

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.

## Fällunganalysen.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$x = 30,26.$$

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

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  $\frac{1}{10}$ - $\text{NO}_3\text{Ag}$ -lösung, welche von dem in 0,3 g Substanz enthaltenen *KBr*,

$y$  = ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{NO}_3\text{Ag}$ -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:

$$\text{I. } x + y = 25,4;$$

$$\text{II. } 0,01191 x + 0,00746 y = 0,3;$$

$$\text{aus I folgt } y = 25,4 - x;$$

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

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

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

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

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

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

0,6 ccm  $\frac{1}{10}$ - $\text{NO}_3\text{Ag}$ -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-Rhodanammoniumlösung; das Aequivalentgewicht des Rhodanammoniums  $CN \cdot SNH_4$  ist 76. 1 Liter der  $\frac{1}{10}$ -Normallösung enthält also 7,6 g Rhodanammonium. 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.

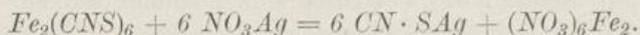
2. Nach VOLHARD. Lässt man Rhodanammiumlösung bei Gegenwart von Ferrisulfat zu einer Silbersalzlösung fließen, so scheidet sich Silberrhodanid  $CN \cdot SAg$  als weisser amorpher Niederschlag aus:



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:



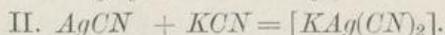
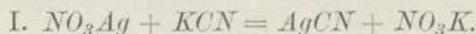
Die rothe Färbung bleibt erst dann bestehen, wenn sämtliches, ursprünglich in Lösung befindliche Silber als Rhodanid ausgefällt ist.

**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  $17^\circ$ ] 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.

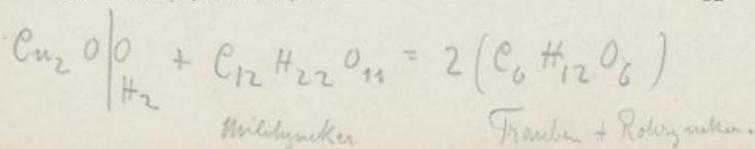
Uebungsbeispiel: Milch.

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.

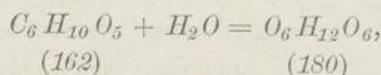
12



Ausführung. Man verdünnt 20 ccm ungekochte frische Milch mit Wasser auf 400 ccm, versetzt mit mehreren Tropfen verdünnter Essigsäure, so dass sich nach einigem Stehen ein flockiger, gut filtrirbarer Niederschlag bildet, filtrirt diesen ab und wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus. Durch die Essigsäure werden Casein und das Milchlipp ausgefällt; in den meisten Fällen werden 8 bis 16 Tropfen 10%iger Essigsäure genügen, um einen gut filtrirbaren Niederschlag zu erhalten. Das Filtrat wird in einer Schale zum Sieden erhitzt; hierbei coagulirt das Albumin der Milch. Es wird wiederum filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat gut gemischt, genau gemessen und ein Theil davon in eine Bürette gegossen. Andererseits werden 20 ccm „Fehling“ mit der 4fachen Menge Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt; zu dieser heissen Lösung lässt man die Milchzuckerlösung bis zur Endreaction fließen; sonst verfährt man, wie dies für die Titration des Traubenzuckers angegeben ist.

Die Bestimmung von Stärke und Dextrin mit Fehling'scher Lösung.

Stärke und Dextrin werden beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck fast vollständig in Traubenzucker übergeführt:



der dann durch Titration mit FEHLING'scher Lösung bestimmt werden kann.

1 g Stärke, bezw. Dextrin wird in einem Druckfläschchen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (etwa 10%  $SO_4H_2$ ) und 15 ccm Wasser in einer siedenden gesättigten Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung 6 Stunden lang erhitzt; nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt der Druckflasche auf 100 ccm, filtrirt die wenigen, fast immer ungelöst bleibenden Flöckchen ab und titirt den entstandenen Traubenzucker mit „Fehling“. — In Ermangelung eines Druckfläschchens benützt man eine Sodawasserflasche, muss dann aber mehr Substanz, etwa 5 g, in obigem Mischungsverhältniss anwenden.

Berechnung. Nach der obigen Gleichung entsprechen 180 Theile = 1 Mol. Traubenzucker 162 Theilen = 1 Mol. Stärke; nach der Proportion  $180 : 162 = 1 : x$ ;  $x = 0,9$  wird 1 g Traubenzucker aus 0,9 g Stärke erhalten.

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.