalsodalösung die freigewordene Säure. Nun lässt man weiter Mercurinitratlösung zufließen, indem man sich nach jedem Zusatze überzeugt, ob die Fällung vollendet ist. Zu diesem Behufe legt man eine Platte von farblosem Glase auf ein schwarzes Tuch, gibt mit dem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit auf dieselbe und fügt einen dicken Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonates hinzu; bleibt nach dem Mischen der Tropfen die gelbe Färbung bestehen, so ist der Endpunkt der Titration erreicht.

Hätte man hiebei gebraucht 19,7^{cc} Mercurinitratlösung, so wären je 19,7^{cc} der Lösung auf 20^{cc} zu verdünnen.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn verfähre man nun folgendermassen:

In einem Teile des Harnes (10^{cc}) bestimmt man den Chlorgehalt nach pag. 149.

Einen zweiten Teil des Harnes versetzt man zur Fällung der Phosphate mit dem gleichen Volum Barytmischung und filtriert durch ein trocknes Filter. Zu 100^{cc} des Filtrats (= 50^{cc} Harn) gibt man in einem Cylinder die fünffache Menge der bei der Chlorbestimmung verbrauchten Silberlösung, verdünnt auf ein passendes, möglichst geringes Volum mit destilliertem Wasser, schüttelt gut um und filtriert (durch ein trocknes Filter) vom Silberniederschlage ab. Vom Filtrate nehme man zur Ausführung der Bestimmungen je 20^{cc}.

Man gebe diese 20^{cc} in das Becherglas, neutralisiere vorsichtig mit Salpetersäure, die man aus einer in $\frac{1}{10}$ CC. geteilten Pipette zufließen lässt und deren Volum man notiert, und lasse nun die Quecksilberlösung einfließen. »Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen, bringt ihn auf die Glasplatte und legt einen dicken Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonates daneben, so dass sie sich berühren, aber nur teilweise mischen. Anfangs bleibt die weisse Quecksilberlösung weiss; dann kommt ein Punkt, wo sie gelb wird, der noch weit von dem richtigen Punkte entfernt ist. Man wartet, bis die gelbe Farbe sich schön ausgebildet hat. Dann rührt man plötzlich mit dem Glasstab beide Tropfen gut durch einander. Die gelbe Farbe verschwindet wieder, der Niederschlag wird abermals schneeweiss. Man lässt alle Tropfen der Vergleichung halber stehen. Besonders gut sieht man die Farbe, wenn man durch Neigung der Platte den Niederschlag, der fast wie Quecksilber rollt, auf ein Häufchen sammendrängt. Geht man nun weiter, so kommt ein Punkt, wo die gelbe Farbe beim Verrühren nicht mehr verschwindet.«

Man liest die verbrauchten CC. Mercurinitratlösung ab, wiederholt nun den Versuch, um das richtige Resultat zu erhalten, mit neuen 20^{cc} des besprochenen Filtrates in der Weise, dass man nach dem Neutralisieren mit der vom ersten Versuch her bekannten Salpetersäuremenge das gefundene Volum Quecksilberlösung sofort in einem Strahle einfließen lässt und sofort in einem Strahle mit der Normalsodalösung (nach dem bei der Titrestellung verbrauchten Volum zu berechnen) neutralisiert. Hierauf wird mit dem Zusatz der Quecksilberlösung fortgefahren, bis die nun endgültige Endreaktion erscheint.

Da die Quecksilberlösung gegen eine 2prozentige Harnstofflösung eingestellt ist und die Titrierung nur bei einer

gleichen Konzentration mit der entsprechenden Quecksilbernitratmenge zu Ende geführt werden kann, ist bei der Berechnung eine Korrektur anzubringen. Pflüger gibt hierfür folgende Regel: Nennt man das Volum der Harnstofflösung plus dem Volum der Sodalösung plus dem Volum irgend einer andern Flüssigkeit, welche frei von Harnstoff zugefügt wurde, V_1 und das Volum der verbrauchten Quecksilberlösung V_2 , so ist die Korrektur

$$C = - (V_1 - V_2) \cdot 0,08.$$

Man addiere daher zu den 20^{cc} der Mischung, die man zum Versuche genommen, die CC. Salpetersäure und die CC. Normalnatriumcarbonat; diese Summe V_1 betrage beispielsweise 37,2^{cc}. Verbraucht seien 13,5^{cc} Quecksilberlösung; diese Zahl (V_2) subtrahiere man von obiger Summe. (37,2—13,5 = 23,7). Die Differenz, hier 23,7^{cc}, multipliziere man mit 0,8. (23,7 · 0,08 = 1,896.) Das Produkt endlich (hier 1,896 d. h. 1,9^{cc}) subtrahiere man von den bis zur Endreaktion verbrauchten CC. Mercurinitrat (hier 13,5) und rechne die Differenz (hier 13,5 — 1,9 = 11,6^{cc}) auf Harnstoff um ¹⁾.

1^{cc} Mercurinitrat = 0,01 g Harnstoff; 11,6^{cc} = 0,116 g Harnstoff.

Hätten wir nun, bei Befreiung des Harnes von der Phosphorsäure und dem Chlor, die 100^{cc} Harnbarytmischung (= 50^{cc} urspr. Harn) nach dem Zusatz der erforderlichen Menge Silberlösung auf 150^{cc} gebracht, so wären die 20^{cc} des Filtrats = 6,67^{cc} ursprünglichen Harnes.

Es wären sonach die 0,116 g Harnstoff in 6,67^{cc} Harn

1) Wenn zur Titrierung mehr CC. des Quecksilbernitrats verbraucht wurden, als die Summe V_1 beträgt, so wird

$$C = + (V_2 - V_1) \cdot 0,08,$$

d. h. man subtrahiert in diesem Falle die Summe V_1 vom Volum der Quecksilberlösung, multipliziert die Differenz mit 0,08, addiert dies Produkt zu den verbrauchten CC. Quecksilberlösung und rechnet diese Summe auf Harnstoff um.

enthalten und in 1000^{cc} Harn $\frac{0,116 \cdot 1000}{6,67}$ d. h. 17,39 g Harnstoff.

Diese Berechnungsweise ist nach Pflüger gültig für einen Gehalt von etwa $\frac{1}{3}$ ‰ bis gegen 4 ‰ Harnstoff im besprochenen zur Titrierung zu verwendenden Filtrate. Konzentriertere Harnstofflösungen sind zu verdünnen; zu verdünnten setzt man ein gemessenes Volum der 2prozentigen Harnstofflösung zu.

Enthält der Harn Eiweiss, so ist dies durch Coagulation zu entfernen; der Harn ist wieder aufs ursprüngliche Volum zu bringen.

Normaler Harn enthält im Durchschnitt 2,5—3,2 ‰ Harnstoff.

5) Bestimmung der Harnsäure.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Harnsäure setzt man nach Heintz zu 200^{cc} des frischen Harnes 10^{cc} konz. Salzsäure, lässt 48 Stunden an einem kühlen Orte stehen und sammelt den Niederschlag auf einem bei 110° getrockneten und nach dem Erkalten (im Exsiccator) gewogenen Filter von 25—30^{mm} Halbmesser. Der Niederschlag, den man mittels des Harnes selbst aufs Filter spült, wird schliesslich mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr gibt, dann mit dem Filter wieder bei 110° getrocknet und nach dem Erkalten (im Exsiccator) gewogen.

Mit der Harnsäure wird einerseits etwas Farbstoff gefällt, andererseits ist die Harnsäure nicht völlig unlöslich in Wasser. Man sammle deshalb das Waschwasser in einem graduierten Cylinderchen, d. h. man gebe den Trichter, sowie der Harn selbst abgelaufen ist, auf ein Cylinderchen und wasche nun aus. Sind zum Auswaschen nur 30^{cc} Wasser

erforderlich, so gleichen sich die beiden Fehler gegenseitig aus; sind mehr als 30° erforderlich, so ist für jeden CC. Waschwasser, der über 30° gebraucht wird, 0,045 Milligr. Harnsäure der gefundenen Menge zuzurechnen.

Der erwachsene Mensch scheidet unter normalen Verhältnissen täglich 0,2—1,0 g Harnsäure im Harne aus.

6) Bestimmung von Eiweiss.

Um durch qualitative Prüfung zu entscheiden, ob in einem Harne Eiweiss enthalten ist, erhitzt man eine Probe desselben in einem Reagensglase zum Sieden und versetzt sie dann mit etwas konzentrierter Salpetersäure. Ist nach dem Zusatze der Salpetersäure ein flockiger Niederschlag zu sehen, so ist der Harn eiweisshaltig.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Eiweisses nach Scherer verfährt man in der Weise, dass man von dem durch Absitzen geklärten Harne je nach der Intensität der qualitativen Reaktion 30—100^{cc} in eine Schale gibt, diese unter Umrühren zum Kochen erhitzt und — falls das Gerinnsel sich nicht gut abscheiden will — tropfenweise höchst verdünnte Essigsäure zufügt, bis nach dem Aufkochen die über dem Gerinnsel stehende Flüssigkeit klar erscheint.

Den Niederschlag sammelt man auf einem bei 120° getrockneten und nach dem Erkalten (im Exsiccator) gewogenen Filter, wäscht mit warmem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether aus, trocknet samt dem Filter bei 120° , wägt nach dem Erkalten (im Exsiccator) und wiederholt dieses Trocknen, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Tabelle der Atomgewichte.

Aluminium	Al	27,4	Molybdän	Mo	95,8
Antimon	Sb	119,6	Natrium	Na	23
Arsen	As	75	Nickel	Ni	59
Baryum	Ba	137	Palladium	Pd	106,6
Blei	Pb	207	Phosphor	P	31
Bor	B	11	Platin	Pt	194,5
Brom	Br	80	Quecksilber	Hg	200
Cadmium	Cd	112	Sauerstoff	O	16
Calcium	Ca	40	Schwefel	S	32
Chlor	Cl	35,5	Selen	Se	79,4
Chrom	Cr	52,4	Silber	Ag	108
Eisen	Fe	56	Silicium	Si	28
Fluor	Fl	19	Stickstoff	N	14
Gold	Au	197	Strontium	Sr	87,5
Jod	J	127	Tellur	Te	128
Kalium	K	39,1	Uran	Ur	240
Kobalt	Co	59	Vanadin	Vd	51,3
Kohlenstoff	C	12	Wasserstoff	H	1
Kupfer	Cu	63,4	Wismuth	Bi	210
Lithium	Li	7	Wolfram	W	184
Magnesium	Mg	24	Zink	Zn	65
Mangan	Mn	55	Zinn	Sn	118

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung in Tübingen.

Kurzes Lehrbuch der Chemischen Technologie

zum Gebrauche
bei Vorlesungen auf Hochschulen
und zum
Selbststudium für Chemiker

bearbeitet von

Dr. Ludwig Medicus

Professor an der Universität Würzburg

Erste Lieferung. Preis M. 5. — Zweite Lieferung. Preis M. 4. —

(Dritte Lieferung ist im Druck.)

„Die Hauptaufgabe eines guten Lehrbuches für Anfänger besteht ohne Zweifel darin, das Allgemeine und Wesentliche aus der Fülle der Einzelheiten herauszuheben, in anregender und übersichtlicher Weise vorzutragen und damit eine sichere Grundlage für späteres Detailstudium zu schaffen. Diese Aufgabe hat der durch seine Werke über analytische Chemie wohlbekannte Vf. in dem bis jetzt erschienenen ersten Teile seines Lehrbuches der chemischen Technologie mit viel Glück gelöst. Das Buch ist in der That ein im besten Sinne des Wortes „pädagogisches“. Mit sicherem Takt ist die richtige Mitte zwischen „zu viel“ und „zu wenig“ eingehalten; die Darstellung ist klar und anregend, die Wahl der Figuren, welche verschiedenen Spezialwerken entnommen sind, eine zweckmässige. Besonders erfreulich ist die Betonung der thermochemischen Verhältnisse der den technischen Prozessen zu Grunde liegenden Reaktionen.“
(Chemisches Centralblatt.)

„Medicus glaubt, dass für ein drittes Lehrbuch der chemischen Technologie trotz Wagner-Fischer und Post-Ost noch Raum ist für ein Lehrbuch, das sich spezieller an die allgemeinen Vorlesungen über Chemie anlehnt, die allgemeine Chemie zwar voraussetzt, aber die dem Chemiker mittlerer Durchbildung ferner liegenden Beziehungen, speziell z. B. die thermochemischen Verhältnisse und ähnliches, entsprechend betont. In einem Lehrbuch, wie es hier vorliegt, handelt es sich weniger darum, möglichst viele

Details zu geben, als einerseits die einzelnen Industrien ihrer Bedeutung entsprechend mehr oder weniger kurz zu besprechen, und andererseits ihre Beziehungen zu den übrigen Industrien klar zu legen oder wenigstens anzudeuten. Auf die feineren technischen Einzelheiten ist Verfasser nicht eingegangen.

Was das Buch von ähnlichen unterscheidet ist Klarheit in der Darstellung, Prägnanz im Ausdruck und Weglassung aller unwesentlichen Einzelheiten. Wenn die weiteren Lieferungen halten, was die erste verspricht, so wird sich das Buch bei den Studierenden der chemischen Technologie rasch Beliebtheit erwerben.“

(Deutsche Chemiker-Zeitung.)

„Die Tendenz, welche der Herr Verfasser verfolgt und die in dem Titel durch die Worte „Kurzes Lehrbuch“ bestimmt definiert wird, ist eine sehr richtige, denn an eingehenden, oft über Gebühr das eine oder andere Gebiet allzu sehr spezialisierenden einschlägigen Lehrbüchern ist kein Mangel. So weit die uns vorliegende erste Lieferung erkennen lässt, vermeidet der Herr Verfasser mit Geschick die Klippe der zu weit gehenden Spezialisierung und bietet tatsächlich ein Werk, welches eine übersichtliche Darstellung aller Teile der Gesamtindustrie zu geben verspricht. Ohne unnützen Ballast wird hier Alles das in entsprechender und präziser Sprache, die durch vorzügliche Abbildungen wirksam unterstützt wird, geboten, was dem chemischen Technologen zu wissen not thut. Besonders ist mit Anerkennung zu betonen, dass auch die mechanischen Manipulationen und Arbeitsverfahren mit prägnanter Kürze und Sachkenntnis erläutert sind.“

(Polytechnische Centralblatt.)

„Der Herr Verfasser will ein Lehrbuch der chemischen Technologie darbieten, welches sich enger als die bekannten an die Lehre der allgemeinen Chemie anlehnt, nicht möglichst viele Details zu geben strebt, sondern die allgemeine Grundlage der chemischen Industrie und ihre Beziehungen unter einander deutlich erkennen lässt. Sehr anerkennenswert ist es, dass der Hr. Verf. Nachdruck auf die thermische Seite der Reaktionen legt; gerade für den technischen Chemiker ist die Thermochemie eine Sache von grosser Wichtigkeit.“

(Techn. chem. Jahrbuch.)

„Dem jüngeren Fachmanne und jedem, der sich eine kurze klare Uebersicht über das grosse Gebiet der chemischen Technologie verschaffen will, können wir das Studium des vorliegenden Werkes warm empfehlen.“

(Allg. Anzeiger f. chem. Industrie.)

„Die grosse Uebersichtlichkeit und Klarheit der Bearbeitung wird vor allem diesem Buche eine günstige Aufnahme sichern.“

„Dieses vorzügliche und ganz besonders zum Selbstunterricht geeignete Werk verdient die besondere Beachtung studierender Chemiker. Die gesamte Darstellung ist kurz, prägnant, immer sachlich erschöpfend.“

(N. Erfindgn u. Erfahrungen.)

**Thompson, Silv. P., Elementare Vorlesungen über
Elektrizität und Magnetismus. Autorisierte Deutsche
Uebersetzung von Dr. A. Himstedt. XII und 487 Stn.
Broch. M. 6. — Gebdn. M. 7. —**



