IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer**.1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur
und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Zur Hydrotimetrie. A. Müller*) macht darauf aufmerksam, dass die hydrotimetrische Bestimmung von Schwefelsäure, wie auch von Chlor, welche sich auf den Härteunterschied gründet, den ein gekochtes Wasser vor und nach der Fällung mit einer gewissen überschüssigen Menge Chlorbaryum (oder Baryumnitrat), beziehungsweise mit Silbernitrat zeigt, bei gehöriger Fällungsdauer, geschickter Ausführung und Anbringung der nöthigen Correctionen für stattfindende Verdünnung recht befriedigende Resultate liefert, jedoch nur dann, wenn in dem zu prüfenden Wasser mit geringem Magnesiagehalt der fragliche electronegative Bestandtheil dem Kalk einfach oder multipel äquivalent und der Ueberschuss des Fällungsmittels gering ist; einen je kleineren Bruchtheil aber jener electronegative Bestandtheil von dem Gehalt an Kalk und besonders an Magnesia, sowie von dem zugesetzten Fällungsmittel ausmache, um so mehr falle seine Bestimmung innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen und werde bei sehr vielen Wassern völlig trügerisch, in der Art, dass man sogar bisweilen zu negativen Werthen gelange. Eine auxiliäre Verminderung der bleibenden Härte oder der durch das Fällungsmittel künstlich erzeugten, sei nicht immer möglich und jedenfalls umständlich. Mit Recht empfehle daher H. Trommsdorff**) den Chlorgehalt lieber durch directe Titration mit Silberlösung bei Gegenwart von Chromsäure zu bestimmen, als auf dem Umwege mittels Seife. Die directe Titrirung lasse bei einiger Aufmerksamkeit den Chlorgehalt bis herunter zu 10 Milliontel annähernd finden. Wo es sich um Statistik handle, sei aber zu rathen, schon bei weniger geringem Chlorgehalt für die Titrirung eine grössere Menge Wasser, welche wenigstens 0,1 Milliatom oder 3,55 Mgrm. Chlor enthält, passend zu concentriren.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 793.

**) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 341.

Wo eine noch grössere Genauigkeit angestrebt wird, befolgt der Verf. ein Verfahren, welches er folgendermaassen beschreibt: Eine genügende Wassermenge wird, nach gehöriger Concentrirung, mit Salpetersäure angesäuert und heiss mit so viel Silberlösung gefällt, als die vorausgegangene Titrirung erfordert (oder es wird auch die titrirte Wasserportion selbst mit etwas Salpetersäure und einer äquivalenten Menge Salzsäure einige Zeit erwärmt). Nach völliger Klärung versetzt man einen kleinen Theil der Lösung mit (z. B. 0,25 oder 0,5 u. s. w. Zehntel CC.) Silberlösung, einen anderen mit äquivalenter Salzsäuremenge und beobachtet die Richtung und den Grad der Fällung.

Bei vorhandener Präponderanz giesst man die geprüften Theile zurück und halbirt das Ganze genau. Die eine Hälfte wird alsdann mit soviel desjenigen Reagens, welches (die stärkere) Trübung hervorgerufen hatte, versetzt, dass von ihm ein (geringer) Ueberschuss verbleibt. Darauf mischt man Theile beider Hälften in verschiedenen Verhältnissen, so dass die Mischungen in einer regelmässigen Stufenleiter die beiderseitigen Extreme mit ihren Ueberschüssen vermitteln. Aus 100 CC. Gesamtlösung erhält man z. B. zwei Hälften à 50 CC., No. I und No. V; indem man von jeder 20 CC. in ein auf 20 und auf 40 CC. graduirtes Proberöhrchen zusammengiesst, entsteht die Scalenummer III, und indem man je 10 CC. dieser Nummer einerseits mit 10 CC. von No. I und andererseits mit 10 CC. von No. V in einem auf 10 und auf 20 CC. graduirten Probirröhrchen mischt, entstehen No. II und No. IV mit je 20 CC. Lösung gleich wie die anderen Nummern. Je nach der verfügbaren Flüssigkeitsmenge kann man selbstverständlich von irgend welcher Cubiccentimeterzahl ausgehen z. B., auch von 25 CC. mit 5 CC. als Scalenummenge.

Nach vollständiger Klärung prüft man einen abgehobenen Theil zuvor derst von No. I und V auf ihren Reagenzüberschuss und schreitet von da nach der entgegengesetzten Seite. Nach der Intensität der stattfindenden Reaction ist es leicht, die Nummern anzugeben, zwischen welche die neutrale Grenze fällt.

Dass die fragliche Methode genaue Resultate liefern muss, liegt auf der Hand. Sie scheint etwas umständlich, allein abgesehen davon, dass sie bei zahlreichen, gleichzeitig auszuführenden Analysen eine grosse Anzahl nummerirter Probegläschen verlangt, sind die Handgriffe und Reactionen so einfach, dass irgend welche zuverlässige Person weit leichter darauf eingeebt werden kann, als auf eine befriedigende Gewichtsermittlung diffiçiler Niederschläge.

In ganz ähnlicher Weise verfährt man, *mutatis mutandis*, bei der Schwefelsäurebestimmung, wobei freilich noch die Schwierigkeit zu überwinden ist, dass man für geringe Schwefelsäuremengen (ca. 10 Mgrm.) zur Zeit noch keine so bequeme Methode besitzt, welche den Gehalt annähernd finden lässt, wie die Chlor-Silbertitration. Verf. hofft mittels Chromsäure, welche aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung den Baryt fast ebenso vollständig wie Schwefelsäure fällt, das gewünschte Ziel zu erreichen.

Entdeckung von Hämatoxylin im Rothwein. Nach Lapeyrère*) lässt sich die Reaction des Hämatoxylins auf Kupfersalze**) anwenden, um zu prüfen, ob ein Wein mit Blauholzextract gefärbt worden ist, indem ein mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd getränkter Filtrirpapierstreifen beim Eintauchen in solchen Wein blauviolett, in nicht künstlich gefärbtem Rothwein dagegen nur grau oder höchstens röthlichgrau gefärbt wird.

Prüfung der rothen Fruchtzuckersäfte. Bekanntlich versucht man die farbigen Fruchtsäfte durch Mischung von Fruchtäthern, Zuckersaft und den passenden Anilinfarben künstlich darzustellen. Obwohl nun Reactionen zur Erkennung dieser künstlichen Producte existiren, so kommen letztere doch immer wieder auf den Markt, weshalb H. Hager***) auf's Neue auf eine Prüfungsmethode der rothen Fruchtsäfte hinweist. Dieselbe ergibt sich aus folgender Zusammenstellung.

Aechter Syrup.

Künstlich gefärbter Syrup.

Mit dem gleichen Volum 25procentiger Salpetersäure gemischt:

Er bleibt roth.

Er wird gelb.

Mit dem gleichen Volum 10procentiger oder einer entsprechenden Menge concentrirter Kalilauge oder Aetzammoniak gemischt:

Er wird violett mit einem Stich in's Grünliche oder blaugrün oder schmutzig rothgrün.

Er wird zuweilen anfangs rosa, dann gelblich und im Verlaufe von mehreren Minuten fast oder ganz farblos.

Mit einem gleichen Volum Sodalösung vermischt:

Er wird lilafarben oder lilafarben-grünlich oder ganz grün.

Die Farbe bleibt unverändert, oder wird zuweilen um ein Weniges blasser.

*) Journ. de pharm. et de chim. durch polyt. Centralbl. 1870, p. 944.

**) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 2, p. 9, und Bd. 9, p. 382.

***), Journ. Chim. Bd. 11, p. 113.