

## Maass- oder Titriranalyse.

### Allgemeiner Theil.

Bei den maassanalytischen Bestimmungen arbeitet man mit Lösungen, deren Gehalt oder Titer an wirksamer Substanz genau bekannt ist. Diese Lösungen lässt man aus calibrirten, genau graduirten Glasröhren, den Büretten, zu der Substanz, welche man bestimmen will und die sich fast immer in Lösung vorfinden muss, so lange zufließen, bis eine bestimmte Endreaction eintritt. In vielen Fällen muss man einen sog. Indicator zusetzen, d. h. eine Substanz, welche das Ende einer Reaction anzeigt. Dies ist z. B. immer der Fall, wenn man freie Säuren, die Alkalien oder ihre Carbonate maassanalytisch zu bestimmen hat. Bei den maassanalytischen Bestimmungen verwendet man verschieden hergestellte Lösungen.

1. Titrirte Lösungen. Auf den Titer gestellte Lösungen sind solche, die willkürlich hergestellt werden, indem man die betreffende Substanz löst und alsdann den „Wirkungswerth“ dieser Lösung bestimmt; solcher Lösungen bedient man sich immer dann, wenn sie nicht längere Zeit unverändert haltbar sind, wie dies bei der so häufig angewandten Kaliumpermanganatlösung der Fall ist; man bestimmt von den titrirten Lösungen meist nicht den Gehalt an gelöster Substanz, sondern nur den Titer, d. h. den Wirkungswerth, auf eine bestimmte Substanz bezogen, welcher wegen der Veränderlichkeit der Lösung von Zeit zu Zeit zu controliren ist. Von der Kaliumpermanganatlösung bestimmt man z. B. wieviel Eisen von 1 ccm der Lösung oxydirt wird.

2. Normallösungen sind Lösungen von bestimmtem, unänderlichem Gehalt. — Normallösungen enthalten von der betreffenden wirksamen Substanz im Liter ein Gramm-äquivalent, d. h. das Aequivalentgewicht in Grammen ausgedrückt.

Unter dem Aequivalentgewicht versteht man die Menge der betreffenden Substanz, welche einem Theil Wasserstoff oder einem Atom eines anderen einwerthigen Elementes, wie *Cl, Br, J* gleichwerthig ist. Das Aequivalentgewicht einer Substanz drückt also die Menge aus, welche sich mit 1 Atom Wasserstoff verbinden, bzw. welche 1 Atom Wasserstoff in einer Verbindung vertreten kann. Bei den einwerthigen Elementen sind somit Aequivalent- und Atomgewichte identisch.

In der Verbindung  $OH_2$  ist ein Atom Sauerstoff 2 Atomen Wasserstoff aequivalent, oder 16 Theile *O* entsprechen 2 Theilen *H*. Da aber das Aequivalentgewicht einer Substanz die Menge bedeutet, welche einem Theil *H* entspricht, so ist demnach

$$\frac{O}{2} = 8$$

das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs.

Aus der Verbindung  $NH_3$  ist zu ersehen, dass

$$\frac{N}{3} = \frac{14}{3} = 4,66$$

das Aequivalentgewicht des Stickstoffs und aus  $CH_4$ , dass

$$\frac{C}{4} = \frac{12}{4} = 3$$

das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs ist.

Man findet somit das Aequivalentgewicht eines Elementes, bezogen auf  $H = 1$ , indem man sein Atomgewicht durch die Werthigkeit des Elementes dividirt:

$$\text{Aequ.-Gew. eines Elementes} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}$$

In ähnlicher Weise findet man die Aequivalentgewichte der Säuren und Basen.

Die Basicität der Säuren wird gemessen durch einwerthige Metalle, bzw. einwerthige Basen; 1 Molekül einer einbasischen Säure hat ein, 1 Molekül einer zweibasischen Säure hat zwei Moleküle

einer einwerthigen Base, wie Aetznatron oder Aetzkali zur Neutralisation nöthig. — Das Aequivalentgewicht einer Säure ist diejenige Menge, welche von einem Molekül einer einwerthigen Base gesättigt wird. Man findet also das Aequivalentgewicht einer Säure, indem man ihr Molekulargewicht durch ihre Basicität dividirt:

$$\text{Aequ.-Gew. einer Säure} = \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Basicität}}$$

Die Werthigkeit der Basen wird durch einbasische Säuren, wie *HCl*, *HBr*, *HJ* gemessen. Das Aequivalentgewicht einer Base ist die Menge, welche von einem Molekül einer einbasischen Säure neutralisirt wird. Bei den Basen *KOH*, *NaOH*, *NH<sub>3</sub>* fallen somit Molekular- und Aequivalentgewichte zusammen. — Man findet das Aequivalentgewicht einer Base, wenn man ihr Molekulargewicht durch ihre Werthigkeit dividirt:

$$\text{Aequ.-Gew. einer Base} = \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Werthigkeit}}$$

Wie die freien Basen können auch die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle alkalimetrisch bestimmt werden; das Aequivalentgewicht dieser Carbonate, *CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>*, *CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>*, *CO<sub>3</sub>Ba*, *CO<sub>3</sub>Ca* etc. wird ebenfalls durch die Menge ausgedrückt, die von 1 Molekül *HCl* (*HBr*, *HJ*) gesättigt wird.

#### Aequivalentgewichte von:

Chlorwasserstoff	= <i>HCl</i> = 36,45.
Schwefelsäure	= $\frac{SO_4H_2}{2}$ = 49.
Essigsäure	= <i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></i> = 60.
Oxalsäure (kryst.)	= $\frac{C_2O_4H_2 + 2H_2O}{2}$ = 63.
Weinsäure	= $\frac{C_4H_6O_6}{2}$ = 75.
Citronensäure	= $\frac{C_6H_8O_7}{3}$ = 64.
Aetznatron	= <i>NaOH</i> = 40.
Aetzkali	= <i>KOH</i> = 56.
Aetzbaryt	= $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ = 85,5.

Ammoniak	$= NH_3 = 17.$
Aluminiumhydroxyd	$= \frac{Al(OH)_3}{3} = 26,03.$
Natriumcarbonat	$= \frac{CO_3Na_2}{2} = 53.$
Calciumcarbonat	$= \frac{CO_3Ca}{2} = 50.$

## I.

## Die Bestimmung von Basen, Säuren, sauren Salzen und Carbonaten.

## Alkali- und Acidimetrie.

Basen können mit Hilfe von Normalsäuren, freie Säuren und manche saure Salze mit Normallaugen maassanalytisch bestimmt werden. Bei diesen Titrationen muss man einen Indicator zusetzen.

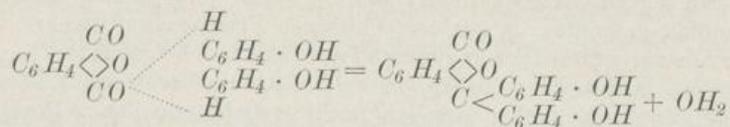
## Indicatoren.

Die gebräuchlicheren Indicatoren sind Lackmustinctur, Phenolphtaleïn und Rosolsäure.

1. Lackmustinctur. Für die Darstellung einer empfindlichen und auch haltbaren Lackmustinctur giebt REINITZER in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 547 die folgende Vorschrift: „Man zieht käuflichen Lackmus wiederholt (2 bis 3mal) mit kaltem Wasser aus und beseitigt die ersten Auszüge, welche wegen ihres grossen Gehaltes an kohlensaurem Alkali und unempfindlichem Farbstoff nicht brauchbar sind. Die späteren filtrirten klaren Auszüge erhitzt man zum Sieden und setzt tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis auch nach längerem, 7 bis 8 Minuten dauerndem Kochen die violette Farbe deutlich stehen bleibt. Nach dem Erkalten wird zur besseren Conservirung das gleiche Volum Alkohol zugesetzt und die Flüssigkeit in einem nur lose durch Baumwolle verschlossenen Gefäss aufbewahrt.“ Die Empfindlichkeit des Lackmusfarbstoffes gegen Säuren und Basen ist in der Kälte weit grösser, als in der Hitze.

2. Phenolphtaleïnlösung. 1 g Phenolphtaleïn wird in 100 g verdünntem Weingeist von etwa 20 Vol. proc. gelöst.

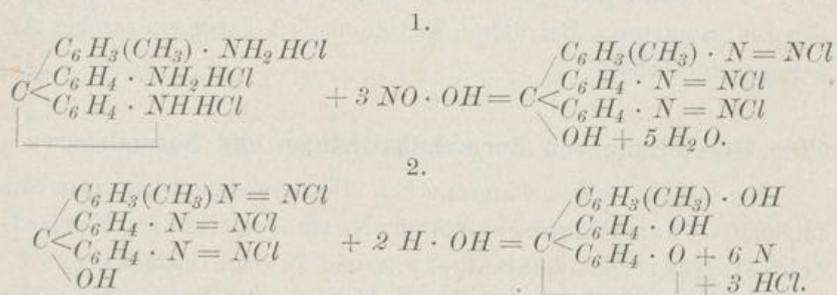
Phenolphthalein entsteht durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure bei etwa 120°.



Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krusten vom Schmelzpunkt 250°, die in Wasser fast unlöslich sind; mit den Alkalien und Alkalicarbonaten giebt es fuchsinroth gefärbte Lösungen, welche durch überschüssige Säure entfärbt werden. Sehr empfindlicher Indicator. Bei der Titration von Ammoniak und der directen Bestimmung der Alkalicarbonate kann Phenolphthalein als Indicator nicht verwendet werden.

3. Rosolsäurelösung. 1 g reine Rosolsäure wird in 500 ccm verdünntem Alkohol gelöst. — Rosolsäure bildet rubinrothe Krystalle, gewöhnlich aber metallglänzende Blättchen, ist in Wasser wenig in Aether und heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslich; beim Uebersättigen mit einer Säure verschwindet die rothe Farbe und geht in Hellgelb über. Rosolsäure ist ein sehr empfindlicher Indicator, der auch bei der Titration des Ammoniaks gebraucht werden kann.

Darstellung. Eine Auflösung von salzsaurem Rosanilin in überschüssiger Salzsäure wird mit Natriumnitrit in das „Diazochlorid“ übergeführt, welches beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Stickstoff und Rosolsäure zerfällt.



4. Luteollösung. Luteol<sup>1</sup> ist ein von dem Verfasser dargestellter empfindlicher Indicator. Dasselbe wird durch verschiedene

<sup>1</sup> Luteol wird in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt hergestellt.

Reactionen hindurch aus Phenacetin erhalten und ist ein Oxychlor-diphenylchinoxalin  $C_{20}H_{13}ON_2Cl$ . 1 g Luteol wird in 300 bis 500 ccm reinem Alkohol in der Wärme gelöst und diese Lösung vor Ammoniak geschützt, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt; von dieser Lösung verwendet man für eine Titration 4 bis höchstens 10 Tropfen. Luteol ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht löslich; von den Alkalien, Alkalicarbonaten, sowie von Ammoniak wird es mit intensiv gelber Farbe leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch überschüssige Säure unter vollständiger Entfärbung als weisslicher, flockiger Niederschlag wieder gefällt. Luteol hat vor den üblichen Indicatoren manche Vorzüge, zeichnet sich vor dem Phenolphaleïn dadurch aus, dass es bei den Titrationen des Ammoniaks, z. B. den wichtigen Kjeldahlbestimmungen verwendet werden kann, ebenso bei der directen Bestimmung der Alkalicarbonate in der Wärme; vor Lackmus hat es den Vorzug grösserer Empfindlichkeit; ferner tritt bei Luteol kein Farbenwechsel ein wie bei Lackmus oder Rosolsäure, wofür manche Augen nicht sehr empfindlich sind, zumal hiebei störende Uebergangsfarben auftreten können, wie dies besonders bei Lackmus der Fall ist. — Das Färbevermögen des Luteols für alkalische Flüssigkeiten ist sehr gross; es empfiehlt sich daher, stark zu verdünnen und das Gefäss, in dem sich die zu titirende Lösung befindet, auf ein weisses Papier zu stellen.

5. Cochenillelösung. 3 g gepulverte Cochenille, 50 ccm Weingeist, 200 ccm Wasser werden kalt stehen gelassen und filtrirt. Diese rothgelbe Lösung dient als Indicator bei der directen Bestimmung der Alkalicarbonate. Alkalien und Alkalicarbonate geben mit Cochenillelösung violettroth gefärbte Lösungen; beim Uebersättigen mit einer Säure geht diese Färbung in Gelb bis Gelbroth über. Die alkalischen Cochenillelösungen entfärben sich bald durch den Luftsauerstoff. Bei diesen Titrationen ist daher ein rasches Arbeiten erforderlich.

#### Die Herstellung von Normalalkalilaugen und Normalsäuren.

Bei alkali- und acidimetrischen Bestimmungen hat man die folgenden Normallösungen nöthig: Normaloxalsäure, Normal-schwefelsäure, Normalsalzsäure und Normalkalilauge.

Normal-Oxalsäure. Nach MOHR nimmt man die reine krystallisirte Oxalsäure [ $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ ] als Grundlage bei der Herstellung der genannten Normallösungen. Oxalsäure ist verhältnissmässig leicht im reinen Zustande zu erhalten und wird auch von verschiedenen Fabriken als solche geliefert. 1 Liter Normaloxal-

säure enthält 63 g reine krystallisirte Oxalsäure (vgl. den allgemeinen Theil der Maassanalyse). Man wägt diese Menge auf einer empfindlichen Hand- oder besser Apothekerwaage so genau wie möglich ab, bringt sie in eine Maassflasche, die mit der Marke für 1000 ccm versehen ist, löst in etwa  $\frac{1}{2}$  Liter destillirtem Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf, verdünnt mit kaltem Wasser und lässt bis auf  $17^{\circ}$  bis  $17,5^{\circ}$  C. abkühlen; hierauf füllt man bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Diese Lösung ist in einer mit Glasstopfen wohl verschlossenen Flasche aufzubewahren.

Normal-Kalilauge. 1 Liter Normalkalilauge enthält 56 g *KOH*. — Aus den chemischen Eigenschaften des Aetzkalis ergibt sich — es zieht Feuchtigkeit und Kohlensäure ungemein leicht aus der Luft an —, dass es sehr schwer fallen dürfte, eine solche Menge abzuwägen, die genau 56 g *KOH* entspricht; hierzu kommt noch, dass ein chemisch reines trockenes Aetzkali einen verhältnissmässig hohen Preis haben würde. Bei der Herstellung von Normalkalilauge kann man daher nicht in der gleichen Weise verfahren, wie bei der Herstellung von Normaloxalsäure.

Man geht hierbei von einer kohlenstofffreien, möglichst reinen Kalilauge aus und operirt folgendermaassen. Man misst eine bestimmte Menge, etwa 10 ccm von dieser Kalilauge, die stärker sein muss als eine Normallauge, mit einer Pipette ab, verdünnt mit Wasser, setzt einige Tropfen eines Indicators zu und lässt aus einer Bürette bis zur Endreaction Normaloxalsäure zufließen. Da beim ersten Mal leicht zuviel Normalsäure verbraucht wird, so wiederholt man den Versuch noch 1 bis 2 Mal, d. h. so oft, bis bei 2 Titrationen genau übereinstimmende Werthe gefunden werden. Durch einfache Rechnung findet man alsdann, in welchem Verhältnisse die Kalilauge zu verdünnen ist, um Normalkalilauge zu erhalten.

Beispiel. 10 ccm Kalilauge verbrauchen zur Neutralisation 28 ccm Normaloxalsäure.

Berechnung. I. 1000 ccm Normalsäure enthalten das Grammäquivalent der Säure in Lösung; dieses neutralisirt das Grammäquivalent der Base, von Aetzkali also 56 g *KOH*. 1 ccm Normalsäure neutralisirt das Milligrammäquivalent der Base, also 0,056 g *KOH*; die bei der Titration verbrauchten 28 ccm Normaloxalsäure zeigen somit  $28 \times 0,056 \text{ g} = 1,568 \text{ g } KOH$  an. Diese Menge Aetzkali ist in den abgemessenen 10 ccm Kalilauge

enthalten. — Da 1 Liter Normalkalilauge 56 g Aetzkali enthält, so hat man nach der Proportion

$$\begin{aligned} 1,568 : 10 &= 56 : x \\ x &= 357 \end{aligned}$$

357 ccm der Kalilauge bei 17° auf 1000 ccm zu verdünnen, um 1 Liter Normalkalilauge zu erhalten.

II. Man kann auch auf Grund der folgenden Betrachtung zum Ziele kommen. Da in je 1 Liter der Normalsäuren und Normalalkalien die betreffenden Grammäquivalente gelöst sind, so müssen sich natürlich stets gleiche Volumina Normalsäure und Normalalkali entsprechen, d. h. gegenseitig sättigen. Nach der ausgeführten Titration enthalten 10 ccm der Kalilauge soviel Aetzkali gelöst, als 28 ccm Normalkalilauge, denn die 10 ccm Lauge sind ja im Stande 28 ccm Normalsäure zu neutralisiren. Um daher diese Kalilauge „normal“ zu machen, muss sie im Verhältniss 10 : 28 verdünnt werden; nach der Proportion

$$\begin{aligned} 10 : 28 &= x : 1000 \\ x &= 357 \end{aligned}$$

findet man die Menge der Kalilauge = 357 ccm, welche zur Herstellung von 1 Liter Normalkalilauge erforderlich ist. Da grössere Flüssigkeitsmengen wie 357 ccm mit den gebräuchlichen Maassgefässen<sup>1</sup> nicht auf den Cubikcentimeter genau abgemessen werden können und es ferner eine einfachere Operation ist, eine stärkere als eine schwächere Lauge einzustellen, so misst man zweckmässig eine grössere als die berechnete Menge Kalilauge ab, in diesem Falle etwa 360 bis 365 ccm und verdünnt diese auf 1 Liter. Die so hergestellte Lauge titirt man von Neuem; findet man dann, dass z. B. auf 10 ccm Kalilauge 10,2 ccm Normalsäure bis zur Endreaction verbraucht werden, so sind die noch vorhandenen 990 ccm Lauge nach der Proportion

$$\begin{aligned} 10 : 10,2 &= 990 : x \\ x &= 1009,8. \end{aligned}$$

auf 1009,8 ccm zu verdünnen; d. h. man hat noch 19,8 ccm Wasser aus einer Bürette zufließen zu lassen, um eine richtige Normalkalilauge

<sup>1</sup> Hinsichtlich der Prüfung der Messgeräte, Büretten, Pipetten, Maassflaschen, Maasscylinder etc. auf ihre Richtigkeit verweise ich auf die ausführlichen Werke über analytische Chemie. Vgl. auch J. WAGNER, Maassanalytische Studien. Habilitationsschrift. Leipzig 1898.

zu erhalten. — Aber auch jetzt hat man noch einmal die sog. Urprüfung mit der frisch hergestellten Normalkalilauge auszuführen. Die Normalkalilauge ist von Zeit zu Zeit auf ihre Richtigkeit zu prüfen, entweder mit Normaloxalsäure oder einer genau abgewogenen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure (1 bis 2 g). Die letztere Einstellung, als die sicherste, ist vorzuziehen.

Normal-Schwefelsäure, die im Liter 49 g  $SO_4H_2$  enthalten muss, wird mit einer vorher auf ihre Richtigkeit geprüften Normalkalilauge eingestellt; man verdünnt Schwefelsäure mit soviel Wasser, dass eine 8 bis 10%ige Säure resultirt und bestimmt den Gehalt derselben an  $SO_4H_2$  mit der Normalkalilauge; man hat dann so zu verdünnen, dass sich genau gleiche Volumina der Schwefelsäure und Normalkalilauge absättigen.

Normal-Salzsäure, welche im Liter 36,5 g  $HCl$  enthalten muss, wird ebenfalls mit einer vorher auf ihre Richtigkeit geprüften Normalkalilauge eingestellt.

Die Einstellung der Normalsalzsäure nach FLEISCHER mit Calciumcarbonat und Halbnormalammoniak bietet keine Vortheile, ist zudem ziemlich umständlich und zeitraubend und giebt in der Hand des Ungeübten leicht ein unrichtiges Resultat.

### Die Bestimmung von Säuren und Basen.

Mit Hülfe der Normalkalilauge kann man freie anorganische und organische Säuren<sup>1</sup> bestimmen, wie Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure; Ameisen-, Essig-, Milchsäure; Oxal-, Wein-, Citronensäure; Benzoë- und Salicylsäure. Verdünnte Lösungen dieser Säuren können direct titirt, concentrirtere müssen aber vorher entsprechend verdünnt werden. Concentrirtere Säurelösungen dürfen nicht gemessen werden, sondern müssen genau abgewogen werden, wenn man den Säuregehalt in Gewichtsprocenten erfahren will. Oder aber man misst die Säure ab und berücksichtigt bei der Berechnung das specifische Gewicht der Lösung.

Man misst mit einer genauen Pipette oder besser einer Bürette 5 ccm der verdünnten Säure ab, fügt einige Tröpfchen eines Indicators hinzu und titirt bis zur Endreaction. Die gefundenen Werthe giebt man, wie bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen

<sup>1</sup> Freie Phosphorsäure lässt sich mit Normalkalilauge nicht bestimmen, weil das Salz  $PO_4K_2H$  amphotere Reaction zeigt.

stets in Procenten an. — Beispiel. 5 ccm verdünnte Schwefelsäure sollen zur Neutralisation 11,6 ccm Normal-Kalilauge verbraucht haben.

1000 ccm Normallauge sättigen das Grammäquivalent der Schwefelsäure, also 49 g  $SO_4H_2$ .

1 ccm Normallauge sättigt somit 0,049 g  $SO_4H_2$  und die verbrauchten 11,6 ccm Normallauge sättigen  $11,6 \times 0,049 = 0,5684$  g  $SO_4H_2$ ; diese Menge  $SO_4H_2$  ist in 5 ccm Schwefelsäure enthalten, in 100 ccm sind also  $20 \times 0,5684 = 11,37$  g  $SO_4H_2$ .

Dieser Werth (abgerundet 11,4) stellt aber nicht die Gewichtsprocente dar; um diese zu erfahren, muss man das spezifische Gewicht der Säure mit 100 multipliciren und die so gefundene Grammmzahl, welche 11,4 g  $SO_4H_2$  enthält, auf 100 g umrechnen. — Das spezifische Gewicht der untersuchten Schwefelsäure ist 1,1; 100 ccm derselben wiegen somit 110 g; diese enthalten nach dem Ergebniss der Titration 11,4 g  $SO_4H_2$ ; nach

$$110 : 11,4 = 100 : x,$$

$$x = 10,37$$

enthält die Schwefelsäure 10,37 Gewichtsprocente  $SO_4H_2$ . — Zur directen Bestimmung der Gewichtsprocente wägt man 5 oder 10 g der Schwefelsäure auf einer genauen Apothekerwaage ab und titirt die Säure mit Normal-Kalilauge.

Die Berechnung bei allen alkali- und acidimetrischen Bestimmungen ist eine ähnliche; man merke sich hierbei den folgenden Satz: Man berechne das Aequivalentgewicht der zu bestimmenden Substanz, drücke dasselbe in Milligrammen aus und multiplicire dieses Milligrammäquivalent mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der betreffenden Normallösung; hierdurch erfährt man den Gehalt an Säure, bezw. Base in der abgewogenen oder abgemessenen Menge der ursprünglichen Substanz, welchen Werth man in Procente umzurechnen hat.

Als Uebungsbeispiele dienen die oben angeführten Säuren, ferner Mischungen, wie Oxalsäure +  $NaCl$  oder  $SO_4K_2$ ;

Citronensäure +  $SO_4K_2$ .

Weinsäure +  $NaCl$ .

In ähnlicher Weise wie die Säuren werden starke Basen maassanalytisch bestimmt; man misst 5 bis 10 ccm der Lösung der be-

treffenden Basis ab oder wägt auf einer empfindlichen Apothekerwaage 5 bis 10 g ab, verdünnt mit Wasser, fügt wenige Tropfen eines Indicators hinzu und titirt mit Normal-Schwefel- oder -Oxalsäure bis zum Eintritt der Endreaction. Als Uebungsbeispiele dienen Kali-, Natronlauge, Ammoniak, Kalkwasser, Aetzbaryt (Barytwasser). Conc. Alkalien und conc. Ammoniak verdünnt man vorher mit der 3- bis 5fachen Menge Wasser und verwendet die verdünnten Lösungen zur Titration. Vom Kalkwasser titirt man 100 bis 200 ccm mit Normal-, besser  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{4}$  Normal-Salzsäure.

#### Die Bestimmung der Alkalicarbonate.

Uebungsbeispiel: Soda, Potasche.

a) Die Restmethode, welche man in der Regel bei der Bestimmung der Alkalicarbonate anwendet, besteht darin, dass man zu dem kohlen sauren Salz überschüssige Normalsäure setzt und nach Entfernung der frei gewordenen Kohlensäure den Ueberschuss der Normalsäure mit Normal-Kalilauge zurücktitirt.

Man löst 2 bis 4 g Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum (etwa 50 ccm) und misst für jeden Versuch 10 oder 20 ccm von dieser Lösung ab; zu derselben bringt man eine genau abgemessene, aber überschüssige Menge Normal-Schwefelsäure oder -Oxalsäure, kocht einige Minuten, so dass die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird, und titirt nach dem Erkalten den Ueberschuss der Säure mit Normal-Kalilauge zurück. Den Versuch wiederholt man mindestens noch einmal.

Berechnung. Zieht man die beim Zurücktitiren verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge von der Anzahl der abgemessenen Cubikcentimeter Normalsäure ab, so erfährt man die Säure in Cubikcentimetern, welche vom Alkalicarbonat verbraucht worden ist.

Das Aequivalentgewicht vom Kaliumcarbonat =  $\frac{CO_3 K_2}{2} = 69$ .

„ „ „ „ Natriumcarbonat =  $\frac{CO_3 Na_2}{2} = 53$ .

b) Die directe Bestimmung. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der dargestellten Carbonatlösung mit ziemlich viel Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt einige Tropfen Luteollösung hinzu, lässt in die kochend heisse Flüssigkeit bis zur Entfärbung möglichst rasch die Normalsäure zufließen und kocht nochmals auf; sollte sich

die Flüssigkeit hierbei wieder gelb färben, so genügen meist 1 bis 2 Tropfen Normalsäure bis zur bleibenden Entfärbung.

Oder man fügt zur warmen, nicht kochend heißen Lösung des Carbonates Cochenilletinctur bis zur violettrothen Färbung und lässt Normalsäure bis zum Farbumschlag zufließen.

#### Die Bestimmung von Carbonaten der Erdalkalimetalle.

Beispiele:  $CO_3Ba + NaCl$

$CO_3Ca + NaCl$ .

Man versetzt etwa 1 g Substanz mit einer überschüssigen, genau abgemessenen Menge Normal-Salzsäure, verdünnt mit etwa der doppelten Menge Wasser und erhitzt die erhaltene Lösung unter zeitweiligem Umrühren auf etwa 60—70° so lange, bis die Kohlensäure vollständig verjagt ist. Nach dem Erkalten bestimmt man die überschüssige Säure durch Titration mit Normal-Kalilauge.

Berechnung.

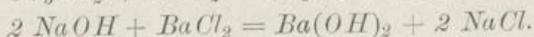
Das Aequivalentgewicht von Baryumcarbonat =  $\frac{CO_3Ba}{2} = 95$ .

„ „ „ „ Calciumcarbonat =  $\frac{CO_3Ca}{2} = 50$ .

#### Die Bestimmung fixer und kohlenaurer Alkalien neben einander.

Beispiele: Rohsoda. Gemisch von Sodalösung + Natronlauge.

Versetzt man eine Mischung von ätzenden und kohlenauren Alkalien mit Baryumchlorid, so wird eine dem vorhandenen Carbonat entsprechende Menge Baryumcarbonat gefällt und eine dem fixen Alkali äquivalente Menge Baryumhydroxyd geht in Lösung:



Ausführung. Man fällt die heisse Lösung von 1 bis 2 g Substanz mit heisser Baryumchloridlösung im Ueberschuss aus, filtrirt rasch durch ein Doppelfilter ab und wäscht den Niederschlag von Baryumcarbonat so lange aus, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut. Dann bringt man den Niederschlag sammt Filter in das Becherglas, in welchem man die Fällung ausgeführt hat, zurück, fügt Normal-Salzsäure im Ueberschuss hinzu und verfährt wie bei der Bestimmung der Erdalkalicarbonate.

Die verbrauchte Normal-Salzsäure rechnet man natürlich direct auf Natriumcarbonat und nicht auf Baryumcarbonat aus.

Das erhaltene Filtrat, das Baryumhydroxyd enthält und sich durch die Kohlensäure der Luft alsbald trübt, wird mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normal-Salzsäure versetzt, zur Verjagung der Kohlensäure erwärmt, dann der Säureüberschuss mit Normal-Kalilauge zurücktitrirt. Zieht man die verbrauchte Menge Normal-Kalilauge von der verwendeten Salzsäure ab, so erfährt man die durch den Aetzbaryt verbrauchte Menge Säure, welche man auf Aetznatron und nicht auf Baryt umrechnet.

Bei Uebungsbeispielen controlirt man sich am besten selbst, indem man in einer zweiten Portion ursprünglicher Substanz die Gesamttalkalinität nach der Restmethode bestimmt. Die für die Neutralisation von Aetznatron und Natriumcarbonat zusammen verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure müssen dann mit den zur Bestimmung des Gesamttalkalis erforderlichen gut übereinstimmen.

#### Die Bestimmung der Erdalkalimetalle in löslichen Salzen.

Beispiel:  $[BaCl_2 + 2 H_2O] + NaCl$ .

Man erhitzt die Lösung von 1 bis 2 g Substanz zum Sieden, fügt heisse Sodalösung im Ueberschuss hinzu, kocht nochmals auf, filtrirt ab und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser so lange aus, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut. Den Niederschlag bringt man sammt Filter in das Becherglas, in dem man die Fällung ausgeführt hat, zurück, fügt eine überschüssige und abgemessene Menge Normal-Salzsäure hinzu und erwärmt unter Umrühren zur Verjagung der Kohlensäure; im Uebrigen verfährt man wie bei der Bestimmung der Carbonate der Erdalkalimetalle. Aequivalentgewicht von Baryum =  $\frac{Ba}{2} = 68,7$ , von Calcium =  $\frac{Ca}{2} = 20$ .

#### Die Bestimmung des Ammoniaks in Salzen.

Beispiele:  $[(SO_4)_2 Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$ ;  
 $[(SO_4)_2 Mn(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$ ;

ebenso können Kupfer-, Zink-, Magnesium-, Kobalt-, Nickelammoniumsulfat zu derartigen Mischungen benützt werden.

Das Ammoniak bezw. Ammonium ( $NH_4$ ) in Salzen wird fast ausschliesslich in der Weise bestimmt, dass man die betreffende Substanz mit überschüssiger Kalilauge destillirt, das übergehende Ammoniak in einer abgemessenen und überschüssigen Menge Normal-Schwefel- oder -Oxalsäure auffängt und den Ueberschuss der Säure zurücktitrirt. — Für die Destillation dient der folgende Apparat (Fig. 10).

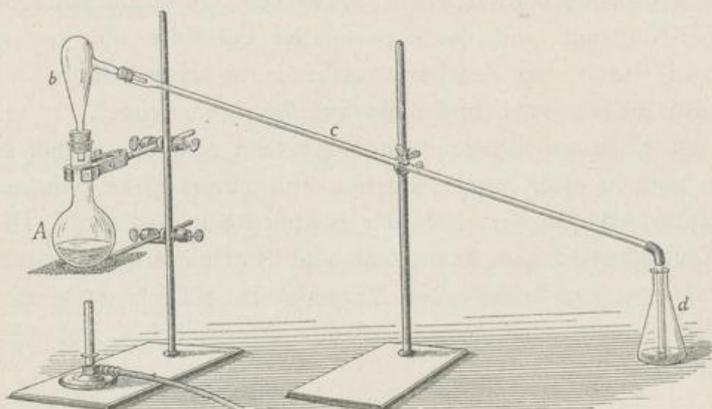


Fig. 10.

*A* ist ein Destillationskolben, am besten ein Rundkolben, von  $\frac{3}{4}$  bis 1 Liter Inhalt; derselbe ist mit einem Gummistopfen gut verschlossen, in dessen Oeffnung sich der Aufsatz *b* befindet, der mit dem Luftkühlrohr *c* luftdicht verbunden ist; dieses Kühlrohr ist ungefähr 1 m lang und steht in Verbindung mit einer knieförmig gebogenen Glasröhre, welche in die Säure der Vorlage *d* etwa 1 cm tief eintaucht. Als Vorlage verwendet man zweckmässig einen Erlenmeyerkolben von 200 bis 300 ccm Inhalt. In die Vorlage *d* bringt man eine mit der Bürette (nicht Pipette) genau abgemessene Menge Normal-Oxalsäure oder Normal-Schwefelsäure; in den meisten Fällen werden 20 bis 30 ccm Normal-Säure zur Neutralisation des übergehenden Ammoniaks ausreichend sein, so dass noch Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Von der betreffenden Substanz wägt man hierauf 1 bis 2 g ab, bringt sie in den Destillationskolben *a*, fügt zuerst 100 bis 120 ccm Wasser hinzu, dann etwa 40 ccm Kalilauge, schliesst den Kolben sofort, damit kein Ammoniak in die Luft entweichen kann und beginnt mit der Destillation. Man hält die Flüssigkeit 30 bis

40 Minuten lang im lebhaften Sieden; dann ist man sicher, dass alles Ammoniak in die Vorlage überdestillirt ist und hat man nicht nöthig, die Vorlage zu wechseln und eine weitere Menge Destillat aufzusammeln. — Will man die Destillation unterbrechen, so lüftet man zunächst den Stopfen von *a* und nimmt erst dann die Flamme unter dem Destillationsgefäß weg; andernfalls würde nämlich die Flüssigkeit der Vorlage in den Destillationskolben zurücksteigen. Das Kühlrohr *c*, nicht aber der Aufsatz *b* wird gut ausgespült und im erkalteten Destillate die überschüssige Säure mit Normal-Kalilauge bestimmt. Als Indicatoren kann man bei dieser Titration Lackmустinctur, Rosolsäure- oder Luteollösung verwenden, nicht aber Phenolphthaleïn. — Um sich davon zu überzeugen, dass alles Ammoniak überdestillirt ist, versetzt man einen Theil des filtrirten Destillationsrückstandes von *A* mit NESSLER's-Reagens; es darf sich hierbei kein gelbrother oder rother Niederschlag bilden, andernfalls ist nicht alles Ammoniak überdestillirt und somit eine neue Bestimmung nötig.

**Berechnung.** Man subtrahirt die beim Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge von den angewandten Cubikcentimetern Normalsäure und multiplicirt den Rest mit dem Milligrammäquivalent des Ammoniak = [0,017] oder des Ammoniums = [0,018], um zu erfahren, wie viel Gramm  $NH_3$  bzw.  $NH_4$  in der abgewogenen Menge Substanz enthalten sind.

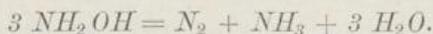
Diese Methode der Bestimmung des Ammoniaks in Salzen giebt recht befriedigende Resultate, wenn man in der angegebenen Weise arbeitet und die verwendeten Normallösungen mit der grössten Genauigkeit herstellt. Es empfiehlt sich die Normallösungen vor dem Versuch auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Man untersucht mit einer genau abgewogenen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure [0,5 bis 1,5 g], ob die Kalilauge noch normal ist, resp. bestimmt man den Wirkungswerth derselben und mit dieser Kalilauge von genau bekanntem Gehalt vergleicht man alsdann die Normalsäure, welche man für den Versuch verwendet.

Es ist nicht nöthig, dass das Ammoniak im Kolben mit angesetztem LIEBIG'schen Kühler abdestillirt wird, denn ein Verlust an Ammoniak tritt niemals ein, wenn die Vorlage eine genügende Menge Schwefel- oder Oxalsäure enthält und das Zuleitungsrohr stets in die Säure eintaucht; das Ammoniak wird sofort von der Säure gebunden.

## Die Bestimmung der Salpetersäure in Salzen nach Ulsch.

Beispiel:  $NO_3K + SO_4K_2$ .

Salpetersäure wird durch nascirenden Wasserstoff sowohl in saurer als alkalischer Lösung zu Ammoniak reducirt; man kann dann aus der Menge des gebildeten Ammoniaks die Menge an vorhandener Salpetersäure berechnen. Bei der Reduction in alkalischer Lösung durch Eisenfeile und Zinkstaub entstehen immer geringe Mengen von Hydroxylamin ( $NH_2OH$ ), welches bei längerer Destillation in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zerfällt:



Aus diesem Grunde fällt das Resultat zu niedrig aus. Nach ULSCH wird die Salpetersäure ohne Bildung von Zwischenproducten quantitativ zu Ammoniak reducirt, wenn man die Reduction bei Siedetemperatur in schwefelsaurer Lösung mit reducirtem Eisen (Ferrum hydrogenio reductum) ausführt.

Ausführung. Man löst in einem Rundkolben von etwa 500 ccm Inhalt 0,1 bis 0,2 g Substanz in 10 bis 15 ccm Wasser auf, fügt 5 bis 8 g reducirtes Eisen und 10 ccm Schwefelsäure von specifischem Gewicht 1,35 (= Säure von 45 Proc.  $SO_4H_2$ ) hinzu. In die Oeffnung des Kolbens hängt man ein unten zugeschmolzenes Glastrichterchen, welches zum Theil mit Wasser angefüllt wird; man erhitzt nun den Kolben zunächst mit kleiner Flamme, so dass die Flüssigkeit innerhalb 5 Minuten zum schwachen Sieden kommt und hält die mässig schäumende Flüssigkeit noch weitere 5 Minuten auf Siedetemperatur. Hierauf verdünnt man mit 100 ccm Wasser, macht die saure Flüssigkeit mit etwa 40 ccm Natronlauge alkalisch und verschliesst den Kolben sofort mit dem Stopfen, der den Aufsatz trägt, welcher mit dem Kühlrohr und der Vorlage des Ammoniak-Destillationsapparates in Verbindung steht. Schon vorher hat man die Vorlage mit 30 bis 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure (oder -Oxalsäure) beschickt. Bei lebhaftem Kochen der Flüssigkeit ist die Destillation in 30 bis 40 Minuten beendigt. Nach völligem Erkalten wird die überschüssige Säure in der Vorlage mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zurücktitirt.

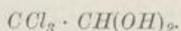
Berechnung. Man subtrahirt die beim Zurücktitiren verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normallauge von der abgemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure und multiplicirt den Rest mit 0,0062, um



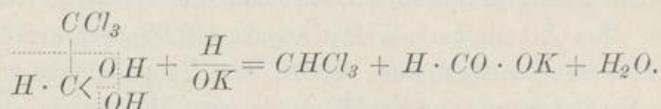
kann auch umgekehrt den Weinstein in überschüssiger Normal-Kalilauge lösen und den Ueberschuss derselben mit Normalsäure zurücktitriren.

Berechnung. Anzahl Cubikcentimeter Normallauge minus Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure ergibt die Cubikcentimeter Normallauge, welche vom Weinstein zur Bildung des neutralen weinsauren Kaliums verbraucht worden sind; das Aequivalentgewicht des Weinstein =  $C_4H_5O_6K = 188$ ; 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht somit 0,188 g Weinstein.

#### Die Bestimmung des Chloralhydrates.



Chloralhydrat wird durch Kalilauge in Chloroform und ameisensaures Kalium, ein neutral reagirendes Salz zerlegt.



Man bringt 2 bis 3 g Chloralhydrat in eine abgemessene, auf jeden Fall überschüssige Menge Normal-Kalilauge, die sich in einer geräumigen Kochflasche befindet und schüttelt tüchtig durch, so dass die Zersetzung des Chloralhydrates eine vollständige ist; die überschüssige Normallauge wird dann mit Normal-Schwefelsäure zurücktitriert. Am besten führt man diesen Versuch in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Flasche aus.

Berechnung. Nach obiger Gleichung entspricht 1 Molekül Aetzkali 1 Molekül Chloralhydrat, dessen Aequivalentgewicht somit  $C_2H_3Cl_3O_2 = 165,5$  ist; 1 ccm Normalkali zeigt somit 0,1655 g Chloralhydrat an.

#### Die Bestimmung der Acidität des Weins.

Bei der Bestimmung der Acidität von Wein wie auch vom Bier hat man zwischen der „Gesamtsäure“, „flüchtigen Säure“ und der „nicht flüchtigen Säure“ zu unterscheiden. Die sauer reagirenden Bestandtheile des Weins sind Weinstein, Weinsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure; der Einfachheit halber berechnet man die Gesamtsäure auf Weinsäure und die „flüchtige Säure“, die im Wesentlichen aus Essigsäure besteht, auf diese.

I. Zur Bestimmung der freien Säuren, d. h. der Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandtheile des Weins werden nach BARTH 20 ccm Wein mit etwas Lackmustinctur versetzt — bei Rothweinen ist dieser Zusatz nicht nöthig, der übrigens nur den Zweck hat, das Nahen des Neutralisationspunktes anzuzeigen —, dann wird so lange  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zufließen gelassen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem empfindlichen rothen Lackmuspapier eine bleibende blaue Zone hervorruft. Da das Äquivalentgewicht der Weinsäure  $\frac{C_4H_6O_6}{2} = 75$  ist, so sättigt 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallauge 0,0075 g Weinsäure.

II. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure werden 50 ccm Wein im Wasserdampfströme so lange destillirt, bis etwa 200 ccm Destillat aufgesammelt sind; dann kann man die Destillation als beendet ansehen. Im Destillate wird die Säure unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indicator mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bestimmt und als Essigsäure berechnet.  $C_2H_4O_2 = 60$ .

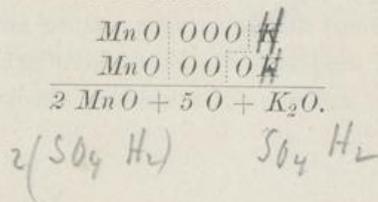
III. Die Menge der „nicht flüchtigen Säuren“ findet man, indem man diejenige Menge Weinsäure, welche der nach II gefundenen Essigsäure äquivalent ist, von der als Weinsäure berechneten „Gesamtsäure“ (von I) abzieht. 0,006 g Essigsäure sind 0,0075 g Weinsäure äquivalent.

## II.

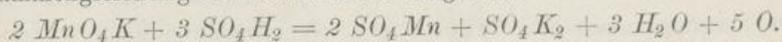
## Die maassanalytischen Bestimmungen mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure.

## Oxydimetrie.

Kaliumpermanganat  $MnO_4K$  ist bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ein kräftig wirkendes Oxydationsmittel; das Oxydationsverhalten desselben ist hierbei ein ganz constantes; aus zwei Molekülen Kaliumpermanganat werden in schwefelsaurer Lösung fünf Atome Sauerstoff verfügbar, welche zur Oxydation oxydabler Substanzen dienen können:



Dies ist gewissermaassen die Grundgleichung, nach welcher sich alle Oxydationen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung vollziehen; Manganoxydul  $MnO$  und Kaliumoxyd  $K_2O$  werden natürlich nicht als solche frei, sondern durch die vorhandene Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Die Summengleichung ist demnach die folgende:



Verläuft hierbei die Oxydation quantitativ, wie z. B. diejenige des Eisenoxydulsalzes zu Eisenoxydsalz, so lässt sich demnach aus der verbrauchten Menge Kaliumpermanganatlösung die Menge der betreffenden Substanz berechnen. Da die Kaliumpermanganatlösung in Folge theilweiser Zersetzung ihren Titer verhältnissmässig rasch ändert, stellt man keine Normal- oder  $1/10$ -Normallösungen her, sondern arbeitet mit empirisch eingestellten Lösungen, deren Titer von Zeit zu Zeit neu zu bestimmen ist. Für die meisten Bestimmungen genügt eine Lösung, die annähernd  $1/10$  normal ist. Um 1 Liter Kaliumpermanganatlösung herzustellen, löst man 3,0 bis 3,5 g krystallisirtes  $MnO_4K$  in etwa  $1/4$  Liter kochend heissem Wasser auf, verdünnt dann mit Wasser auf 1 Liter und lässt einige Stunden absitzen; hierbei bildet sich manchmal ein geringer Bodensatz von ungelöstem Kaliumpermanganat und Braunstein, von welchem man die klare Lösung in eine mit Glasstopfen versehene Flasche abgiesst. Für die Permanganatlösung kann man nur Glashahnbüretten verwenden, da durch den Kautschuk der Quetschhahnbüretten, wie durch fast alle organischen Stoffe Kaliumpermanganat reducirt werden würde. Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung kann mit Ferroammoniumsulfat, dem sog. MOHR'schen Salz  $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.]$ , mit reiner krystallisirter Oxalsäure  $[C_2O_4H_2 + 2 H_2O]$  oder mit reinem Eisendraht ausgeführt werden.

a) Die Einstellung mit MOHR'schem Salz. Man löst 1 bis 1,5 g Substanz in kaltem Wasser unter Zusatz von 20 bis 30 ccm verdünnter (10<sup>o</sup>/oiger) Schwefelsäure auf und lässt zu dieser Lösung aus einer Glashahnbürette so lange Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis sich die Flüssigkeit gerade bleibend roth färbt! Bei dieser Titration muss viel verdünnte Schwefelsäure vorhanden sein, weil sonst die Uebermangansäure nur zu Mangansuperoxyd reducirt wird und sich die Flüssigkeit bräunlich trübt und selbst einen braun gefärbten Niederschlag abscheidet. Da man bei

der ersten Titration leicht zuviel Permanganatlösung zu der Eisensalzlösung zufließen lässt, so wiederholt man den Versuch mindestens noch einmal mit einer neuen Portion MOHR'schem Salz.

Berechnung. Ferroammoniumsulfat hat das Molekulargewicht 392, das Atomgewicht des Eisens ist 56; das erstere ist demnach siebenmal so gross, als das letztere. Um also den Eisengehalt des abgewogenen Ferroammoniumsulfates zu erfahren, hat man das Gewicht desselben durch 7 zu dividiren. Man berechnet dann entweder, wieviel Eisen von 1 ccm der Permanganatlösung oxydirt wird, oder wieviel Cubikcentimeter dieser Lösung zur Oxydation von 0,1 g Eisen nothwendig sind.

Beispiel. 1,035 g MOHR'sches Salz verbrauchen bis zur Endreaction 24,8 ccm Kaliumpermanganatlösung; das abgewogene MOHR'sche Salz enthält  $1,035 : 7 = 0,14785$  g Eisen; nach der Proportion

$$0,14785 : 24,8 = 0,1 : x$$

$$x = 16,7$$

werden somit 0,1 g Eisen von 16,7 ccm Kaliumpermanganatlösung oxydirt; oder nach

$$24,8 : 0,14785 = 1 : x$$

$$x = 0,00596$$

oxydirt 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung 0,00596 g Eisen.

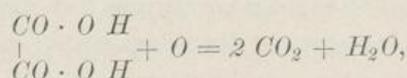
Da das Ferroammoniumsulfat leicht in reinem Zustande erhältlich ist, die Titration desselben sehr genaue Resultate giebt und zudem nur wenige Minuten beansprucht, so eignet sich diese Substanz vorzüglich zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung. Nur muss darauf geachtet werden, dass das Salz kalt aufgelöst und auch die Titration in der Kälte und bei Gegenwart von viel verd. Schwefelsäure ausgeführt wird.

b) Die Einstellung mit Oxalsäure. Man löst 0,2 bis 0,3 g genau abgewogene reine krystallisirte Oxalsäure in einigen Cubikcentimetern Wasser auf oder misst 5 ccm Normal-Oxalsäure mit einer Bürette genau ab, fügt 10 bis 15 ccm verdünnte Schwefelsäure dazu, erhitzt fast zum Sieden (auf etwa 70 bis 80°) und lässt zu der heissen Flüssigkeit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen. Entsteht während der Titration eine braune Trübung ( $MnO_2$ ), so fehlt es an verdünnter Schwefelsäure; erfolgt die Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung nur träge, so muss die Flüssigkeit stärker erhitzt werden.

~~27,8~~  
36,3  
 (24,8)

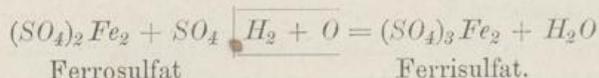
35,8  
 (33,4)

Berechnung. Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, werden aus 2 Mol. Kaliumpermanganat 5 Atome Sauerstoff verfügbar; da 1 Mol. Oxalsäure 1 Atom Sauerstoff zur Oxydation nöthig hat,



so können die 5 Atome  $O$ , welche von 2 Mol.  $MnO_4K$  geliefert werden, 5 Mol. Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiren.

Bei der Oxydation des Eisenoxydul- zu Eisenoxydsalz in schwefelsaurer Lösung kommt 1 Atom  $O$  auf 2 Mol. Ferrosalz,



2 Mol.  $MnO_4K$  können demnach 10 Mol. Eisenoxydulsalz, bezw. 10 Atome Eisen oxydiren; diese verbrauchen demnach soviel  $MnO_4K$  als 5 Mol. Oxalsäure; oder 56 Teile Eisen (= 1 Atom) entsprechen 63 Theilen Oxalsäure (=  $\frac{1}{2}$  Mol.). Nach

$$\begin{aligned} 56 : 63 &= 0,1 : x \\ x &= 0,1125 \end{aligned}$$

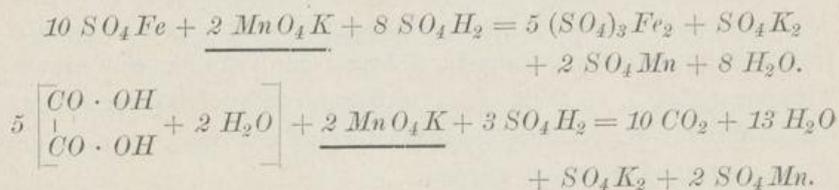
haben 0,1125 g Oxalsäure soviel Kaliumpermanganat zur Oxydation nöthig, als 0,1 g Eisen; hiernach lässt sich die auf Oxalsäure eingestellte Permanganatlösung auf Eisen umrechnen.

Beispiel. 5 ccm Normal-Oxalsäure haben 46,7 ccm  $MnO_4K$ -Lösung zur Oxydation verbraucht; diese 5 ccm enthalten  $5 \times 0,063 = 0,315$  g Oxalsäure; nach der Proportion

$$\begin{aligned} 0,315 : 46,7 &= 0,1125 : x \\ x &= 16,7 \end{aligned}$$

werden von 0,1125 g reiner Oxalsäure 16,7 ccm  $MnO_4K$ -Lösung verbraucht, somit auch von 0,1 g Eisen.

Die Summengleichungen für die chemischen Prozesse, die sich bei der Oxydation des Eisenoxydulsalzes, sowie der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat abspielen, sind demnach die folgenden:



c) Die Einstellung mit metallischem Eisen. Man löst etwa 0,1 g reinen, oxydfreien Eisendraht, sog. Blumen- oder Clavierdraht, in einem „Ventilkölbchen“ von 100 bis 150 ccm Inhalt unter gelindem Erwärmen in circa 20 ccm verdünnter Schwefelsäure auf; das Kölbchen ist mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die Oeffnung desselben ist ein 5 cm langes Glasröhrchen geschoben, über dessen oberes Ende ein enger, nicht zu dünner Kautschukschlauch gezogen ist; in letzterem bringt man mit einem scharfen Messer einen etwa 5 cm langen Längsschnitt an; das andere Schlauchende ist mit einem Glasstab geschlossen. Wenn sich alles Eisen gelöst hat, so schiebt man das Glasröhrchen bis über den Schlitz in den Kautschukschlauch und lässt so erkalten, ohne dass Luft zutreten kann. Die erkaltete Lösung des Ferrosulfates wird dann in der angegebenen Weise titirt.

Die Genauigkeit dieser ziemlich zeitraubenden Einstellung der Permanganatlösung ist von der Reinheit des Eisendrahts abhängig; welcher durchschnittlich 99,5 bis 99,7 Procent Eisen enthält.

#### Die Bestimmung des Eisens in Eisenoxydulsalzen.

Beispiele:  $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$

$[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO)_2Cu(NH_4)_2 + 6 aq.]$ ,

ebenso Mischungen mit Magnesium-, Zink-, Mangan-Ammoniumdoppelsalz.

Man löst 0,5 bis 1 g Substanz unter Zusatz von viel verdünnter Schwefelsäure in kaltem Wasser auf und lässt eingestellte Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen.

Eisenpulver, Ferrum pulveratum, ebenso in Wasser unlösliche Eisenoxydulverbindungen löst man im Ventilkölbchen unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure auf; von Ferrum pulveratum werden nicht mehr als 0,1 g gelöst.

#### Die Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen.

Beispiel:  $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.] + [(SO_4)_2AlK + 12 aq.]$ .

Eisenoxydsalze müssen für die oxydimetrische Bestimmung zuerst mit nascirendem Wasserstoff zu Eisenoxydulsalzen reducirt werden. Man löst ungefähr 1 g Substanz im Ventilkölbchen in Wasser auf, setzt verdünnte Schwefelsäure sowie 2 oder 3 Stückchen granulirtes Zink hinzu und erwärmt gelinde

auf dem Wasserbad, wobei unter Entwicklung von Wasserstoff Reduction erfolgt; ist die Flüssigkeit entfärbt, so lässt man im Kölbchen erkalten und prüft einen Tropfen derselben auf einem Uhrsälchen mit Rhodankalium auf Eisenoxydsalz. Hierbei darf höchstens eine ganz schwache Röthung eintreten. — Nach vollständiger Reduction giesst man die Flüssigkeit vom Zink klar ab, spült mit kaltem Wasser nach und titirt das Eisenoxydsalz sofort mit Kaliumpermanganatlösung.

Will man das durch die Titration gefundene Eisen auf Eisenoxyd umrechnen, so ist es mit

$$\frac{Fe_2O_3}{2 Fe} = \frac{160}{112} = \frac{10}{7}$$

zu multipliciren.

Die Bestimmung von Eisenoxydul und Eisenoxyd in Salzen neben einander.

Beispiele:  $[(SO_4)_2Fe''(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Fe''(NH_4) + 12 aq.]$   
Magneisenstein  $Fe_3O_4$ .

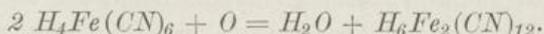
Man bestimmt zunächst in der Lösung der Substanz den Eisenoxydulgehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat, dann in derselben Portion nach vorausgegangener Reduction den Gesamteisengehalt. Die mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure bewirkte kalt bereitete Lösung von etwa 1 g der Mischung wird mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung titirt; hierdurch findet man das „Oxyd-eisen“; dann reducirt man die durch das überschüssige Permanganat roth gefärbte Lösung mit Zink (s. oben) und titirt wiederum mit Permanganat. Hierdurch wird die Gesamtmenge an Eisen gefunden. Zieht man hiervon den erst erhaltenen Eisenwerth ab, so erfährt man das vorhandene „Oxydeisen“. — Magneisenstein löst man im Ventilkölbchen in nicht zu verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf.

Berechnung. Will man das gefundene Oxyd-eisen auf Eisenoxydul umrechnen, so hat man den gefundenen Werth mit  $\frac{FeO}{Fe} = \frac{72}{56} = 1,3$  zu multipliciren; das gefundene Oxydeisen hat man mit  $\frac{Fe_2O_3}{2 Fe} = \frac{10}{7}$  zu multipliciren, um den Gehalt an Eisenoxyd zu erfahren.

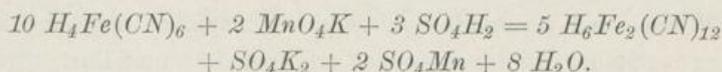
## Die Bestimmung von Ferrocyanwasserstoff.

Beispiel:  $[K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O]$ .

Wie man in Eisenoxydulsalzen das Eisen mit Kaliumpermanganat bestimmen kann, so auch in den Ferrocyaniden den Ferrocyanwasserstoff. 2 Mol. Ferrocyanwasserstoff werden hierbei durch 1 Atom Sauerstoff zu Ferricyanwasserstoff oxydirt:

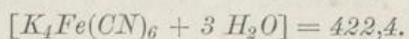


Der betreffende Oxydationsvorgang lässt sich somit durch folgende Summengleichung ausdrücken:



Ausführung. Man löst etwa 0,5 g Substanz in etwa 300 ccm Wasser auf und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu; hierbei erhält man event. nach stärkerer Verdünnung mit Wasser eine fast farblose Lösung; lässt man zu derselben Permanganatlösung zufließen, so färbt sie sich durch gebildetes Ferricyankalium zunächst grünlich-gelb; ist die Oxydation beendet und Permanganat im geringen Ueberschuss vorhanden, so tritt ein Stich in's Röthliche auf. Die Endreaktion ist gut zu erkennen, wenn man die Lösung richtig verdünnt und das Becherglas, in dem man die Titration ausführt, auf ein Stück weisses Papier stellt.

Berechnung. Nach obiger Gleichung verbrauchen 10 Mol. Ferrocyankalium soviel Permanganat, als 10 Atome Eisen; 1 Atom Eisen = 56 entspricht somit 1 Mol.  $K_4Fe(CN)_6 = 368,4$  oder



Die Menge Permanganat, welche 0,1 g Fe oxydirt, zeigt nach der folgenden Proportion

$$56 : 368,4 (422,4) = 0,1 : x \\ x = 0,658 (0,7543)$$

0,658 g  $K_4Fe(CN)_6$ , resp. 0,7543 g  $[K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O]$  an.

## Die oxydimetrische Bestimmung des Calciums.

Beispiel:  $CO_2 Ca + NaCl$ .

Man fällt das Calcium als oxalsaures Salz aus und bestimmt die Oxalsäure im Niederschlag durch Titration mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure.

Man löst etwa 0,5 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, erhitzt zur Verjagung der Kohlensäure und fällt die heisse Lösung mit einer ammoniakalisch gemachten ebenfalls heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium im geringen Ueberschuss aus; die Flüssigkeit muss überschüssiges Ammoniak enthalten. Man lässt dieselbe in der Wärme einige Zeit absitzen, filtrirt durch ein Doppelfilter ab und wäscht den Niederschlag von Calciumoxalat so lange aus, bis das Waschwasser mit Chlorcalcium keine Trübung mehr giebt. Den noch feuchten Niederschlag spritzt man hierauf vollständig in das Becherglas, welches man zur Fällung benützt hat, setzt noch Wasser und verdünnte Schwefelsäure hinzu, so dass eine klare Lösung entsteht, erhitzt dieselbe auf etwa 80° und lässt titrierte Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen.

Berechnung. 1 Mol. Oxalsäure [= 126] bindet 1 Atom Calcium [= 40]; diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche 0,1125 g Oxalsäure, entsprechend 0,1 g Eisen, oxydiren kann, zeigt nach der folgenden Proportion

$$126 : 40 = 0,1125 : x$$

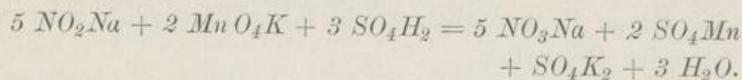
$$x = 0,03571$$

0,03571 g Calcium an.

#### Die Bestimmung der salpetrigen Säure in Salzen.

Beispiel:  $\text{NO}_2\text{Na}$ .

Salpetrigsaures Salz wird durch Kaliumpermanganat zu salpetersaurem Salz oxydirt; da 1 Mol. salpetrigsaures Salz 1 Atom Sauerstoff nöthig hat, so oxydiren demnach 2 Mol. Kaliumpermanganat, welche in schwefelsaurer Lösung 5 Atome Sauerstoff disponibel machen, 5 Mol. Nitrit.



Ausführung. Man löst 0,1 bis 0,2 g Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum [100 ccm] und bringt dieselbe in eine Bürette. Andererseits misst man in ein Becherglas eine bestimmte, am besten die 0,1 g Eisen entsprechende Menge Permanganatlösung ab, versetzt mit ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure und erwärmt auf etwa 40°. Hierzu lässt man die Nitritlösung aus der Bürette bis zur vollständigen Entfärbung der Permanganatlösung zufließen. Das Herannahen des Endes von der Reaction ist am Hellerwerden der Flüssigkeit gut zu erkennen.

Zweckmässig wiederholt man den Versuch noch 1 bis 2 Mal. Dieses Verfahren giebt nur dann ein richtiges Resultat, wenn die Nitritlösung stark verdünnt ist, etwa 1 : 1000. Wenn man in der angegebenen Weise arbeitet, ist ein Entweichen von salpetriger Säure, resp. ihrer Zersetzungsprodukte  $NO_2$  und  $NO$  ausgeschlossen. Dies kann nur dann eintreten, wenn man umgekehrt die Permanganatlösung zu der stark angesäuerten Nitritlösung fließen lässt.

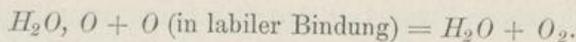
Berechnung. Nach der obigen Gleichung verbrauchen 10 Atome Eisen so viel Kaliumpermanganat als 5 Mol. Natriumnitrit, oder  $56 Fe$  (= 1 Atom) entsprechen  $\frac{NO_2Na}{2} = 34,5$ , bezw.  $\frac{NO_2H}{2} = 23,5$ .

$$\begin{aligned} \text{Nach} \quad 56 : 34,5 &= 0,1 : x \\ &x = 0,0616 \text{ und} \\ 56 : 23,5 &= 0,1 : x \\ &x = 0,042 \end{aligned}$$

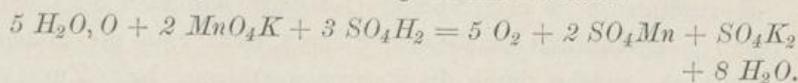
zeigt diejenige Menge Permanganatlösung, welche 0,1 g Eisen oxydiren kann, 0,0616 g  $NO_2Na$ , bezw. 0,042 g  $NO_2H$  an.

#### Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd  $H_2O_2$  reagirt mit 1 Atom labil gebundenem Sauerstoff in der Weise, dass Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff entsteht:



Es können demnach 5 Mol. Wasserstoffsuperoxyd durch 2 Mol. Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt werden:



Ausführung. Man misst 5 bis 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd ab, verdünnt dieselben stark mit kaltem Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt Permanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung zufließen.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung verbrauchen 10 Atome Eisen die gleiche Menge Kaliumpermanganat wie 5 Mol.  $H_2O_2$ , oder 1 Atom Eisen = 56 entspricht  $\frac{H_2O_2}{2} = 17$  Wasser-

stoffsuperoxyd: diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche 0,1 g Eisen oxydiren kann, zersetzt somit nach

$$56 : 17 = 0,1 : x$$

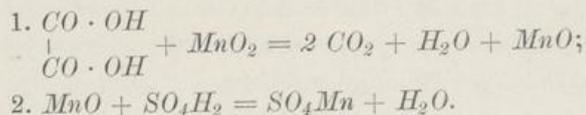
$$x = 0,03035$$

0,03035 g  $H_2O_2$ .

Dieses Verhältniss wird bei der Berechnung des Wasserstoff-superoxydes zu Grunde gelegt.

Die oxydimetrische Bestimmung des Mangansuperoxydes  
im Braunstein.

Oxalsäure wird von Mangansuperoxyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und beim Erwärmen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt



Verwendet man hierbei überschüssige Oxalsäure, so lässt sich dieser Ueberschuss mit Permanganat zurücktitriren.

Ausführung. Man erhitzt 0,2 bis 0,3 g höchst fein gepulverten Braunstein mit 5 ccm Normal-Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure so lange, bis alles braune Pulver gelöst ist und nur ein weisses sandiges Sediment zurückbleibt. Dieses besteht meist aus Quarzsand, der fast immer ein Bestandtheil des Braunsteins ist. Zu der noch heissen Flüssigkeit lässt man Permanganatlösung bis zur schwachen Röthung zufließen. An Statt der Normal-Oxalsäure kann man auch eine aliquote Menge (0,2 bis 0,4 g) reine krystallisierte Oxalsäure genau abwägen, diese auflösen und für den Versuch verwenden.

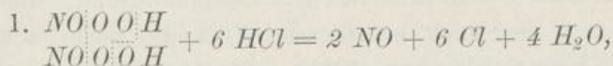
Berechnung. 5 ccm Normal-Oxalsäure enthalten  $5 \times 0,063 = 0,315$  g krystallisierte Oxalsäure; hiervon zieht man die Menge Oxalsäure ab, welche durch die Permanganatlösung beim Zurücktitriren oxydirt worden ist; die erhaltene Differenz ist die vom Braunstein verbrauchte Oxalsäuremenge. Nach obiger Gleichung entspricht 1 Mol. Oxalsäure = 126 einem Mol.  $MnO_2 = 87$ .

Man kann auch den „verwendbaren“ Sauerstoff des Mangansuperoxydes berechnen; 1 Aeq. Oxalsäure = 63 entspricht nach der obigen Gleichung  $\frac{O}{2} = 8$ ; 1 ccm Normaloxalsäure zeigt 0,0008 g Sauerstoff an.

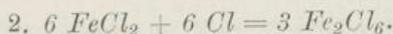
## Die Bestimmung der Salpetersäure in Salzen nach Pelouze.

Beispiel:  $NO_3K + SO_4K_2$ .

Eisenoxydulsalze und salpetersaure Salze wirken bei Gegenwart von Salzsäure im Sinne der folgenden Gleichungen aufeinander ein; die Salpetersäure oxydirt die Salzsäure zu Wasser und Chlor



welch' letzteres das Eisenchlorür in Chlorid  $Fe_2Cl_6$  überführt.

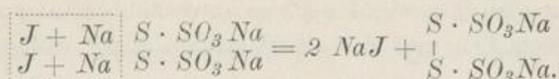


Verwendet man hierbei überschüssiges Eisenoxydulsalz, so kann dieser Ueberschuss mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden. Auf diesem Prinzip beruht die Bestimmung der Salpetersäure nach PELOUZE.

Ausführung. Man leitet durch ein mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehenes Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt einige Minuten lang Kohlensäure, bringt dann ungefähr 1,5 g reinen oxydfreien Blumendraht hinein und 30 bis 40 ccm reine conc. Salzsäure; hierauf verschliesst man den Kolben sofort und erwärmt unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure, welche vorher eine Waschflasche passiert hat, auf dem Wasserbad so lange, bis alles Eisen gelöst ist; nun lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, lockert den Stopfen, wirft die abgewogene Substanz [0,2 bis 0,3 g] rasch in den Kolben und verschliesst ihn sofort wieder. Jetzt erhitzt man unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure zunächst etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade, dann ungefähr dieselbe Zeit auf der Asbestplatte, d. h. so lange, bis die ursprünglich dunkle Flüssigkeit die gelbbraune Farbe einer Eisenchloridlösung angenommen hat und lässt im Kohlensäurestrom vollständig erkalten. Diese Lösung bringt man ohne Verlust in einen Maasscylinder, in welchen man zur Verdrängung der Luft einige Minuten Kohlensäure eingeleitet hat, und verdünnt mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser auf 200 ccm. In 50 ccm dieser Lösung bestimmt man sofort das überschüssige Eisenoxydulsalz, indem man mit viel ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser stark verdünnt, verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und mit Permanganat bis zur schwachen Rothfärbung titirt. Die Titration wiederholt man noch



Jod tritt ferner mit Natriumthiosulfat nach der folgenden Gleichung leicht in Reaction.



Da nun Jod aus Jodkalium durch viele Substanzen, wie durch Chlor, Brom, Ferrisalze etc. freigemacht wird, so lassen sich auch diese Stoffe indirect durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit einer Natriumthiosulfat- oder Arsenigsäurelösung von bekanntem Gehalt bestimmen. Hierauf beruhen die jodometrischen Bestimmungen von Chlor, Bromwasser, Chlorkalk, Mangansuperoxyd im Braunstein, von chromsauren Salzen und Eisenoxysalzen. Als Indicator dient bei diesen Titrationen Stärkelösung, welche durch eine Spur freies Jod intensiv blau gefärbt wird; da das Färbevermögen des Jods ein sehr grosses ist, so ist der Zusatz der Stärkelösung nicht immer nöthig. 1 Liter Wasser wird z. B. durch 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung noch deutlich gelb gefärbt.

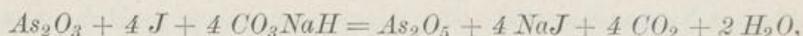
Die Herstellung von  $\frac{1}{10}$ -Jod-,  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat- und  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

a)  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, entspricht 1 Atom Jod 1 Mol. Natriumthiosulfat ( $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ ). Da das Natriumthiosulfat in Folge seines grossen Krystallisationsvermögens leicht in chemisch reinem Zustande erhältlich ist, so benützt man für gewöhnlich dieses Salz, um die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung einzustellen. Das Aequivalentgewicht des Natriumthiosulfats ist gleich dem Molekulargewicht = 248. Zur Herstellung von 1 Liter  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung zerreibt man das krystallisirte Salz zu einem groben Pulver, presst dieses zur Entfernung von etwa anhaftendem Mutterlaugenwasser zwischen einer Schicht Filtrirpapier gut aus und wägt von demselben auf einer empfindlichen Apothekerwaage 24,8 g ab, welche auf 1 Liter gelöst werden. Diese  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung wird in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche aufbewahrt.

b)  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Andererseits löst man 12,7 g durch Sublimation gereinigtes Jod in einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm Wasser auf und verdünnt dann auf etwa 950 ccm. Zu 20 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung, die man mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt hat, lässt man bis zur bleibenden Blaufärbung von der Jod-

lösung aus einer Glashahnbürette zufließen. Diesen Versuch wiederholt man so oft, bis genau übereinstimmende Resultate erhalten werden. Die Jodlösung ist dann event. noch so zu verdünnen, dass sich gleiche Volumina derselben und der  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung vollkommen entsprechen.

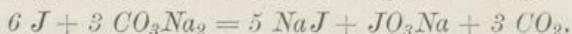
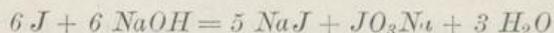
c)  $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung. Jod oxydirt, auch noch in starker Verdünnung und bei Gegenwart von viel überschüssigem Natriumbicarbonat, arsenige Säure zu Arsensäure



welche natürlich an Natrium gebunden wird.

1 Atom Jod entspricht somit  $\frac{As_2O_3}{4}$ ; 1 Liter  $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung muss demnach  $\frac{As_2O_3}{40} g = 4,95 g As_2O_3$  enthalten. Zur Herstellung von 1 Liter dieser Lösung wägt man zunächst mit einer Handwaage 4,95 g Arsenik ab und controlirt diese Gewichtsmenge genau auf einer analytischen Waage. Man verwendet den reinsten, womöglich frisch sublimirten weissen Arsenik. Die abgewogene Substanz löst man in heisser Natronlauge auf, übersättigt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (Lackmuspapier muss deutlich geröthet werden) und versetzt hierauf mit Natriumbicarbonat, bis bei weiterem Zusatze kein Aufbrausen mehr erfolgt. Diese Lösung verdünnt man bei  $17^\circ$  auf 1 Liter und bewahrt sie in einer Glasstöpfelflasche auf.

Hat man die  $\frac{1}{10}$  Arsenigsäurelösung mit grösster Genauigkeit hergestellt und reinen Arsenik genommen, so kann sie zur Einstellung der  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verwendet werden. — Bei der Titration mit Arsenigsäurelösung hat man stets viel Natriumbicarbonat hinzuzufügen, so dass ein erheblicher Theil ungelöst bleibt, denn sowohl der Jodwasserstoff als auch die Arsensäure, welche ja bei der Titration entstehen, haben zu ihrer Neutralisation Natriumbicarbonat nöthig. In saurer Lösung vollzieht sich nämlich die Reaction sehr träge. Natronlauge oder Natriumcarbonat können aber zur Sättigung der entstandenen Säuren nicht verwendet werden, weil sie selbst unter Bildung von Jodnatrium und jodsaurem Natrium Jod binden; man würde also in diesem Falle zu viel Jod verbrauchen:



Es bleibt somit als Neutralisationsmittel für die Säuren nur das Natriumbicarbonat übrig, welches mit Jod in der Kälte nicht reagiert.

Die Herstellung der Stärkelösung. 1 g Stärke wird zunächst mit wenig kaltem Wasser angerieben, dann wird allmählich mehr Wasser bis zu 100 ccm zugefügt; diese Mischung wird kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, dann abfiltrirt. — Am bequemsten erhält man eine Stärkelösung durch Auflösen von käuflicher „löslicher Stärke“ in der 100fachen Menge kochenden Wassers. — Die Stärkelösung soll völlig klar sein, denn nur eine solche giebt mit Jod eine schöne Blaufärbung; beim Erhitzen wird die blaue Jodstärke entfärbt, daher müssen alle jodometrischen Bestimmungen in der Kälte ausgeführt werden.

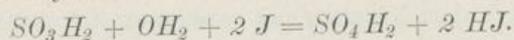
Da Stärkelösung wenig haltbar ist, so stellt man sich bei öfterem Gebrauch derselben zweckmässig eine Jodzinkstärkelösung her, indem man 4 g Stärke, 20 g Chlorzink und 100 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange kocht, bis das Stärkemehl fast völlig gelöst und die Flüssigkeit klar geworden ist. Dann lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, setzt 2 g reines Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtrirt ab. Die Filtration geht meist langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt. Die mit 50 Raumtheilen Wasser verdünnte Jodzinkstärkelösung darf sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist bei vielen jodometrischen Bestimmungen ein Zusatz von Stärke- oder Jodzinkstärkelösung nicht unbedingt erforderlich, da Jod selbst als Indicator dienen kann.

#### Die Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze.

Beispiel: wässrige Lösung von  $SO_2$ ,  
 $SO_2 Na_2 + 7 H_2O$ .

Schweflige Säure wird in wässriger Lösung durch Jod zu Schwefelsäure oxydirt:



Nur in verdünnteren Lösungen erfolgt die Oxydation vollständig. Man giesst die abgemessene, stark verdünnte Lösung der schwefligen Säure in ein ebenfalls gemessenes aber überschüssiges Volumen der

$\frac{1}{10}$ -Jodlösung<sup>1</sup>, fügt Natriumbicarbonat hinzu und titirt den Ueberschuss an Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäure- oder  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurück.

Lösliche schweflige Salze versetzt man in verdünnter Lösung mit Natriumbicarbonat und verfährt dann wie angegeben. Die Titration kann mit oder ohne Stärkelösung ausgeführt werden.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung ist das Aequivalentgewicht der schwefligen Säure  $\frac{SO_2}{2} = 32$ ; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht also 0,0032 g  $SO_2$ .

#### Die Bestimmung der Thioschwefelsäure in Salzen.

Beispiel:  $SrS_2O_3 + 5 H_2O^2$ .

Man titirt die Lösung von 0,2 bis 0,3 g Substanz in der oben angegebenen Weise mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

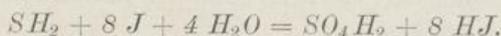
Berechnung. Nach der S. 153 aufgestellten Gleichung ist 1 Atom Jod 1 Mol. Thioschwefelsäure [ $S_2O_3 = 112$ ] äquivalent; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,0112 g  $S_2O_3$  an.

#### Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Beispiel: Schwefelwasserstoffwasser.

Jod wirkt auf Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung wie folgt ein  $SH_2 + 2 J = S + 2 HJ$ .

In conc. Lösung wird mehr Jod verbraucht, indem der Schwefel z. Th. zu Schwefelsäure oxydirt wird



Gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser muss also vor der Titration mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser verdünnt werden.

Berechnung. Nach der ersten Gleichung entspricht 1 Atom Jod  $\frac{SH_2}{2} = 17$ ; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,0017 g  $SH_2$  an.

#### Die Bestimmung von arseniger Säure.

Beispiele:  $As_2O_3 + NaCl$ ;  $As_2O_3 + SO_4K_2$ .

Die Lösung von 0,2 bis 0,3 g Substanz in wenig heisser Natronlauge wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert,

<sup>1</sup> Für die  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung nimmt man stets Glashahnbüretten.

<sup>2</sup> Strontiumthiosulfat ist ein in klaren, durchsichtigen Krystallen erhältlichliches Salz, das vollkommen luftbeständig ist und daher vortheilhaft zum Einstellen der  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verwendet werden kann.

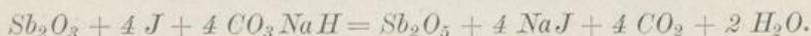
dann mit Wasser verdünnt und mit soviel Natriumbicarbonat versetzt, dass ein Theil ungelöst bleibt. Zu dieser Lösung lässt man  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur Endreaction zufließen. Es empfiehlt sich meist den Versuch zu wiederholen. Man arbeitet zweckmässig in der Weise, dass man die Lösung von etwa 1 g Substanz in Natronlauge mit *HCl* ansäuert, auf ein bestimmtes Volum (circa 100 ccm) verdünnt und in eine Bürette bringt. Mit dieser Lösung können dann mehrere Titrationsen mit je 10 oder 20 ccm ausgeführt werden.

Berechnung. Nach der obigen Gleichung entspricht 1 Atom Jod  $\frac{As}{4} = 3,75$  Arsen; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt also 0,00375 g *As* oder 0,00495 g *As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* an.

#### Die Bestimmung des Antimons in Brechweinstein.

Beispiel: Brechweinstein + *SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>*.

Antimontrioxyd wird durch Jod bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu Antimonsäure oxydirt:

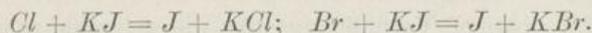


Zur Bestimmung des Antimons, resp. Antimonoxydes, im Brechweinstein löst man 0,3 bis 0,5 g Substanz in Wasser auf, fügt zur Bildung von weinsaurem Antimonoxyd wenig Weinsäurelösung hinzu, dann Natriumbicarbonat in bedeutendem Ueberschuss und titrirt mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung als Indicator oder auch ohne dieselbe.

Berechnung. Nach der Gleichung entspricht 1 Atom Jod  $\frac{Sb_2O_3}{4} = 7,2$  oder  $\frac{Sb}{2} = 60$ ; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,006 g *Sb*, resp. 0,0072 g *Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* an.

#### Die Bestimmung von Chlor und Brom.

Chlor und Brom machen aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod frei, welche durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat- oder Arsenigsäurelösung bestimmt werden kann:



Beispiele: Chlor- und Bromwasser.

1. Man lässt 20 bis 30 ccm Chlorwasser, bzw. 5 bis 10 ccm Bromwasser, in eine Lösung von überschüssigem Jodkalium einfließen, fügt Stärkelösung zu und titrirt das Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat.

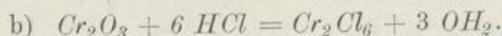
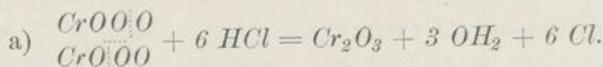
2. Die Bestimmung mit  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung. Man lässt 10 bis 20 ccm Chlorwasser (resp. 5 bis 10 ccm Bromwasser) in eine abgemessene und überschüssige Menge  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung fließen und titirt den Ueberschuss an arseniger Säure mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat und Stärkelösung zurück.

Berechnung. Man subtrahirt von der angewandten Arsenigsäurelösung die verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und multiplicirt die Differenz mit 0,003545 bei Chlor-, bezw. mit 0,008 bei Brombestimmungen.

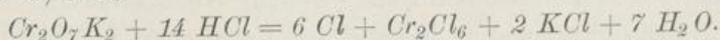
Die Bestimmung von Chrom in der Chromsäure und den chromsauren Salzen.

Beispiele:  $Cr_2O_7K_2 + SO_4K_2$   
 $Cr_2O_7K_2 + NaCl$ .

Chromsäure ( $CrO_3$ ) macht aus Salzsäure Chlor frei.



Chromsaure und pyrochromsaure Salze verhalten sich gerade so, z. B.



Setzt man bei diesem Versuch Jodkalium hinzu, so macht das Chlor die äquivalente Menge Jod frei, welche mit  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung bestimmt werden kann.

Ausführung. Man löst 0,5 bis 1 g Substanz in Wasser auf, verdünnt in einem Maasskölbchen auf 100 ccm und bringt diese Lösung in eine Bürette. Für jeden Versuch misst man 20 ccm von derselben ab, fügt eine Lösung von 2 bis 3 g jodsäurefreies Jodkalium zu, dann 3 ccm conc. Salzsäure und lässt einige Minuten bedeckt stehen; hierauf verdünnt man stark mit Wasser, versetzt mit Stärkelösung sowie mit überschüssigem Natriumbicarbonat und titirt mit  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Bei richtiger Verdünnung stört die schwach grüne Farbe, welche vom gebildeten Chromchlorid  $Cr_2Cl_6$  herrührt, durchaus nicht. Die Resultate fallen meist sehr genau aus. Man wiederholt den Versuch noch 1 bis 2 Mal. Es ist nicht nöthig, das chromsaure Salz im BUNSEN'schen Apparat zu erhitzen und das Chlor

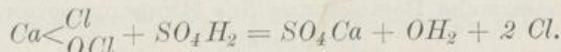
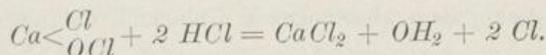
in eine Jodkaliumlösung abzudestilliren, wie dies bei der jodometrischen Bestimmung des Braunsteins erforderlich ist.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entsprechen 6 Atome Chlor, also auch 6 Atome Jod, 2 Atomen Chrom = 104,12; 1 Atom Jod (= 127) entspricht somit  $\frac{Cr}{3} = 17,353$  Chrom. — 12,7 g Jod sind somit 1,7353 g Chrom äquivalent; da 1000 ccm  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung 12,7 g Jod binden, so sind die ersteren ebenfalls 1,7353 g Chrom gleichwerthig. — Hieraus folgt, dass 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung 0,0017353 g Chrom anzeigt.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors in unterchlorigsauren Salzen.

Beispiel: Chlorkalk.

Unter dem „wirksamen Chlor“ des Chlorkalks versteht man dasjenige Chlor, welches auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure frei wird:

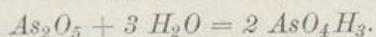
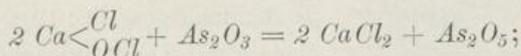


Nach dem „Arzneibuch“ soll ein guter Chlorkalk mindestens 20 Theile „wirksames Chlor“ in 100 Theilen enthalten.

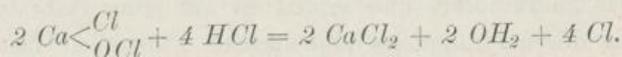
a) Bestimmung mit Jodkalium. Man reibt etwa 0,5 g Chlorkalk mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei an, fügt 2 bis 3 g Jodkalium, dann 20 bis 30 Tropfen Salzsäure hinzu und titirt das frei gewordene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Die Stärke des Chlorkalks wird in Graden ausgedrückt; in Deutschland und England bezeichnen diese Grade den Procentgehalt an wirksamem Chlor.

b) Bestimmung mit  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung. Arsenige Säure wird durch Chlorkalk zu Arsensäure oxydirt.



Die gleiche Menge Chlorkalk, welche 1 Mol.  $As_2 O_3$  zu Arsensäure oxydiren kann, liefert mit Salzsäure 4 Atome „wirksames Chlor“:



Man verreibt etwa 0,5 g Chlorkalk mit Wasser und versetzt diese trübe Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat und überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung, d. h. man lässt soviel von der letzteren aus einer Bürette zufließen, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebräunt oder gebläut wird. 30 bis 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung werden in den meisten Fällen auf  $\frac{1}{2}$  g Chlorkalk ausreichend sein. Man titriert den Ueberschuss der arsenigen Säure mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurück.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entspricht 1 Mol.  $As_2O_3$  4 Atomen Chlor; 1000 ccm  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung, welche  $\frac{As_2O_3}{40}$  g enthalten, zeigen somit  $\frac{Cl}{10}$  g = 3,545 g Chlor an. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ - $As_2O_3$ -lösung = 0,003545 g Cl.

Man zieht somit die verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung von der abgemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung ab und multiplicirt den Rest mit 0,003545, um die Menge wirksames Chlor zu erfahren, die in dem abgewogenen Chlorkalk enthalten ist.

#### Die jodometrische Bestimmung des Mangansuperoxydes im Braunstein.

Beim Erhitzen von Braunstein mit Salzsäure wird Chlor frei, welches beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt:

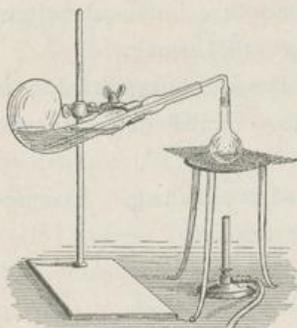
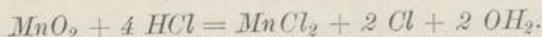


Fig. 11.

Aus der Menge des frei gewordenen Jodes kann somit berechnet werden, wieviel Chlor oder Sauerstoff der Braunstein zu liefern vermag.

Für diesen Versuch bedient man sich des Apparates von BUNSEN (Fig. 11). Die Vorlage füllt man zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit Jodkaliumlösung (1 : 10); in das Kölbchen bringt man 2 Stückchen Magnesit, 0,3 bis 0,5 g vorher ausgetrockneten, fein gepulverten Braunstein und etwa 5 ccm conc. Salzsäure; man schliesst das Kölbchen nach dem Zusatz der Säure sofort und erhitzt es auf einer Asbestplatte so lange, bis die ursprüngliche dunkelbraune Flüssigkeit fast farblos

geworden ist und sich der Braunstein bis auf ein wenig Quarzsand gelöst hat. Dann unterbricht man die Destillation, giesst den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, spült gut nach und titrirt das frei gewordene Jod nach Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat mit  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

Durch die langsame Auflösung des Magnesits in der Salzsäure tritt eine gleichmässige Entwicklung von Kohlensäure ein, welche ein Zurücksteigen des Inhaltes der Vorlage in das Kölbchen verhindert. Ein Sicherheitsventil ist in diesem Falle nicht nöthig.

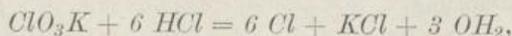
Berechnung. Nach  $MnO_2 + SO_4H_2 = O + SO_4Mn + H_2O$  liefert dieselbe Menge Mangansuperoxyd, welche nach der obigen Gleichung 2 Atome Chlor disponibel macht, 1 Atom „wirksamen Sauerstoff“. — 1 Atom Chlor, somit 1 Atom Jod und auch 1 Aequivalent Arsenigsäure entsprechen demnach  $\frac{O}{2} = 8$ ; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung zeigt also 0,0008 g „wirksamen Sauerstoff“ an. — Auch beim Manganoxyd  $Mn_2O_3$  und Manganoxyduloxyd  $Mn_3O_4$ , welche im Braunstein vorkommen können, bleibt das Verhältniss von „wirksamem Sauerstoff“ zum „wirksamen Chlor“, nämlich  $\frac{O}{2} : Cl$  erhalten.

In vielen Fällen interessirt es zu erfahren, wieviel Chlor der Braunstein zu liefern vermag; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung zeigt 0,003545 g  $Cl$  an; multiplicirt man also die verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ - $As_2O_3$ -Lösung mit dieser Zahl, so erfährt man die Menge Chlor, welche vom abgewogenen Braunstein geliefert wird.

#### Die Bestimmung der Chlorsäure in chlorsauren Salzen.

Beispiel:  $ClO_3K + KCl$ .

Salzsäure entwickelt mit chlorsauren Salzen Chlor,



das beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung die aequivalente Menge Jod frei macht; aus der Menge Jod kann dann der Gehalt an Chlorsäure berechnet werden.

Der Versuch wird in dem Apparat von BUNSEN, Fig. 11, ausgeführt. Man füllt die Vorlage zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit Jodkaliumlösung,

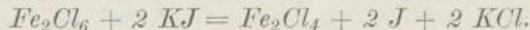
bringt in das Kölbchen 0,2 bis 0,4 g Substanz, 2 Stückchen Magnesit und etwa 5 ccm mässig verdünnte Salzsäure (1 + 1). Dann schliesst man das Kölbchen sofort und erhitzt so lange, bis alles Chlor in die Vorlage übergetrieben ist, d. h. bis die Siedeflüssigkeit völlig entfärbt ist und keine grünlich-gelben Dämpfe mehr aus derselben entwickelt werden. Das Jod in der Vorlage wird dann nach den früheren Angaben titriert.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Chlor, somit auch 1 Atom Jod und auch 1 Aequivalent Arsenigsäure  $\frac{ClO_3}{6} = \frac{83,5}{6} = 13,92 ClO_3$ . 1000 ccm  $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung (=  $\frac{1}{10}$  Aequivalentgewicht  $As_2O_3$ ) zeigen demnach 1,392 g  $ClO_3$  an und 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001392 g  $ClO_3$ .

Die jodometrische Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen.

Beispiel:  $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.] + SO_4 K_2$ .

Beim Erwärmen eines Eisenoxydsalzes mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure entsteht Eisenoxydulsalz unter Freiwerden von Jod:



Titriert man das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, so lässt sich hieraus die Menge des vorhandenen Eisens berechnen.

Ausführung. Man löst etwa 0,5 g Substanz in einer Druckflasche, oder einer mit eingetriebenem Glasstopfen versehenen starkwandigen Flasche auf, fügt 2 bis 3 g Jodkalium, hierauf etwas verdünnte Salzsäure hinzu und digerirt das Ganze, wohl verschlossen, etwa 1 Stunde lang auf dem erwärmten, aber nicht kochenden Wasserbade. Nach völligem Erkalten öffnet man die Flasche und bestimmt das freigewordene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Stärkelösung.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Jod, somit auch 1 Aequivalent Natriumthiosulfat 1 Atom  $Fe = 56$  Eisen. Ein Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat zeigt somit 0,0056 g Eisen an.

Die Bestimmung des Eisens der officinellen Präparate des  
„Arzneibuches“.

1. Ferrum carbonicum saccharatum. 1 g werde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung und 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme eine halbe Stunde im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann nach dem Erkalten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 17,8 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung.  $17 \times 0,0056 = 0,0952$  bzw.  $17,8 \times 0,0056 = 0,0997$  g Fe müssen in 1 g Substanz sein, was einem Gehalt von 9,52 bzw. 9,97 Procent Eisen entspricht.

2. Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Eisencitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und 1 g Kaliumjodid zugesetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 18 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung.  $17 \times 0,0056 = 0,0952$ , bzw.  $18 \times 0,0056 = 0,1008$  g Eisen, was 19,04 bzw. 20,11 Procent Eisen entspricht.

3. Ferrum oxydatum saccharatum. 1 g werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung.  $5 \times 0,0056 = 0,028$  g, bzw.  $5,3 \times 0,0056 = 0,0297$  g Fe, was einem Gehalt von 2,8 bzw. 2,97 Procent Eisen entspricht.

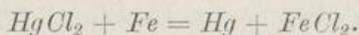
4. Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen, bleibenden Röthung versetzt, nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch

einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, mit 1 g Kaliumjodid versetzt und eine halbe Stunde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäße stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung.  $17,5 \times 0,0056 = 0,098 \text{ g Fe} = \text{Mindestgehalt von 98 Procent Eisen.}$

5. Ferrum reductum. 1 g werde mit 50 ccm Quecksilberchloridlösung während einer Stunde im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 ccm aufgefüllt und filtrirt. 10 ccm des Filtrates werden zunächst mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Röthung versetzt, und nach eingetretener Entfärbung, welche auch durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, 1 g Kaliumjodid zugegeben. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäße eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum beruht darauf, dass durch das Quecksilberchlorid nur das metallische Eisen, nicht aber seine Oxyde in Lösung gebracht werden:



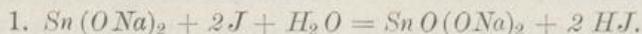
Das in Lösung befindliche Eisenchlorür wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure in Eisenoxydsalz übergeführt und darin das Eisen jodometrisch bestimmt.

Berechnung.  $16 \times 0,0056 = 0,0896 \text{ g Fe} = 89,6 \text{ Procent Eisen.}$  — Das officinelle Präparat muss also mindestens 90 Procent metallisches Eisen enthalten (abgerundet).

Die jodometrische Bestimmung des Zinns in alkalischer Lösung.

Beispiele:  $\text{Sn Cl}_2$ , metallisches Zinn.

Zinnoxydul wird in alkalischer Lösung, d. h. bei Gegenwart von Natriumbicarbonat durch Jod zu zinnsaurem Natrium oxydirt.



Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz im Kohlensäurestrom in mässig verdünnter Salzsäure auf, lässt erkalten, fügt zur Herstellung einer klaren Lösung Seignettesalzlösung hinzu, dann viel überschüssiges Natriumbicarbonat und titirt sofort mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur Endreaktion.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Jod  $\frac{Sn}{2} = 58,9$ ; 1000 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigen also 5,89 g Zinn an und 1 ccm entspricht 0,00589 g *Sn*.

Die Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure in Salzen nach W. Autenrieth und A. Windaus.

Beispiel:  $[Na_2SO_3 + 7H_2O] + [Na_2S_2O_3 + 5H_2O]$ .

Schwefligsaures Strontium  $SrSO_3$  ist in Wasser fast unlöslich [1 : 30000], während unterschwefligsaures Strontium  $[SrS_2O_3 + 5H_2O]$  von Wasser leicht gelöst wird [1 : 3,7]. Man kann also die beiden Säuren mit Hilfe ihrer Strontiumsalze fast quantitativ von einander trennen.

Ausführung. Man löst 2 bis 3 g Substanz in Wasser auf und verdünnt diese Lösung auf ein bestimmtes Volum [auf etwa 100 ccm].

1. In 10 oder 20 ccm dieser Lösung bestimmt man Sulfit und Thiosulfat zusammen durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Zweckmässig wiederholt man die Titration noch einmal. Man rechnet dann aus, wieviel Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung von der „Gesamtlösung“, d. h. der ursprünglichen Substanz verbraucht werden.

2. In einer zweiten Portion Lösung wird nur das Thiosulfat bestimmt. Man bringt 30 bis 50 ccm der ursprünglichen Lösung in einen Maasskolben mit der Marke 100, versetzt mit Strontiumnitratlösung im Ueberschusse, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Nach mehrstündigem Stehen [zweckmässig lässt man über Nacht absitzen] filtrirt man von der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit durch ein trockenes Doppelfilter in ein trockenes Kölbchen, welches die Marke 50 trägt, genau 50 ccm ab und bestimmt darin das Thiosulfat durch Titriren mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Der hierbei gefundene Werth ist auf die Gesamtlösung, d. h. auf die ursprüngliche Substanz umzurechnen.

Berechnung. 1 ccm Jodlösung entspricht 0,0112 g  $S_2O_3$ .

3. Zieht man die bei 2 für das Thiosulfat verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung von der bei 1 verbrauchten Menge ab, so erfährt man Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welche von dem schwefligsauren Salz gebunden worden sind.

Berechnung. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht 0,004 g  $SO_3$ .

## IV.

## Fällungsanalysen.

Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff in Salzen.

1. Die direkte Bestimmung nach MOHR. Versetzt man die Lösung eines Chlormetalls mit Silbernitrat bei Gegenwart von chromsaurem Kalium  $CrO_4K_2$ , so bildet sich zunächst ein weisser Niederschlag von Chlorsilber; ist alles Chlor als  $AgCl$  gefällt und eine Spur Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von chromsaurem Silber  $CrO_4Ag_2$ . Auf dieses Verhalten hat MOHR die Bestimmung des Chlors in löslichen Salzen durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gegründet. Für dieselbe sind die folgenden Lösungen nöthig.

a)  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung; zur Herstellung von 1 Liter dieser Lösung löst man 17 g chemisch reines Silbernitrat [ $NO_3Ag = 170$ ] in Wasser auf und verdünnt bei  $17^\circ$  auf 1 Liter. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht 0,00355 g Chlor, resp. 0,008 g Brom, resp. 0,0127 g Jod.

b)  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung; reines Chlornatrium wird zur Entfernung von anhaftendem Mutterlaugenwasser in einem Tiegel geglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator werden 5,85 g von demselben [ $58,5 = NaCl$ ] auf 1 Liter gelöst. 1 ccm dieser Lösung

entspricht 0,0108 g  $Ag$  oder  $\frac{NO_3Ag}{10000} = 0,017$  g  $NO_3Ag$ .

Diese Lösung kann zur Titerstellung der  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung dienen.

Beispiele:  $KCl + NaCl$ ;

$NaCl + (NH_4)Cl$ .

Man löst 0,5 bis 0,6 g der gut ausgetrockneten Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung in einem Maasskölbchen auf 100 ccm,

bringt dieselbe in eine Bürette und misst für jede Titration 10 oder 20 ccm davon ab; hierzu fügt man 6 bis 10 Tropfen Kaliumchromatlösung d. h. bis zur deutlichen Gelbfärbung und lässt nun von der  $1/10$ -Silberlösung so lange zufließen, bis eine bleibende röthliche Färbung eintritt. Die Titration wiederholt man noch 1 bis 2 Mal.

Berechnung. Siehe oben.

Nach dem „Arzneibuch“ werden die officinellen Brommetalle, welche eine geringe Menge Chlorid enthalten dürfen, wie folgt bestimmt.

Ammonium bromatum, Bromammonium ( $NH_4$ ) Br. 10 ccm der wässrigen Lösung [3 g = 100 ccm] des bei  $100^\circ$  getrockneten Ammoniumbromids dürfen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 30 ccm  $1/10$ -Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Berechnung. Es soll bezeichnen:

$x$  = Anzahl ccm  $1/10$ - $NO_3 Ag$ -Lösung, die vom Ammoniumbromid,  
 $y$  = „ „ „ „ „ „ „ „ Ammoniumchlorid,  
 welche in den 0,3 g abgewogener Substanz enthalten sind, verbraucht werden. Es entspricht ferner 1 ccm  $NO_3 Ag$ -Lösung 0,0098 g ( $NH_4$ ) Br, resp. 0,00535 g ( $NH_4$ ) Cl. — Dann gelten die Gleichungen

$$I. x + y = 30,9;$$

$$II. 0,0098 x + 0,00535 y = 0,3;$$

$$\text{aus I folgt } y = 30,9 - x;$$

setzt man diesen Werth in Gleichung II für  $y$  ein, so resultirt

$$III. 0,0098 x + (30,9 - x) 0,00535 = 0,3$$

$$0,0098 x - 0,00535 x + 0,1653 = 0,3$$

$$0,00445 x = 0,1347.$$

$$x = 30,26.$$

$$\text{Nach I ist } y = 30,9 - 30,26 = 0,64.$$

Die 30,26 ccm  $1/10$ - $NO_3 Ag$ -Lösung entsprechen

$$30,26 \times 0,0098 = 0,2966 \text{ g } NH_4 Br$$

Die 0,64 ccm  $1/10$ - $NO_3 Ag$ -Lösung entsprechen

$$0,64 \times 0,00535 = \frac{0,0034 \text{ g } NH_4 \cdot Cl}{0,3 \text{ g Mischung.}}$$

Nach der Proportion

$$0,3 : 0,0034 = 100 : x$$

$$x = 1,14$$

darf somit das officinelle Ammoniumbromid 1,14 Procent Ammoniumchlorid enthalten.

Kalium bromatum, Bromkalium *KBr*. 10 ccm einer wässrigen Lösung [3 g = 100 ccm] des bei 100° getrockneten Kaliumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 25,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Berechnung wie bei Ammoniumbromid.

$x$  = ccm  $\frac{1}{10}$ -*NO*<sub>3</sub>*Ag*-Lösung, welche von dem in 0,3 g Substanz enthaltenen *KBr*,

$y$  = ccm  $\frac{1}{10}$ -*NO*<sub>3</sub>*Ag*-Lösung, welche von dem in 0,3 g Substanz enthaltenen *KCl* verbraucht werden.

Aeq.-Gew. von Kaliumbromid = 119,1

„ „ Kaliumchlorid = 74,6.

Es gelten die Gleichungen:

I.  $x + y = 25,4$ ;

II.  $0,01191 x + 0,00746 y = 0,3$ ;

aus I folgt  $y = 25,4 - x$ ;

setzt man diesen Werth in II für  $y$  ein, so folgt:

III.  $0,01191 x + (25,4 - x) 0,00746 = 0,3$

$$0,00445 x + 0,1895 = 0,3$$

$$0,00445 x = 0,1105$$

$$x = 24,83; \text{ somit}$$

$$y = 25,4 - 24,83 = 0,57;$$

0,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -*NO*<sub>3</sub>*Ag*-Lösung entsprechen  $0,00746 \times 0,57 = 0,004253$ .

Nach  $0,3 : 0,004253 = 100 : x$

$$x = 1,42$$

darf das officinelle Kaliumbromid 1,42 Procent Kaliumchlorid enthalten.

Natrium bromatum, Bromnatrium *NaBr*. 10 ccm einer wässrigen Lösung [3 g = 100 ccm] des bei 100° getrockneten

Natriumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 29,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Die Berechnung wird wie bei Kaliumbromatum ausgeführt.

Das officinelle Natriumbromid darf 0,8 Procent Natriumchlorid enthalten.

2. Die Restmethode nach VOLHARD. Nach der Restmethode von VOLHARD versetzt man die Lösung des Chlorids, Bromids oder Jodids mit einer abgemessenen, aber überschüssigen Menge  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung und titirt den Ueberschuss an Silber mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanalkalilösung bei Gegenwart von Eisenalaun als Indicator zurück. Vgl. auch die Bestimmung des Silbers nach VOLHARD.

Für die VOLHARD'sche Bestimmung sind ausser der Silbernitratlösung noch die folgenden Lösungen nöthig:

$\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammunionlösung; das Aequivalentgewicht des Rhodanammoniums  $CN \cdot SNH_4$  ist 76. 1 Liter der  $\frac{1}{10}$ -Normallösung enthält also 7,6 g Rhodanammunion. Da dieses Salz immer mehr oder weniger feucht ist — es zieht Wasser aus der Luft an — und bei  $100^\circ$  nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann, so löst man etwas mehr als die berechnete Menge, also 8 bis 8,5 g desselben in 1 Liter Wasser auf und stellt dann diese Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung ein. Man misst zu diesem Zweck 10 ccm der Silberlösung ab, verdünnt mit ca. 200 ccm Wasser, fügt 5 ccm der Eisenalaunlösung (s. unten) hinzu und lässt unter Umrühren bis zur bleibenden schwachen Röthung die Rhodanlösung aus einer Bürette zufließen. Ist dieselbe zu stark, so hat man in dem Verhältniss zu verdünnen, dass sich gleiche Volumina  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung und  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung entsprechen.

Als Eisenalaunlösung verwendet man eine kalt gesättigte Lösung von Ferri-Ammoniumsulfat  $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12H_2O]$ .

Die Salpetersäure, die man bei der VOLHARD'schen Bestimmung nöthig hat, hat das specifische Gewicht von 1,2, was einem Gehalt von etwa 32%  $NO_3H$  entspricht.

Ausführung. Man löst in einer geräumigen Kochflasche 0,2 bis 0,3 g Substanz in 200 bis 300 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung hinzu und so viel Salpetersäure vom specifischen

Gewicht 1,2 [etwa 4 ccm], dass die Farbe des Ferrisalzes fast verschwindet, dann eine abgemessene aber überschüssige Menge  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung, so dass alles Chlor als Silberchlorid gefällt wird und noch Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden ist; man lässt nun unter Umschütteln der Kochflasche so lange  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eine lichtbraune Farbe angenommen hat, welche sich beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit einige Minuten bleibend erhält.

Berechnung. Man zieht die verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung von der angewandten Anzahl Cubikcentimeter der  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung ab und multiplicirt den Rest mit 0,003545 um die Menge an Chlor in Grammen zu erfahren.

#### Bestimmung der Bromide nach Volhard.

Beispiel:  $KBr + SO_4K_2$ .

Man löst 0,2 bis 0,5 g der bei  $100^\circ$  gut ausgetrockneten Substanz in etwa 200 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung und einige abgemessene Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung bis zur starken Rothfärbung hinzu; dann lässt man unter gutem Umschütteln  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung bis zur Entfärbung zufließen und titirt den Ueberschuss an Silber mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zurück.

Berechnung. Man zieht die verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung von der verwendeten Anzahl Cubikcentimeter Silberlösung ab und multiplicirt den Rest mit 0,008, um die Menge an Brom, in Grammen ausgedrückt, zu erfahren, welche in der angewandten Substanz enthalten ist.

#### Bestimmung der Jodide nach Volhard.

Beispiel:  $KJ + SO_4K_2$ .

Man löst 0,2 bis 0,3 g der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche in 200 ccm Wasser auf und lässt aus der Bürette so lange  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, bis sich das Anfangs in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedene Silberjodid beim Schütteln flockig zusammenballt und rasch absetzt; dann ist nämlich alles Jod als Silberjodid gefällt; man fügt jetzt noch 1 ccm  $\frac{1}{10}$ - $NO_3Ag$ -lösung hinzu und schüttelt einige Minuten tüchtig durch; nun versetzt man mit 5 ccm Eisenalaunlösung, 4 ccm der Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 und lässt

so lange  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zutropfen, bis die Flüssigkeit, auch bei anhaltendem Schütteln, eine schwach bleibende Rothfärbung angenommen hat.

Berechnung wie oben.

#### Die Bestimmung des Silbers in löslichen Salzen.

Beispiel:  $NO_3Ag + NO_3K$ .

1. Nach MOHR. Silber lässt sich nach der Restmethode titrimetrisch bestimmen.

Man löst etwa 1 g der trocknen Substanz in Wasser auf, verdünnt in einem Maasskölbchen auf 50 ccm, bringt die Lösung in eine Bürette und misst für jeden Versuch 10 oder 20 ccm ab. Diese versetzt man mit einer abgemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung im Ueberschuss und titirt das überschüssige Natriumchlorid mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bei Gegenwart von wenig Kaliumchromat zurück.

Berechnung. Man subtrahirt die beim Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung von den verwendeten Cubikcentimetern  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung und multiplicirt den Rest mit dem  $\frac{1}{10}$ -Milligrammäquivalent des Silbers = 0,0108 Ag, bezw. des Silbernitrats 0,017  $NO_3Ag$ .

Nach dem „Arzneibuch“ wird vom officinellen salpeterhaltigen Höllenstein „Argentum nitricum cum Kalio nitrico“ das Silber, wie folgt, bestimmt.

Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung und 10 Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt, so darf nur  $\frac{1}{2}$  bis 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-silbernitratlösung zur Röthung der Flüssigkeit verbraucht werden.

Berechnung.

$20 - 0,5 = 19,5$  ccm  $\frac{1}{10}$ -NaCl-lösung;  $19,5 \times 0,017 = 0,3315$  g  $NO_3Ag$   
 $20 - 1 = 19$  „ „ „ „  $19 \times 0,017 = 0,323$  „ „

d. h. das „Arzneibuch“ lässt im Silbernitratgehalt einen Spielraum von 32,3 bis 33,15 Procent zu.

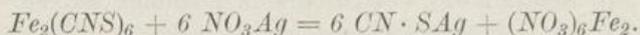
2. Nach VOLHARD. Lässt man Rhodanammiumlösung bei Gegenwart von Ferrisulfat zu einer Silbersalzlösung fließen, so scheidet sich Silberrhodanid  $CN \cdot SAg$  als weisser amorpher Niederschlag aus:



Gleichzeitig bewirkt jeder einfallende Tropfen Silbernitratlösung eine blutrothe Färbung durch die Bildung von Ferrirhodanid:



Diese Färbung verschwindet aber beim Umschütteln wieder, so lange noch Silbersalz in Lösung ist:



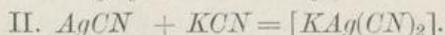
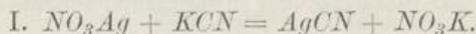
Die rothe Färbung bleibt erst dann bestehen, wenn sämtliches, ursprünglich in Lösung befindliche Silber als Rhodanid ausgefällt ist.

**Ausführung.** Man versetzt die Lösung der Substanz mit 4 bis 5 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2, mit 5 ccm Eisenalaunlösung und lässt hierauf so lange  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zufließen, bis sich die Flüssigkeit bleibend schwach roth färbt. — Legierungen, wie eine Silbermünze, löst man in Salpetersäure auf, erhitzt, bis die salpetrige Säure verjagt ist und titirt nach dem Verdünnen das Silber mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung. — Bei Gegenwart von Quecksilber ist diese Methode nicht verwendbar, da dieses Metall ebenfalls durch Rhodanlösung gefällt wird.

#### Die Bestimmungen der Blausäure.

Beispiel: Stark verdünnte Blausäure; reines Cyankalium.

1. Die Methode mit Chlornatrium als Indicator. Versetzt man eine neutrale oder schwach alkalische Lösung eines Alkalicyanides mit Silbernitratlösung, so verschwindet der zunächst entstehende Niederschlag von Silbercyanid  $\text{AgCN}$  immer wieder, indem dasselbe mit dem Cyankalium das leicht lösliche Doppelsalz Kaliumsilbercyanid  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  bildet.



Führt man diesen Versuch bei Gegenwart einer Spur von Chlornatrium aus, so verschwindet der erst entstandene Niederschlag so lange, bis alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt ist; lässt man dann noch einen Tropfen der Silbernitratlösung zufließen, so entsteht eine bleibende Trübung von Chlorsilber, welches also die Endreaction anzeigt.

**Ausführung.** Man versetzt 10 ccm der stark verdünnten Blausäure mit 4 bis 6 Tropfen Kalilauge und der gleichen Menge

Chlornatriumlösung und lässt aus der Bürette so viel  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, dass die entstehende Trübung bei gutem Umrühren nicht mehr verschwindet.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entspricht ein Äquivalent Silbernitrat zwei Molekülen Blausäure = 54 *HCN*. 1000 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung, welche  $\frac{1}{10}$ -Grammäquivalent *NO<sub>3</sub>Ag* enthalten, entsprechen somit 5,4 g *HCN*, und 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normallösung zeigt also 0,0054 g Blausäure an.

2. Die Methode mit Kaliumchromat als Indicator. Die Blausäure lässt sich nach dem Verfahren von MOHR zur Bestimmung des Chlors unter Zusatz von Kaliumchromat als Indicator bestimmen. Salzsäure bezw. Chloride, welche ebenfalls Silbernitrat verbrauchen würden, dürfen natürlich nicht zugegen sein. Zur Neutralisation der Salpetersäure, welche bei der Reaction frei wird, dient am besten Magnesiahydrat. Um dieses darzustellen, fällt man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Natronlauge in geringem Ueberschusse aus und wäscht den Niederschlag so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Dieses Magnesiahydrat rührt man mit Wasser zu einem dünnen Brei an, der als solcher aufbewahrt und verwendet wird.

Ausführung. Man versetzt 10 ccm der verdünnten Blausäure mit wenig von dem breiförmigen Magnesiahydrat, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und lässt so lange  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende schwache Rothfärbung (*CrO<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>*) entsteht, welche auch beim Umrühren nicht mehr verschwindet.

Berechnung. Bei dieser Bestimmung entspricht ein Äquivalent Silbernitrat einem Molekül Blausäure. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zeigt somit 0,0027 g Blausäure an.

3. Die Restmethode nach VOLHARD. Man bringt 10 ccm der Blausäure in ein Kölbchen mit der Marke 100, versetzt mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung, oder mit so viel, dass diese im Ueberschuss vorhanden ist, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trocknes Filter genau 50 ccm davon ab. In diesem Filtrat bestimmt man den Ueberschuss an Silber mit  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammiumlösung bei Gegenwart von Eisenalaun.

Berechnung. Man verdoppelt die verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung und zieht diese Zahl von den angewandten

Cubikcentimetern  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung ab; multiplicirt man den Rest mit 0,0027, so erfährt man die Menge Blausäure, welche in den abgemessenen 10 ccm enthalten ist.

**Die Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranylacetat.**

Lässt man auf die Lösung eines phosphorsauren Salzes bei Gegenwart von Natriumacetat Uranylacetat einwirken, so wird die Phosphorsäure als Uranylphosphat  $PO_4H(UO_2)$  vollständig ausgefällt.



Die Endreaction bei dieser Titration erkennt man durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium; wenn alle Phosphorsäure in Form von Uranylphosphat gefällt und eine Spur Uranylacetat im Ueberschuss vorhanden ist, so giebt ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung einen braunrothen Niederschlag, der aus Uranylferrocyanid  $(UO_2)_2Fe(CN)_6$  besteht. Für diese Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich.

1. Uranylacetatlösung, empirisch eingestellt. 35 g krystallisiertes Uranylacetat  $[(C_2H_3O_2)_2UO_2 + 2 H_2O]$  werden in Wasser gelöst; diese Lösung wird mit 3 ccm Eisessig versetzt, dann auf 1 Liter verdünnt; 1 ccm dieser Lösung entspricht annähernd 0,005 g  $P_2O_5$ .

2. Natriumphosphatlösung von bekanntem Phosphorsäuregehalt dient zum Bestimmen des Titers der Uranlösung. 20 ccm dieser Lösung sollen 0,1 g  $P_2O_5$  enthalten und 1000 ccm somit 5 g  $P_2O_5$ . Man löst 25,2 g chemisch reines Dinatriumphosphat  $[PO_4Na_2H + 12 H_2O]$  in Wasser auf und verdünnt diese Lösung auf 1 Liter. Den Werth 25,2 g findet man nach der folgenden Proportion

$$[PO_4Na_2H + 12 H_2O] : \frac{P_2O_5}{2} = x : 5$$

$$358 : 71 = x : 5$$

$$x = 25,2.$$

3. Essigsäure-Acetatmischung. Man löst in einem 1 Litermaassgefäss 100 g reines krystallisiertes Natriumacetat  $(CH_3 \cdot CO_2Na + 3 H_2O)$  in 900 ccm Wasser auf und füllt mit 30%iger Essigsäure [specifisches Gewicht 1,04 = Acidum aceticum dilutum des Arzneibuches] bis zur Marke 1 Liter auf.

Titerbestimmung der Uranlösung. Man misst genau 20 ccm der Natriumphosphatlösung ab, fügt 10 ccm Essigsäure-

Acetatmischung hinzu und erhitzt einige Minuten auf dem kochenden Wasserbade. In diese heisse Lösung lässt man 15 ccm der Uranlösung zufließen, erwärmt auf dem Wasserbade und bringt einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte oder einem Porcellandeckel mit 1 Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammen; entsteht beim Zusammenfließen der beiden Tropfen kein bräunlich gefärbter Niederschlag, so fügt man zur ursprünglichen Lösung nochmals 1 ccm Uranlösung zu, erhitzt wieder kurze Zeit auf dem Wasserbade und führt von Neuem die Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium aus. In dieser Weise fährt man fort, bis die Tüpfelprobe zu einem positiven Ergebniss führt. In den meisten Fällen hat man die Einstellung der Uranlösung nochmals auszuführen; man rechnet dann aus, wieviel Gramm  $P_2O_5$  von 1 ccm Uranlösung angezeigt werden. Die Bestimmung der Phosphorsäure in Salzen wird in der gleichen Weise ausgeführt. — Der Titer der Uranlösung kann natürlich auch mit einer genau abgewogenen Menge Dinatriumphosphat (0,3 bis 0,6 g) bestimmt werden.

#### Die Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung.

FEHLING'sche Lösung ist eine mit viel Aetznatron alkalisch gemachte Lösung von weinsaurem Kupferoxyd; dieses Salz wird, wie auch andere organische Kupfersalze, durch die Alkalien selbst in der Siedehitze nicht zersetzt. Traubenzucker reducirt beim Erhitzen die FEHLING'sche Lösung unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul  $Cu_2O$ , bzw. gelbrothem Kupferoxydulhydrat  $CuOH$ . Ist alles Kupfer der FEHLING'schen Lösung ausgefällt, so erscheint die über dem rothen Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos. — Auf dieses Verhalten gründet sich die Titration des Traubenzuckers nach FEHLING. Diese Bestimmung giebt nur dann richtige Werthe, wenn die Traubenzuckerlösung annähernd 1%ig ist. Hat man daher bei einer ersten Bestimmung mehr als 1% Traubenzucker gefunden, so ist der Versuch mit einer vorher entsprechend verdünnten Lösung zu wiederholen.

Herstellung der FEHLING'schen Lösung. Da sich die fertige Lösung leicht zersetzt, so hält man sie nicht vorräthig, sondern stellt sie durch Mischen einer alkalischen Seignettesalzlösung und einer Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt erst unmittelbar vor dem Gebrauch dar.

1. Kupfersulfatlösung. 34,64 g chemisch reines Kupfersulfat [ $SO_4Cu + 5H_2O$ ] werden auf einer genauen Handwaage oder einer empfindlichen Apothekerwaage abgewogen, in heissem Wasser gelöst und die völlig erkaltete Lösung [bei 17°] auf 500 ccm verdünnt.

2. Alkalische Seignettesalzlösung. Man löst 173 g reines Seignettesalz [ $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$ ] und 50 g Aetznatron in heissem Wasser auf und verdünnt die erkaltete Lösung auf 500 ccm; statt der 50 g Aetznatron kann man auch das Seignettesalz zu 500 ccm in einer etwa 12%igen Natronlauge auflösen. Werden die beiden Lösungen (1 und 2) zu gleichen Raumtheilen gemischt, so erhält man FEHLING'sche Lösung.

Setzt man Zweifel in die Richtigkeit einer FEHLING'schen Lösung, so stellt man ihren Titer auf reinen krystallisirten Traubenzucker fest und zwar auf eine 1%ige Lösung desselben.

FR. SOXHLET (Journ. f. pract. Chem. N. F. Bd. 21. S. 227) hat gefunden, dass je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1%igen Lösungen die folgenden Mengen unverdünnter FEHLING'scher Lösung reducirt:

Traubenzucker	210,4 ccm,	Invertzucker	202,4 ccm,
Laevulose	194,4 ccm,	Milchzucker	148 ccm.

20 ccm „Fehling“ (unverdünnt) zeigen demnach an:

Traubenzucker	0,0950 g,	Invertzucker	0,0988 g,
Laevulose	0,1028 g,	Milchzucker	0,1351 g,

wenn diese Zucker in 1%iger Lösung vorliegen.

Verdünnt man aber die FEHLING'sche Lösung mit 4 Vol Wasser, so reducirt je 1 g des Zuckers in 1%iger Lösung:

Traubenzucker	202,2 ccm,	Invertzucker	194,0 ccm,
Laevulose	186,0 ccm,	Milchzucker	148,0 ccm

FEHLING'sche Lösung.

20 ccm „Fehling“ werden bei dieser Verdünnung (1 + 4) reducirt

von	Traubenzucker	0,0989 g,	Invertzucker	0,103 g
	Laevulose	0,1075 g,	Milchzucker	0,1351 g.

Ausführung. Man löst 1 g trocknen Traubenzucker in 100 ccm Wasser auf und bringt diese Lösung in eine Bürette. Andererseits misst man 20 ccm „Fehling“ in eine geräumige Kochflasche ab, fügt 80 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden; diese

kochend heisse Lösung versetzt man auf einmal mit 8 ccm der Traubenzuckerlösung, kocht wieder auf und lässt kurze Zeit absitzen; ist die über dem rothen Niederschlag stehende Flüssigkeit noch blau gefärbt, so lässt man zu derselben noch einen oder einen halben Cubikcentimeter der Zuckerlösung zufließen, kocht auf, lässt absitzen etc., und fährt in dieser Weise fort, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. — Scheidet sich hierbei das Kupferoxydul nicht gut aus, so dass man die Endreaction nur schwer erkennen kann, wie dies bei manchen zuckerhaltigen Harnen der Fall ist, so filtrirt man einige Tropfen davon durch ein Doppel-filterchen ab, säuert das klare Filtrat mit verdünnter Essigsäure an und versetzt mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung; ist noch Kupfer in Lösung, so entsteht hierbei je nach der Menge ein rothbrauner Niederschlag von Ferrocyankupfer  $Cu_2Fe(CN)_6$ , dunkelrothe Färbung, oder bei Spuren von Kupfer nur eine blassrosa Färbung; verändert sich aber die Farbe des Filtrates mit Ferrocyankalium nicht, so ist alles Kupfer gefällt. Bei der ersten Bestimmung erhält man nur ausnahmsweise einen richtigen Werth; man muss daher stets eine zweite bzw. dritte Titration ausführen, indem man für jeden Versuch 20 ccm „Fehling“ verwendet.

Berechnung. 20 ccm „Fehling“ werden bei der angewandten Verdünnung (1 + 4) von 0,0989 g, oder abgerundet von 0,1 g Traubenzucker reducirt.

#### Die Bestimmung des Milchzuckers mit Fehling'scher Lösung.

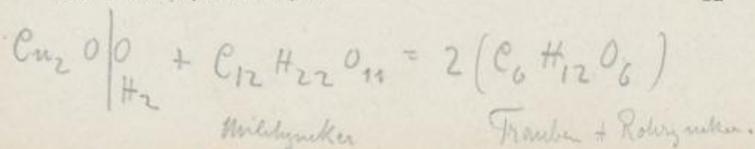
Uebungsbeispiel: Milch.

Die Hauptbestandtheile der Milch sind Wasser, Casein, Fett, Albuminstoffe, Milchzucker und Salze, darunter besonders phosphorsaure Salze. Die Kuhmilch enthält im Durchschnitt 5,6 % Milchzucker. Um in der Milch den Milchzucker mit „Fehling“ bestimmen zu können, müssen Casein, Fett und Albuminstoffe zuerst entfernt werden.

Milchzucker reducirt in der Siedehitze die FEHLING'sche Lösung; der Reductionsfactor dieses Zuckers ist aber ein anderer, als der des Traubenzuckers. 20 ccm „Fehling“ zeigen 0,135 g Milchzucker  $C_{12}H_{22}O_{11}$  an.

Autenrieth, Quant. Analyse.

12





Man muss also den bei der Titration von Traubenzucker erhaltenen Werth mit 0,9 multipliciren, um den entsprechenden Werth für Stärke zu erfahren.

## V.

## Die chemische Untersuchung des Trinkwassers.

## Allgemeine Eigenschaften der natürlichen Wässer.

Die natürlichen Wässer, Quell- und Flusswässer, sind niemals chemisch rein, sondern enthalten stets in wechselnder Menge anorganische und organische feste Stoffe, sowie Gase gelöst; unter normalen Verhältnissen kann nur eine kleine Anzahl von löslichen Substanzen in die natürlichen Wässer gelangen. Es kommen darin besonders vor Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Sulfate, Chloride, Nitrate, Nitrite, Phosphate der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, durch vorhandene Kohlensäure in Lösung gehaltene Carbonate von Calcium Magnesium und Eisen, ferner Kieselsäure, Thonerde und die löslichen Bestandtheile der Humusstoffe. Die Gesamtmenge der gelösten und aufgeschwemmten Bestandtheile des Wassers beträgt in der Mehrzahl der Fälle nur Hundertel- und selten Zehntelprocente. Hiervon machen aber die Mineralwässer und das Meerwasser eine Ausnahme. Die Menge des festen Rückstandes ist besonders von der Gebirgsformation, welcher das Wasser entstammt, abhängig. Die Anforderungen, welche man an die Güte des Wassers richtet, sind demnach abhängig von lokalen, besonders den geognostischen Verhältnissen. So hat E. REICHARDT<sup>1</sup> gefunden, dass ein Wasser, welches dem Granit entstammte, in 100 000 Theilen 2,44 Theile Abdampfrückstand lieferte, während ein Wasser aus dolomitischem Muschelkalk 41,88 und eine Gypsquelle sogar 236 Theile Abdampfungsrückstand gab. Im Allgemeinen betrachtet, enthalten 100 000 Theile der natürlichen Wässer, welche frei von aussergewöhnlichen Verunreinigungen sind:

1. Nicht mehr als 50 Theile mineralische und organische, bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen bei 100° zurückbleibende Stoffe.

<sup>1</sup> E. REICHARDT, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, 4. Aufl., S. 33 und 34, Halle 1880.

2. Nicht mehr als 18 bis 20 Theile Calcium- und Magnesiumsalze zusammengenommen, d. h. eine Härte von 18 bis 20 deutschen Härtegraden.
3. Nicht mehr als 2 bis 3 Theile Chlor, bezw. 3,3 bis 5 Theile Kochsalz.
4. Nicht mehr als 8 bis 10 Theile Schwefelsäure  $[SO_3]$ .
5. Nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Theile Salpetersäure  $[N_2O_5]$ .
6. Ammoniak und
7. salpetrige Säure entweder gar nicht oder in kaum nachweisbaren Spuren.
8. Nicht mehr organische Stoffe, als dass 100 000 Theile Wasser höchstens einen Theil Kaliumpermanganat reduciren.

Die Umstände, welche bedingen, dass mehr oder weniger lösliche Stoffe in die natürlichen Wässer gelangen, sind äusserst mannigfaltig und einem steten Wechsel unterworfen. Das zu verschiedenen Zeiten von derselben Quelle gelieferte, oder dem nämlichen Brunnen entnommene, oder an ein und derselben Stelle aus einem Flusse geschöpfte Wasser wird nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben. Bei der Beurtheilung eines Wassers sind daher die oben angegebenen Grenzwerte nur im Allgemeinen genommen gültig.

#### 1. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes.

500 ccm Wasser werden in einer geräumigen, gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade nach und nach vollständig eingedampft; um das Hineinfallen von Staub zu verhindern, hängt man über der Schale an einem Statife einen grösseren Trichter umgekehrt auf, so dass dieser den Rand der Schale überragt. Der erhaltene Verdampfungsrückstand wird dann bei  $100^\circ$  im Trockenschrank bis zum constanten Gewicht ausgetrocknet.

Manche der in dem natürlichen Wasser häufiger auftretenden Salze verlieren bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser entweder gar nicht, oder nur unvollständig; das Krystallwasser des häufig in grösserer Menge im Quellwasser vorkommenden Gypses entweicht z. B. erst bei  $110$  bis  $120^\circ$ ; ebenso verliert Magnesiumsulfat erst bei  $180^\circ$  sein Krystallwasser vollständig. Es wird sich daher in vielen Fällen empfehlen, den bei  $100^\circ$  getrockneten und gewogenen Rückstand in einem Luftbad auf  $170$  bis  $180^\circ$  zu erhitzen, bis nach wiederholtem Erhitzen und Wägen zwei Wägungen dieselben Werthe liefern.

Die gefundenen Werthe für den Trockenrückstand bei 100° bzw. 180° werden auf 100 000 Theile Wasser berechnet.

## 2. Die Bestimmung der Härte.

Methode von CLARK. Die Härte des Wassers ist durch Calcium- und Magnesiumsalze bedingt; der Härtegrad eines Wassers richtet sich nach dem Gehalt desselben an diesen Salzen. Man nennt die Härte, welche ungekochtes Wasser zeigt, die „Gesammthärte“, die Härte, welche nach dem Kochen, Abfiltriren des entstandenen Niederschlags und Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen bleibt, die „bleibende oder permanente Härte“ und den Unterschied zwischen diesen beiden die „vorübergehende oder temporäre Härte“. Deutsche Härtegrade drücken die Einheiten von Calciumoxyd  $CaO$  in 100 000 Theilen Wasser aus, französische aber die Einheiten von Calciumcarbonat  $CO_3Ca$  in derselben Menge Wasser. Ein Wasser von 15 deutschen Härtegraden enthält also in 100 000 Theilen 15 Theile  $CaO$ , welche an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, sowie an Chlorwasserstoffsäure gebunden sein können. Beim Kochen des Wassers wird diejenige Menge Calcium und Magnesium, welche als Bicarbonat in Lösung ist, als neutrale Carbonate ausgefällt = vorübergehende oder temporäre Härte, während die Sulfate, Chloride und Nitrate dieser Metalle gelöst bleiben = bleibende oder permanente Härte.

Die Härte des Wassers bestimmt man mit einer Seifenlösung von bekanntem Gehalt, bzw. bekanntem Wirkungswerth; durch dieselbe werden die Calcium- und Magnesiumsalze als unlösliche fett-saure Salze vollständig ausgefällt; sind diese Metalle beseitigt und ist ein wenig Seifenlösung im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich beim Umschütteln ein mehrere Minuten bleibender dichter weisser Schaum; das Auftreten desselben zeigt uns also die Endreaction an.

Für die Härtebestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich:

1. Baryumchloridlösung. 0,523 g reines krystallisirtes Baryumchlorid ( $BaCl_2 + 2 H_2O$ ) werden auf 1 Liter Wasser gelöst; 100 ccm dieser Lösung entsprechen nach der folgenden Proportion:

$$\begin{array}{l} (BaCl_2 + 2 H_2O) : CaO \\ 244 \quad \quad \quad : 56 = 0,0523 : x \\ x : 0,012. \end{array}$$

0,012 g  $CaO$ , also 12 deutschen Härtegraden, da sie diejenige Menge Baryumchlorid in Lösung haben, welche 12 Milligramm  $CaO$  äquivalent ist.

2. Seifenlösung. 20 g reine Seife, Sapo medicatus der Apotheke, werden in einem Liter 50%igen Alkohols gelöst. Um diese Lösung einzustellen, bringt man 100 ccm der Baryumchloridlösung [1] in eine Glasstöpfelflasche von 200 ccm Inhalt und lässt aus einer Bürette von der Seifenlösung zufließen, Anfangs rascher, dann langsamer von  $\frac{1}{2}$  zu  $\frac{1}{2}$  ccm; nach jedesmaligem Zusatz der Seifenlösung schüttelt man tüchtig durch und fährt in dieser Weise fort, bis ein dichter Schaum entstanden ist, der sich mindestens 5 Minuten lang unverändert hält; in diesem Fall ist Endreaction da. Man hat dann die meist zu stark befundene Seifenlösung mit 50%igem Alkohol so zu verdünnen, dass 45 ccm derselben auf 100 ccm der Baryumchloridlösung bis zur Schaumbildung erforderlich sind. 45 ccm Seifenlösung zeigen dann 12 deutsche Härtegrade an, wenn man 100 ccm Wasser verwendet.

Die Bestimmung der Gesamthärte wird in der gleichen Weise wie die Einstellung der Seifenlösung mit 100 ccm Wasser ausgeführt. Das Schütteln muss immer gleichmässig geschehen; es empfiehlt sich von oben nach unten zu schütteln. Ist das Wasser zu hart, d. h. würden mehr als 45 ccm der Seifenlösung auf 100 ccm Wasser verbraucht werden, so ist der Versuch nach entsprechender Verdünnung so oft zu wiederholen, bis gut übereinstimmende Werthe erhalten werden. — Der Verbrauch an Seifenlösung steigt nicht genau in demselben Verhältnisse, wie die Härte zunimmt. FAISST und KNAUSS haben eine Tabelle ausgearbeitet, welche auf S. 225 folgt und welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifenlösung angiebt.

Der Gebrauch der Tabelle ist sehr einfach; ein Beispiel möge ihn erklären. Es sind bei einer Bestimmung 27,6 ccm Seifenlösung verbraucht worden; die nächst höhere Zahl, welche sich in den Tabellen verzeichnet findet, nämlich 28 ccm, zeigt 7 Härtegrade an; der Unterschied  $28 - 27,6 = 0,4$  multiplicirt mit 0,277, aus der Tabelle entnommen, giebt 0,11; dieser Werth muss von 7 abgezogen werden, um die richtigen Härtegrade, also 6,89, zu erfahren. — Oder man notirt zunächst die Härtegrade, welche mit der nächst niederen Zahl der Tabelle correspondiren, das ist  $26,2 = 6,5$  Härte-

grade. Die Differenz  $27,6 - 26,2 = 1,4$  multiplicirt mit 0,277 giebt den Werth 0,88, der zu 6,5 addirt werden muss, um die richtige Härte von 6,88 deutschen Härtegraden zu erfahren.

Die Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte. 300 ccm Wasser werden in einem geräumigen Kolben mindestens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten und zwar so, dass das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch destillirtes Wasser ersetzt wird. Nach dem Erkalten verdünnt man auf das ursprüngliche Volum [300 ccm], lässt den Niederschlag der Carbonate kurze Zeit absitzen und filtrirt ihn durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas ab. In 100 ccm des erhaltenen, klaren Filtrates wird in der angegebenen Weise die Härte bestimmt.

Die Bestimmung der verschwindenden oder temporären Härte. Zieht man die bleibende Härte von der Gesamthärte ab, so erfährt man die temporäre Härte, welche den vorhandenen Bicarbonaten von Calcium und Magnesium entspricht.

### 3. Die Bestimmung des Chlorgehaltes.

Chlor, das sich hauptsächlich als Chlornatrium im natürlichen Wasser vorfindet, wird am raschesten durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung nach MOHR bestimmt. — Man versetzt 100 ccm des Wassers mit 2 bis 3 Tropfen Kaliumchromatlösung [ $CrO_4K_2$ ] und lässt  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nach dem Umrühren eine bleibende, schwache Rothfärbung angenommen hat. Auch in dem Trockenrückstand des Wassers kann das Chlor maass- oder gewichtsanalytisch bestimmt werden; im letzteren Falle löst man den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser auf und fällt das Chlor mit Silbernitrat vollständig aus.

### 4. Die Bestimmung der Schwefelsäure.

Schwefelsäure wird am sichersten gewichtsanalytisch bestimmt, indem man 300 bis 500 ccm des Wassers mit verdünnter Salzsäure schwach ansäuert, in einem Becherglase zum Sieden erhitzt und mit einer heissen Baryumchloridlösung vollständig ausfällt. Nach mehrstündigem Stehen der Flüssigkeit auf dem kochenden Wasserbad wird das Baryumsulfat abfiltrirt, welches nach den früheren Angaben getrocknet, geglüht und gewogen wird.

### 5. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure.

Spuren von salpetersauren Salzen finden sich fast immer, auch in dem ganz reinen, guten natürlichen Wasser vor.

Qualitativer Nachweis der Salpetersäure. 1. Diphenylaminprobe. Man fügt zu 1 ccm des Wassers in einem Porcellanschälchen einige Körnchen Diphenylamin ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>NH und zweimal schnell hintereinander je 0,5 ccm reine, conc. Schwefelsäure. Wenn das Wasser in 100 000 Theilen 1 Theil Salpetersäure enthält, so tritt sofort Blaufärbung ein, bei einem Gehalt von nur 0,5 Theilen Salpetersäure aber erst nach einigen Minuten.

2. Brucinprobe. Zu 3 Tropfen Wasser bringt man in einem Porcellanschälchen einige Kryställchen Brucin und vorsichtig vom Rande her 3 bis 5 Tropfen reine conc. Schwefelsäure; drückt man die oben aufschwimmenden Kryställchen mit einem Glasstabe unter die Flüssigkeit, so färben sich dieselben für einige Augenblicke roth.

Die salpetrige Säure giebt die Diphenylamin- und Brucinprobe ebenfalls. Neben salpetriger Säure ist der Nachweis der Salpetersäure im Wasser wie folgt zu führen: Man bringt in zwei gleich weite Glaszylinder je 100 ccm des Wassers, fügt je einige Tropfen reine conc. Schwefelsäure und Jodzinkstärke hinzu und zu der einen Portion noch ein Stückchen metallisches Zink. Färbt sich die letztere Probe deutlich tiefer blau, so ist neben der salpetrigen Säure, welche durch die andere Probe angezeigt wird, auch Salpetersäure vorhanden.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure. Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure im Wasser sind viele Methoden ausgearbeitet. Dieselben sind in TIEMANN-GÄRTNER'S „Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer“ ausführlich behandelt und verweise ich auf dieses Werk. An dieser Stelle seien nur die Methoden von SCHULZE-TIEMANN, von ULSCH und von MARX-TROMMSDORF kurz erwähnt.

a) Nach dem Verfahren von SCHULZE-TIEMANN werden 300 bis 500 ccm Wasser in einer Schale vorsichtig bis auf etwa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den während des Eindampfens sich ausscheidenden Erdalkalicarbonaten in den etwa 150 ccm fassenden Rundkolben des auf S. 97 abgebildeten Apparates ohne Verlust gebracht. Im Uebrigen wird dann nach den früheren Angaben



verbrauchte Menge Indigolösung auf einmal möglichst rasch zufließen lässt, dann eventuell noch soviel bis zur schwachen Blaugrünfärbung. Die Indigolösung ist dann in dem Verhältniss zu verdünnen, dass etwa 8 ccm derselben 1 Milligramm (= 0,001 g)  $N_2O_5$  entsprechen.

Die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser selbst wird in der gleichen Weise ausgeführt, wie die Einstellung der Indigolösung, indem man 25 ccm des betreffenden Wassers mit 50 ccm der reinen, salpetersäurefreien Schwefelsäure versetzt und sofort die Indigolösung bis gerade zur Blaufärbung zufließen lässt. Dieser Versuch ist noch mindestens einmal zu wiederholen.

Berechnung. Es wird ausgerechnet, wieviel Theile  $N_2O_5$  in 100 000 Theilen Wasser sind.

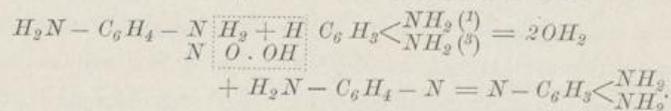
#### 6. Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure.

Salpetrige Säure soll in einem guten Trinkwasser nicht enthalten sein, indem sie fast nur in solchen Wässern vorkommt, welche einem mit faulender, organischer Materie durchsetzten Boden entstammen, oder in denen durch Mikroorganismen eingeleitete Zersetzungsprozesse stickstoffhaltiger Stoffe noch andauern. Aber auch in solchen Fällen finden sich nur sehr geringe Mengen von salpetriger Säure vor. — Salpetrige Säure lässt sich noch in Spuren durch die folgenden Reactionen sicher nachweisen.

1. Man versetzt 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und wenig Jodzinklösung; eine hierbei auftretende Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

2. Man versetzt 100 ccm des betreffenden Wassers in einem Glaszylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und wenig (etwa 1 ccm) einer farblosen Lösung von *m*-Phenylendiamin; enthält das Wasser salpetrige Säure, so tritt bei dieser Reaction eine gelbe bis gelbbraune Färbung ein; dieselbe beruht auf der Bildung des Azofarbstoffes Bismarckbraun oder Triamidoazobenzols,  $H_2N - C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{smallmatrix} < NH_2 \\ < NH_2 \end{smallmatrix}^1$ .

<sup>1</sup> Die Bildung des Bismarckbrauns aus *m*-Phenylendiamin und salpetriger Säure wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



Zur Darstellung des Reagens löst man 5 g reines, bei  $63^{\circ}$  schmelzendes *m*-Phenylendiamin  $C_6H_4(NH_2)_2$  in destillirtem Wasser auf, fügt sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und füllt mit destillirtem Wasser zum Liter auf. Sollte die Lösung von vornherein gefärbt sein oder sich beim Aufbewahren gefärbt haben, so ist sie vor dem Gebrauche durch Erwärmen mit wenig Blutkohle zu entfärben.

Quantitative Bestimmung. Quantitativ bestimmt man die salpetrige Säure meist nach dem colorimetrischen Verfahren von TROMMSDORF; für diese Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich:

1. Kaliumnitritlösung von bekanntem Gehalt. Man löst 2,5 g käufliches Kaliumnitrit in 1 Liter Wasser auf und ermittelt den Gehalt an salpetriger Säure ( $N_2O_3$ ) durch Titration mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung nach dem S. 148 gegebenen Verfahren; man berechnet dann, wieviel  $N_2O_3$  in 1 ccm der Kaliumnitritlösung enthalten ist und verdünnt dann so, dass 1 ccm derselben  $0,00001 \text{ g } N_2O_3 = 0,01 \text{ mg } N_2O_3$  enthält.

2. Zinkjodidstärkelösung wird nach dem S. 155 gegebenen Verfahren hergestellt und vor der Benützung auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

Man bringt 100 ccm des betreffenden Wassers in einen nicht zu weiten Glaszylinder (I) und beobachtet die Färbung, welche auf Zusatz von 3 ccm Jodzinkstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) eintritt; die Färbung zeigt sich bei so verdünnten Lösungen häufig erst nach einiger Zeit. — Zum Vergleiche bringt man möglichst rasch in 4 mit I gleichweite Glaszylinder je 100 ccm Wasser und 1, 2, 3 bezw. 4 ccm der Nitritlösung, ferner je 3 ccm Jodzinkstärkelösung und 1 ccm Schwefelsäure und vergleicht alsdann die entstandenen Färbungen mit der im Versuchszylinder I erhaltenen Färbung; es empfiehlt sich hierbei, je einen der 4 Versuchszylinder mit dem Cylinder I auf ein Stück weisses Papier zu stellen und von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule die Färbung zu betrachten. — Der ganze Versuch muss in den meisten Fällen noch einige Male mit wechselnden Mengen Nitritlösung wiederholt werden. Dieses colorimetrische Verfahren giebt nur innerhalb gewisser Grenzen genaue Werte. Man kann nach demselben nur dann die salpetrige Säure direct bestimmen, wenn 100 ccm des zu prüfenden Wassers mindestens 0,01 mg

und höchstens 0,04 mg  $N_2O_3$  enthalten. Ein geringerer Gehalt als 0,01 mg : 100 lässt sich diesem Wege kaum mehr bestimmen, dürfte auch von keinem Interesse sein und ein höherer Wert als 0,04 mg : 100 macht eine vorausgehende entsprechende Verdünnung nothwendig.

#### 7. Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks.

Das Ammoniak gelangt in den meisten Fällen als Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger organischer Substanzen in das Wasser und wird daraus durch die Bodenfiltration innerhalb kurzer Zeit wieder entfernt. Ein ungewöhnlich hoher Ammoniakgehalt eines natürlichen Wassers deutet daher meist auf eine frische Verunreinigung desselben mit organischen stickstoffhaltigen, in Zersetzung begriffenen Stoffen hin. Gewöhnlich enthalten, selbst stark verunreinigte Wässer, nur geringe Mengen von Ammoniak.

Das Ammoniak wird in den natürlichen Wässern, falls überhaupt solches vorhanden ist, colorimetrisch mit dem NESSLER'schen Reagens bestimmt, welches freilich nur innerhalb bestimmter Grenzen zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks verwendbar ist. — Gewisse Farbentöne sind dabei am besten erkennbar, wenn der Ammoniakgehalt des zu prüfenden Wassers zwischen 0,005 bis 0,1 Theilen  $NH_3$  in 100 000 Theilen Wasser schwankt. Enthält ein Wasser mehr als 0,1 : 100 000 Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit nach dem Zusatz von NESSLER's Reagens schon so intensiv gefärbt, dass man geringe Farbenunterschiede nicht mehr wahrnehmen kann; solche Wässer müssen vor der colorimetrischen Bestimmung entsprechend verdünnt werden. — Für diese Bestimmung ist eine Salmiaklösung von bekanntem Gehalte nothwendig.

3,147 g reines, bei  $100^\circ$  getrocknetes Ammoniumchlorid werden zu 1 Liter gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält 0,001 g  $NH_3$ . Für den Versuch selbst werden 50 ccm dieser conc. Lösung auf 1 Liter verdünnt. 1 ccm dieser verdünnten Lösung enthält 0,05 Milligramm  $NH_3$ .

Ausführung. Man vermischt 300 ccm des zu prüfenden Wassers in einem, wo möglich mit Glasstopfen verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Sodalösung und 1 ccm Natronlauge, schüttelt gut durch und stellt einige Zeit bei Seite, damit Calcium-, Magnesium und Eisen möglichst vollständig ausgeschieden werden. Nach 40 bis 50 Minuten kann man meist 100 ccm vom Niederschlag klar abgiessen, bringt diese in einen Glasylinder, fügt 1 ccm „Nessler“

hinzu und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Erscheint die Flüssigkeit roth oder dunkelroth gefärbt, so ist eine neue Portion mit soviel Wasser, 10, bezw. 20, 30 etc., ccm zu verdünnen, dass 1 ccm „Nessler“ in 100 ccm des verdünnten Wassers eine nur hellgelbe Färbung hervorruft. — Im anderen Falle operirt man mit der obigen Probe weiter.

Schon vorher hat man in 4 gleichweite Glascylinder je 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser mit 0,2, 0,5, 1 bis 2 ccm der obigen verdünnten Salmiaklösung, von welcher 1 ccm 0,05 mg  $NH_3$  enthält, vermischt und darauf 1 ccm „Nessler“ hinzugefügt. Man erfährt dadurch zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt. Der Versuch ist meist mit wechselnden Mengen von Salmiaklösung auf 100 ccm Wasser noch einige Male zu wiederholen. Die Färbungen vergleicht man erst einige Minuten nach eingetretener Reaction, indem man die betreffenden Cylinder auf ein weisses Papier stellt und von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule schaut. — Ueber die Bereitung von NESSLER's Reagens vgl. die Angaben auf S. 191.

#### 8. Die Bestimmung der organischen Substanz.

Die reinen natürlichen Wässer enthalten gewöhnlich nur sehr geringe Mengen organischer Stoffe; eine grössere Menge derselben kann in die Wässer übergehen, wenn diese einen Boden durchlaufen haben, welcher mit organischen, wasserlöslichen Abfällen durchsetzt ist. Dabei kommen die verschiedenartigsten Stoffe in Betracht.

Methode von KUBEL. Nach diesem Verfahren bestimmt man die Menge  $MnO_4K$ , welche durch die organischen Stoffe bei 10 Minuten langem Sieden reducirt wird. — Für diese Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich.

1.  $1/100$ -Normal-Oxalsäurelösung. Man verdünnt genau 10 ccm Normal-Oxalsäure auf 1 Liter oder löst 0,63 g reine krystallisirte Oxalsäure ( $C_2O_4H_2 + 2 H_2O$ ) zu 1 Liter auf.

2. Kaliumpermanganatlösung, annähernd  $1/100$  normal. Man löst 0,32 bis 0,35 g reines, krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser auf. Zur Einstellung dieser Lösung erhitzt man in einem geräumigen Kolben 100 ccm reines destillirtes Wasser mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, lässt 3 bis 4 ccm der Kaliumpermanganatlösung zufließen, kocht 10 Minuten lang und

fügt dann 10 ccm der  $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäure hinzu; schliesslich wird die hierbei farblos gewordene Flüssigkeit mit der Permanganatlösung bis zur schwachen Rötung versetzt. Da nach der früher aufgestellten Gleichung (S. 144) 5 Mol. Oxalsäure (= 630) 2 Mol. Kaliumpermanganat (= 316) äquivalent sind, so entsprechen 10 ccm  $\frac{1}{100}$ -Oxalsäure, welche 0,0063 g Oxalsäure enthalten, 0,00316 g  $MnO_4K$ . — 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normal-Permanganatlösung enthält somit 0,000316 g  $MnO_4K$ .

Ausführung. 100 ccm des betreffenden Wassers werden in einem Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und einer genügenden abgemessenen Menge der Kaliumpermanganatlösung versetzt, so dass die rote Farbe auch bei dem darauf folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem die Flüssigkeit 10 Minuten lang gekocht hat, setzt man 10, bezw. 20 ccm oder noch mehr  $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäurelösung hinzu, d. h. soviel, dass vollständige Entfärbung eintritt und titirt den Ueberschuss der Oxalsäure mit der eingestellten Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung zurück.

Berechnung. Beispiel: 9,7 ccm der benutzten Permanganatlösung entsprechen 10 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäurelösung, also auch 10 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normal-Permanganatlösung.

Auf 100 ccm Wasser wurden 15 ccm der Kaliumpermanganatlösung, 10 ccm  $\frac{1}{100}$ -Oxalsäurelösung und bis zur Rothfärbung 4,5 ccm  $MnO_4K$ -lösung verbraucht; im Ganzen also  $15 + 4,5 = 19,5$  ccm; von diesen wurden 9,7 ccm von der Oxalsäure verbraucht, somit  $19,5 - 9,7 = 9,8$  ccm von der organischen Substanz des Wassers. Nach  $9,7 : 10 = 9,8 : x$ ;  $x = 10,1$  entsprechen dieselben 10,1 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung; diese enthalten aber  $10,1 \times 0,000316 = 0,003192$  g  $MnO_4K$  = Menge, welche für die Oxydation der organischen Substanz von 100 ccm des Wassers verbraucht wurde. Der Oxydationswerth von 100 000 Theilen Wasser beträgt somit 3,192 Theile Kaliumpermanganat.

Beurtheilung. Bei der Beurtheilung der Wässer sind auf Grund des Ergebnisses der ausgeführten chemischen Analyse nach TIEMANN-GÄRTNER (Handbuch) im Allgemeinen die folgenden Sätze maassgebend:

Wässer, welche grössere Mengen von organischen, zumal stickstoffhaltigen Substanzen, welche beachtens-

werthe Mengen von salpetriger Säure oder Ammoniak enthalten, oder deren Gehalt an Salpetersäure und an den die organischen Fäulnissprodukte gewöhnlich begleitenden anorganischen Salzen: an Chloriden und Sulfaten der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, sowie an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums ein hoher ist, sind, sofern auch der örtliche Befund dafür spricht, für Genuss- und Hausgebrauchszwecke soweit als möglich auszuschliessen!

**Nachtrag.** Die Herstellung von NESSLER's Reagens. Ein in jeder Hinsicht vorzügliches NESSLER'sches Reagens wird nach der von L. W. WINKLER (Chemik.-Zeit. 1899, 23, 591) gegebenen Vorschrift folgendermaassen bereitet: „Mercurijodid 10, Kaliumjodid 5, Natriumhydroxyd 20, Wasser 100. Das Mercurijodid wird in einem kleinen Porcellanmörser mit Wasser verrieben, dann in eine Flasche gespült und das Kaliumjodid zugefügt; das Natriumhydroxyd wird in dem Reste des Wassers gelöst und die erkaltete Lauge mit dem Uebrigen gemengt. Die durch „Absetzen geklärte Flüssigkeit wird im Dunkeln aufbewahrt“.