

21
150
2

DV 4525²

Ueijel, Pharmaceut.

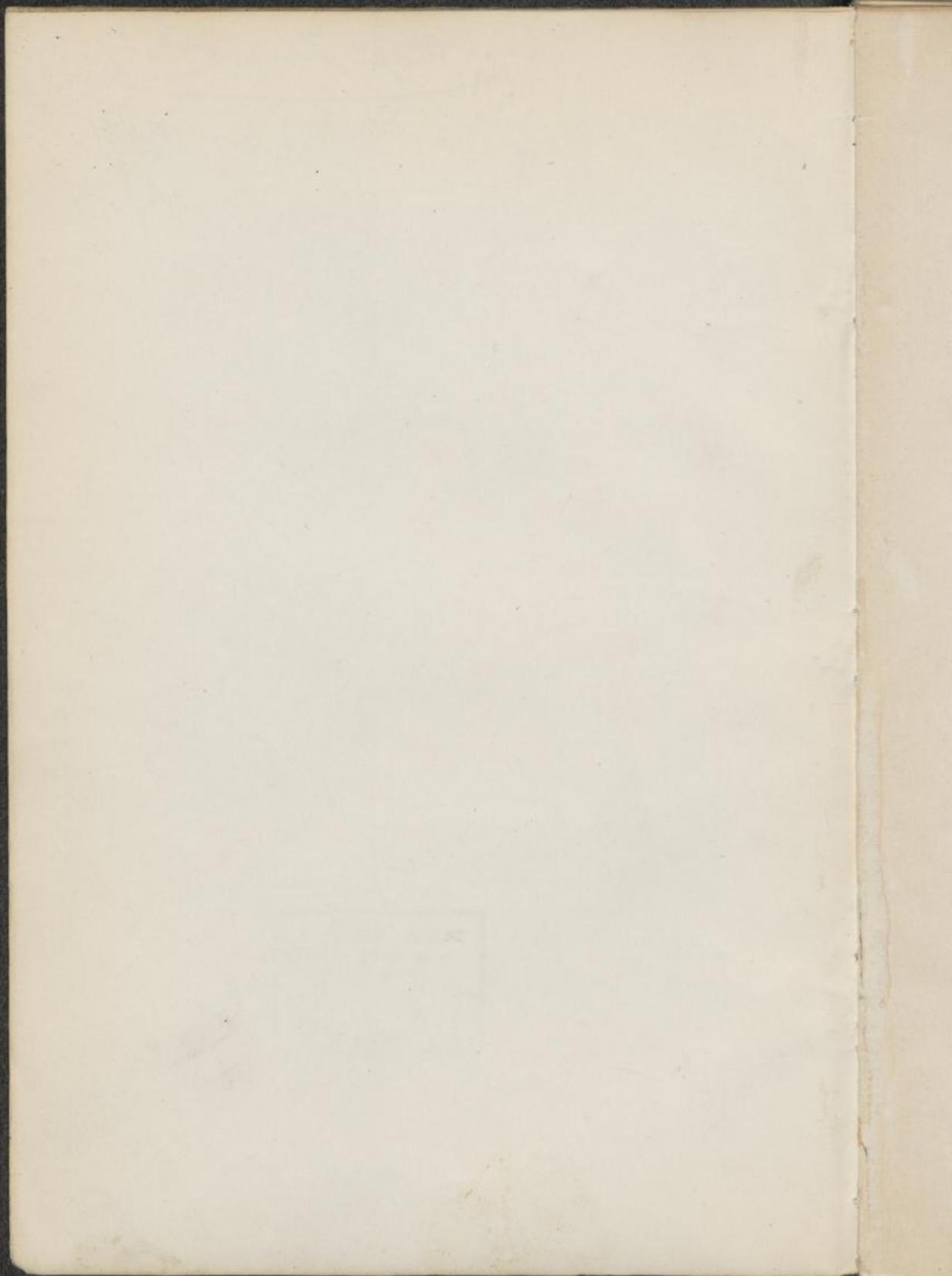
Fellenburg (Hessen Nassau).

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK

- Med.-Histor. Abt. -

DUSSELDORF

V 4564



Einführung
in die
MASSANALYSE.

Für junge Pharmazeuten

zum

Unterricht und zum Selbststudium.

Unter Berücksichtigung des Arzneibuches für das deutsche Reich
(Pharm. Germ. III) und der Ergänzungen desselben durch die
ständige Kommission für Bearbeitung dieses Arzneibuches

von

Dr. M. Vogtherr,
Vorsteher der Pharmazieschule in Weimar.

2te vermehrte Auflage.

Mit 18 Holzschnitten.

LEIPZIG,

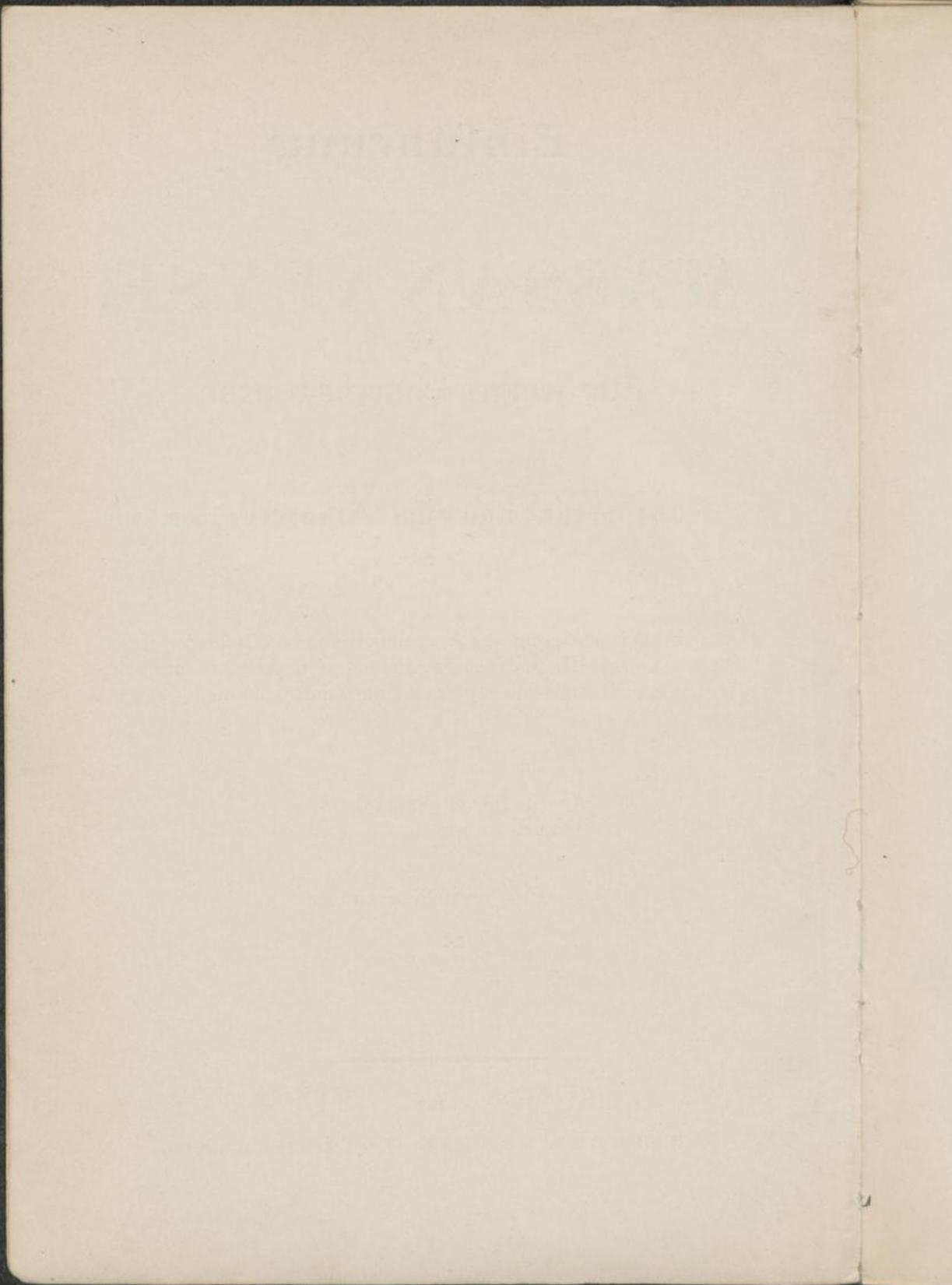
Thalstr. 2.

1895.

NEUWIED

a/Rhein.

HEUSER'S VERLAG (LOUIS HEUSER).



Vorwort zur ersten Auflage.

Die „Einführung in die Massanalyse“ sollte in erster Reihe als Leitfaden für die massanalytischen Arbeiten in der Pharmazieschule zu Weimar gelten. Als solcher giebt sie zunächst ungefähr den Umfang des massanalytischen Unterrichts für den sechsmonatlichen Cursus. — Da ich aber hoffen darf, dass auch Lehrlinge der Pharmazie, die diese Schule nicht besuchen, gern der Massanalyse näher treten werden, so war es mein Wunsch, auch zu diesen zu sprechen, und dadurch erklärt sich an manchen Stellen eine Ausführlichkeit, die einem kurzen Leitfaden sonst nicht zukommt. Vielleicht ist auch Anderen damit gedient, für die diese Zeilen nicht berechnet sind.

Zunächst ergab mir das „Arzneibuch für das deutsche Reich“ (Pharm. Germ. III) das Material, welches ich noch durch manche Methoden der Pharm. Germanica ed. altera (Pharm. Germ. II) und der Pharmacopœe-Commission des deutschen Apothekervereins vermehrte. Dies geschah nicht nur, um den Inhalt reichhaltiger zu machen, sondern auch, um dem Arbeitenden selbst ein Urteil über die Annehmlichkeit und die Ausführbarkeit der einzelnen Methoden an die Hand zu geben. — Mein Hauptaugenmerk aber richtete ich darauf, dem jungen Analytiker den Gedankengang der Berechnung aus den gefundenen Zahlenwerten stets klar zu machen, und habe zu diesem Zwecke in meinem „Massanalytischen Übungsbuche“, Leipzig und Neuwied, Heuser's Verlag (Louis Heuser), eine Reihe von Mustern gegeben, nach denen die Analysen berechnet werden können und die der Bedeutung der einzelnen Zahlen kurzen, aber zweckentsprechenden

Ausdruck verleihen. Ich glaube hierdurch dem Denken des Untersuchenden eine bestimmte Richtung zu geben, ohne für ihn die Gedankenarbeit zu thun und habe die Erfahrung gemacht, dass meine eignen Schüler in kurzer Zeit und sicher massanalytische Arbeiten ausführen und berechnen lernten. — Ein Anhang bespricht die qualitative und quantitative Wasser- und Harnanalyse, soweit sie häufiger in der Apotheke verlangt wird und von jungen Gehülften leicht ausgeführt werden kann und ich hoffe, auch damit den jungen Fachgenossen einen Dienst geleistet zu haben.

Als Hilfsmittel benutzte ich für die letzten beiden Abschnitte das „Handbuch der pharmaceutischen Chemie v. Prof. Dr. E. Schmidt“, die „chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung von Wasser von Prof. Dr. Tiemann und Prof. Dr. Gaertner“ und die „Harnanalyse von Neubauer und Vogel“. Bei der Wahl der Methoden bevorzugte ich die leichter ausführbaren, selbst dann, wenn durch andere anerkannt bessere Resultate erzielt werden, doch glaubte ich, der Eigenschaft meiner Schüler Rechnung tragen zu müssen.

Damit empfehle diese Zeilen einer freundlichen Beurteilung seitens der Standesgenossen.

Weimar 1891.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Auf Wunsch des Verlegers habe ich meiner „Einführung in die Massanalyse“ als Nachtrag eine Anzahl Neuaufnahmen und Veränderungen beigefügt, welche durch die „ständige Kommission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches“ dem Bundesrat zur Genehmigung vorgelegt worden sind, und wohl auch unverändert dessen Billigung erlangen werden. Sodann habe ich die acidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach *Geisler* aufgenommen, welche mir als eine bedeutsame Errungenschaft erschien, da Phosphorsäure bisher die einzige officinelle Säure war, deren Gehalt nicht durch Saturation bestimmt werden konnte. -- Zu der aus Gründen leichter Ausführbarkeit aufgenommenen *Mayrhofer'schen* Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser fügte ich noch die v. *Marx-Trommsdorf* hinzu, weil gleichartige Erfolge bei der ersteren doch allzu sehr von Nebenumständen abhängig sind, und die Methode von *Trommsdorf* für alltägliche Bedürfnisse recht brauchbare Resultate liefert. Für die Bestimmung des Zuckers im Harn habe ich auf besonderen Wunsch noch eine einfachere Methode gewählt. Endlich habe ich das ganze Buch neu durchgesehen, und eine Anzahl von Druckfehlern namhaft gemacht, die durch unglückliche Umstände und Mißverständnisse früher nicht mehr entfernt werden konnten.

Mögen auch diese Zeilen, die die Liebe zu unserm Fach und zu unserer Jugend diktiert hat, bei den Fachgenossen freundliche Aufnahme finden.

Weimar 1894.

M. Vogtherr.

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort	Seite III
-------------------	--------------

Allgemeiner Teil.

I. Geschichtliche Uebersicht	1
II. Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen	4
III. Molekulargewicht, Atomgewicht, Aequivalentgewicht	5
IV. Titrirte Lösungen	8
1. Normallösungen	9
2. Prozentlösungen. Allgemeine Prozent-Formel	9
3. Normallösungen als Prozentlösungen verwandt	9
4. Empirische Lösungen	14
V. Messinstrumente	15
1. Vollapparate	15
2. Teilapparate	17
3. Füllen von Büretten	21
VI. Ablesen der Flüssigkeitsvolumina	21
VII. Ueber die Analysenwage und deren Gebrauch	23
1. Verschiedene Wagen	23
2. Gewichte	25
3. Prüfung der Gewichte	25
4. Bestimmung des absoluten Gewichts eines Körpers	25
5. Bestimmte Mengen einer Substanz abzuwägen	29
6. Bestimmung des Gewichts gemessener Flüssigkeitsmengen	30
VIII. Prüfung der Massgefäße	30
IX. Praktische Ausführung der Analysen	32
X. Arten der Analysen; Indikatoren	34
XI. Berechnung der Analysen	36
1. Einfache Bestimmung	38
2. Direkte Prozentbestimmung	40
3. Einfache Restanalyse	42
4. Restanalyse mit direkter Prozentbestimmung	44
5. Einfache Differenzanalyse	46
6. Differenzanalyse mit direkter Prozentbestimmung	48

Spezieller Teil.

I. Saturationsanalysen; Alkalimetrie und Acidimetrie	50
1. Bereitung der Indikatorflüssigkeiten	50
2. Massflüssigkeiten, ihre Herstellung und Urprüfung	53
a) Darstellung der Normalsalzsäure	53
b) Darstellung der Normalkalilauge	56
3. Alkalimetrie	58
A. Analyse löslicher Hydrate und Carbonate	58
—I. Kalkwasser	58
—II. Ammoniak	59
III. Natronlauge	60
IV. Aetzkali	61
— V. Kalilauge	62
VI. Pyridin	63
— VII. Kaliumcarbonat	63
VIII. Liq. Kalii carbonici	65
— IX. Natriumcarbonat	65
X. Lithiumcarbonat	66
B. Analyse in Wasser unlöslicher Hydrate, Oxyde und Carbonate alkalischer Erdmetalle	68
I. Kalkstein oder Kreide	68
4. Acidimetrie	69
A. Einfache Bestimmungen und direkte Prozentbestimmungen	69
I. Essig	69
— II. Essigsäure	71
III. Verdünnte Essigsäure	72
IV. Ameisensäure	72
— V. Salzsäure	73
— VI. Salpetersäure	74
VII. Aluminiumacetat	75
VIII. Aluminiumsulfat	76
IX. Honig	77
X. Tamarindenmus	78
B. Bestanalysen	79
I. Chloralhydratlösung	79
II. Wismutsubnitrat	80
II. Oxydimetrie	81
A. Titerstellung der Chamaeleonlösung	82
B. Oxydationsanalysen	88
I. Metallisches Eisen (Pharm. Germ. II.)	88
II. Reduziertes Eisen (Pharm. Germ. II.)	89
III. Ferrosulfat	92
a) Ferrum sulfuricum purum	92
b) Ferrum sulfuricum siccum	94
IV. Ferrisalze	94
V. Ferrosalze neben Ferrisalzen	96

VIII

	Seite
VI. Oxalsäure	98
VII. Calciumsalze	99
a) Kalkstein	101
b) Calciumsalze in Brunnenwasser	102
III. Jodometrie	104
1. Darstellung der Normallösungen	105
a) der Zehntelnormal-Jodlösung	105
b) der Zehntelnormal- Natriumthiosulfatlösung	105
2. Stärkelösung als Indikator	106
A. Analysen, mit dem Auftreten freien Jods endigend	107
I. Arsenige Säure	107
a) Acidum arsenicosum	108
— b) Liq. Kalii arsenicosi	109
II. Schweflige Säure und Schwefeldioxyd	110
B. Analysen, bei denen freies Jod durch Natriumthiosulfatlösung gebunden wird	111
I. Freies Jod	111
a) Jodum	112
b) Tinctura Jodi	113
II. Freies Chlor, Chlorwasser	114
III. Chlorkalk	115
IV. Bleichflüssigkeit	117
V. Ferrichlorid; Ammonium chloratum ferratum	119
VI. Liq. Ferri acetici	120
VII. Ferrum citricum oxydatum	121
VIII. Ferrum oxydatum saccharatum	122
IX. Ferrum carbonicum saccharatum	124
— X. Metallisches Eisen (Ph. G. III.)	126
— XI. Metallisches Eisen neben Oxyden; Ferrum reductum Ph. Germ. III.	128
XII. Mercurrotannat	130
XIII. Manganhyperoxyd	133
XIV. Kaliumchlorat	134
XV. Kaliumjodat	135
XVI. Kaliumbromat	136
XVII. Kaliumchromat und -dichromat	136
XVIII. Jodmetalle — Jodkalium	138
IV. Fällungsanalysen	139
Bestimmungen mit Silbernitrat	139
Darstellung der Normallösungen	139
a) Zehntelnormal-Silbernitratlösung	139
b) Zehntelnormal-Natriumchloridlösung	140
c) Kaliumchromatlösung als Indikator	140
Ausführung der Analysen	
I. Chlormetalle	141

IX

	Seite
II. Chloride neben Bromiden	142
a) Bromkalium neben Chlorkalium	145
b) Bromnatrium neben Chlornatrium	147
c) Bromammonium neben Chlorammonium	149
III. Silbernitrat	150
Argentum nitricum cum Kalio nitrico	151
— IV. Bittermandelwasser	153
a) der Pharm. Germ. II.	153
b) der Pharm. Germ. III.	155
Schlussbemerkungen	157

Anhang.

I. Untersuchung von Trinkwasser	158
Anforderungen an ein gutes Trinkwasser	158
A. Probenahme des Wassers	159
B. Qualitative Untersuchung	159
Gang derselben	160
I. Prüfung auf Ammoniak und Ammoniumsalze (Vor-	
bereitung)	160
II. Prüfung auf Calciumsalze	160
III. „ „ oxydierbare organische Substanzen	160
IV. „ „ Farbe und Klarheit	161
V. „ „ Geruch und Geschmack	161
VI. „ „ freie und gebundene Kohlensäure	161
VII. „ „ Sulfate	161
VIII. „ „ Chloride	161
IX. „ „ Nitrate	162
X. „ „ Nitrite	162
XI. „ „ Ammoniak (Ausführung)	162
XII. „ „ Magnesiumsalze	163
XIII. „ „ Eisensalze	163
XIV. „ „ Bleisalze	163
XV. „ „ Schwefelwasserstoff	163
XVI. „ „ Mikroskopische Beschaffenheit	163
C. Quantitative Untersuchung	164
Verhältnis der einzelnen Bestandteile im Wasser	
I. Bestimmung des Abdampfrückstandes	165
II. „ „ der oxydierbaren organischen Substanz	165
III. „ „ der Härte	167
a) Härtebestimmung nach Clark	167
b) Härtebestimmung nach Hehner, modificiert von	
Vogtherr	172
IV. Bestimmung des Calciums und Magnesiums	174
V. „ „ der Schwefelsäure	179

	Seite
VI. Bestimmung des Chlors	180
VII. „ der Salpetersäure	180
VIII. „ der salpetrigen Säure und des Ammoniaks	182
II. Untersuchung des Wassers zum Gebrauch als Kesselspeisewasser	184
1. Bestimmung der durch Kalk fällbaren Substanzen	184
2. Bestimmung der durch Soda fällbaren Substanzen	184
3. Reinigung des Wassers	184
III. Untersuchung des Harns	185
A. Qualitative Untersuchung	186
I. Farbe und Klarheit	186
II. Consistenz	186
III. Geruch	186
IV. Reaktion	186
V. Sedimente	187
VI. Harnstoff	188
VII. Harnsäure	188
VIII. a) Calcium- und Magnesiumphosphat	188
b) Calciumoxalat	188
IX. Gallenfarbstoffe	189
X. Schleim (Mucin)	189
XI. Blut	189
XII. Eiweiss	189
XIII. Zucker	190
B. Quantitative Untersuchung	190
I. Specifisches Gewicht	190
II. Feste Stoffe im Harn	190
III. Freie Säure	191
IV. Harnstoff	191
V. Harnsäure	192
VI. Phosphorsäure	192
1. Gesamtphosphorsäure	194
2. Phosphorsäure an Erdalkalimetalle gebunden	194
3. Phosphorsäure an Alkalimetalle gebunden	195
VII. Eiweiss	195
VIII. Zucker	195
Tabelle der Atomgewichte einiger Elemente.	

Nachträge.

I. Saturationsanalysen	199
4. Acidimetrie	199
I. Acetum pyrolignosum rectificatum	199
XI. Phosphorsäure	199
XII. Bromwasserstoffsäure	201
XIII. Kamphersäure	202

	Seite
III. Jodometrie	
1. b) Titerstellung der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nach Vollhardt	203
A. Analysen, mit dem Auftreten freien Jods endigend	204
I. b) Liq. Kalii arsenicosi	204
B. Analysen, bei denen freies Jod durch Thiosulfatlösung ge- bunden wird	204
VI. Liq. Ferri acetici (subacetici)	204
VII. Ferrum citicum	204
VIII. Ferrum oxydatum saccharatum	205
IX. Ferrum carbonicum saccharatum	205
IX. a. Ferrum sulfuricum siccum	206
X. Ferrum pulveratum	207
XI. Ferrum reductum	207
IV. Fällungsanalysen	208
II. Chloride neben Bromiden	208
d. Chlorwasserstoffsäure neben Bromwasserstoffsäure	208
IV. Bittermandelwasser	210
Untersuchung des Trinkwassers	210
C. Quantitative Untersuchung	210
VII. Bestimmung der Salpetersäure	210
Untersuchung von Harn	213
VIII. Bestimmung von Zucker im Harn	213

Berichtigungen.

Seite	Zeile	v. o. lies:	verb. sich mit	statt in
"	7	" o. "	2 Mn SO ₄ + 8 H ₂ O	" Mn SO ₄
"	30	" o. "	0,975 u. 9,75	" 0,955 u. 9,55
"	52	" o. "	entsteht	" wird
"	67	" u. "	des deutschen	" und der
"	68	" u. "	Phenol-phtaleïn	" Phenolph-taleïn
"	69	" o. "	g-aeq von CaCO ₃	" gaeq-CaCO ₃
"	70	" o. "	60	" 30
"	75	" o. "	Kaliumaluminat	" Kalium aluminat
"	80	" o. "	Lakmunstinctur	" Phenolph-taleïn
"	88	" u. "	8 H ₂ O	" 4 H ₂ O
"	90	" u. "	20 HCl + 8 H ₂ O	" 20 HCl
"	97	" o. "	verdünnter	" verdünnte
"	102	" u. "	vollkommener	" vollkommene
"	106	" u. "	Zinco	" Zinco
"	106	" u. "	verdünnt	" ver-dünnt
"	108	" o. "	Kaliumbicarbonat	" Kaliumcarbonat
"	110	" o. "	abgemessen	" abgewogen
"	111	" u. "	blaugrün	" glaugrüne
"	113	" o. "	127	" 172
"	119	" o. "	vollzieht	" vollzieht
"	128	" o. "	Aeq.	" Aq.
"	129	" o. "	100	" 50
"	131	" u. "	Prozentwertformel	" Prozentformel
"	135	" o. "	Aeq. Gew.	" g-Aeq. Gew.
"	140	" o. "	Zehntelnormal	" Zentelnormal
"	142	" u. "	Ag NO ₃	" Ag Nos
"	144	" u. "	n cem	" 10 cem
"	148	" u. "	Aequivalent	" Atom
"	158	" u. "	0,972	" 0,955
"	158	" u. "	0,1000	" 0,1018
"	174	" o. "	100 cem Trinkwasser	" 100 cem
"	176	" o. "	$\frac{1}{10}$	" $\frac{1}{1}$
"	177	" o. "	21,3	" 21,2
"	183	" o. "	Grenzwerte	" Grenzwerte

In der Tabelle der Atomgewichte S. 198 ist hinter Bor einzufügen:
Brom — Br — 80.

Einführung in die Massanalyse.

Allgemeiner Teil.

I. Geschichtliche Uebersicht.

Die Chemie hat, ehe sie zu ihrer heutigen Höhe gelangte, eine grosse Anzahl von Entwicklungsstadien durchmachen müssen. Von Zeit zu Zeit treten Männer in den Vordergrund, die durch tieferes Denken und schärferen Blick das Studium unserer Wissenschaft in neue Bahnen lenken und dadurch als Propheten einer neueren Zeit, als epochemachende Gestalten erscheinen. Diese allmähliche, schrittweise Entwicklung zerfällt deutlich in zwei grosse Zeitalter, deren Ausdehnung so verschieden ist, als die Ziele, die sie verfolgten und die Erfolge, die sie erlangt haben, so verschieden, wie die Mittel, die sie zur Erreichung dieser Ziele anwandten. — Das erste Zeitalter reicht bis ans Ende des vorigen Jahrhunderts; seinen Anfang nimmt es im grauen Altertume. Man könnte es das empirische oder Versuchszeitalter nennen, insofern die Chemiker von dazumal weniger nach einem Plane arbeiteten, und sich ihrer Ziele weniger bewusst, durch Verbindung oder Zersetzung gegebener Stoffe neue erzeugten, deren Wert, Natur und Zusammensetzung ihnen meist unbekannt blieb. Die ganze Arbeit verfolgte oft nur selbstsüchtige Zwecke, da man oft nur darauf bedacht war, durch irgend einen glücklichen Zufall den Stein der Weisen zu finden, das grosse Magisterium, das alle Stoffe in Gold, und das kleine Magisterium, das alle Stoffe in Silber verwandeln sollte. Mit dem Auftreten

Lavoisier's (geb. 1743, guillotiniert 1794) war dem planlosen Umherirren auf chemischem Gebiet ein plötzliches Ende bereitet. Als er den Sauerstoff kennen gelernt hatte und mit der Wage in der Hand die Zusammensetzung der Körper studierte, kam neues Leben in die chemische Wissenschaft und die folgenden Jahrzehnte waren der eifrigen Erforschung der früher gefundenen Stoffe gewidmet. Deshalb erscheint diese neue Zeit als eine kritische, untersuchende und sondernde. — Auf dem Boden dieser Arbeiten erwachsen die ersten Versuche der chemischen Analyse und schon in jener ersten Zeit wirklich wissenschaftlicher Behandlung der Chemie finden wir auch die ersten Anfänge der Massanalyse.

Die ersten volumetrischen Untersuchungen wurden in Frankreich gemacht. *Descroizilles* gab zu Ende des vorigen Jahrhunderts eine volumetrische Prüfung der Potasche an, die darin bestand, dass er sie mit einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt sättigte und den Neutralitätspunkt durch Eintauchen von Lakmuspapier feststellte. *Gay-Lussac* (1778—1850), welcher recht eigentlich als der Vater der Massanalyse bezeichnet werden muss, änderte dies Verfahren in mehrfacher Hinsicht ab. Zunächst stellte er die Schwefelsäure so, dass jeder Teilstrich seines Messgefäßes ($\frac{1}{2}$ cc.) 1% durch sie gesättigtes Kali anzeigte, sodann färbte er die Flüssigkeit mit Lakmusauszug und endlich, weil die entwickelte Kohlensäure eine genaue Erkennung des Farbumschlages nicht zuließ, beendete er die Operation durch die Betupfung von Lakmuspapier mit der Flüssigkeit. Hierdurch, sowie durch Einführung besserer volumetrischer Apparate (Giessbürette) förderte *Gay-Lussac* die Entwicklung massanalytischer Operationen ausserordentlich. Auch erfand er selbst in späteren Jahren eine Anzahl wichtiger und viel angewandter massanalytischer Methoden, so 1835 die Bestimmung der Bleichkraft des Chlorkalks durch Indigolösung und 1840 die Bestimmung der Chloride durch Fällung mittelst titrierter Silbernitratlösung. *Varentrapp & Will* veröffentlichten hierauf eine Stickstoffbestimmung für die organische Elementaranalyse, bei der der Stickstoff als Ammoniak gewonnen und dieses in titrierter Säure aufgefangen wird. Durch Bestimmung der noch ungesättigten Säure mittelst Kalilauge von bekanntem Gehalt gelang die Ermittlung des entwickelten Ammoniaks und damit die des vorhandenen Stickstoffs. Von Anfang der 50er Jahre an beteiligte sich *Mohr* lebhaft an diesen

Arbeiten. Durch seinen Geist, seine umfassenden Kenntnisse und seinen praktischen Blick gelang es, der Massanalyse eine solch' achtunggebietende Stellung in der Technik zu verschaffen, dass heute die chemische Analyse ohne Titriermethoden nicht mehr denkbar ist. Den Grund hierzu legte sein 1855 in erster Auflage erschienenes „Lehrbuch der Titriermethode“, welches heute noch immer neue Auflagen erlebt und in wenig chemischen Laboratorien fehlen dürfte. *Mohr's* erster Schritt bestand darin, dass er bei alkalimetrischen Bestimmungen die Schwefelsäure *Gay-Lussac's* durch reine krystallisierte Oxalsäure ersetzte, und auf die Vorteile hinwies, die in der Anwendung von Verbindungsgewichten bei Herstellung der volumetrischen Lösungen liegen. Sodann führt er an Stelle der zerbrechlichen *Gay-Lussac's*chen Giessbürette die Tropfbürette, besonders die nach ihm benannte Quetschhahnbürette ein, die ganz allgemeine Aufnahme fand. — Als dann kurz darauf *Hempel* die Oxydations- und Reduktionsanalysen mittelst Kaliumpermanganat veröffentlichte, war es *Mohr*, der zur Gehaltsbestimmung der Kaliumpermanganatlösung die reine krystallisierte Oxalsäure vorschlug und anwandte. 1853 erfand *Bunsen* die Jodometrie. Er wollte zuerst die Oxydation der SO_2 durch freies Jod und Wasser zu H_2SO_4 zum Ausgangspunkt einer Reihe von Analysen machen, eine Methode, die wegen der leichten Veränderlichkeit einer wässrigen SO_2 -Lösung eine allgemeine Anwendung nicht fand, bis *Mohr* an Stelle von SO_2 zunächst arsenigsaures Natrium, später Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) setzte. Mit dieser verbesserten Methode bestimmte nun *Mohr* freies und gebundenes Jod, Chlor, unterchlorige und Chlorsäure, überhaupt die meisten Körper, die Jod frei machen oder freies Jod binden können. Die gleiche Methode benutzte *Bunsen* zur Prüfung des Chlorkalks. Endlich in der Mitte der 50er Jahre gebrauchte *Mohr* zum ersten Male chromsaures Kalium als Indikator bei der Fällung der Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide durch titrierte Silbernitratlösung. Seit jener Zeit ist die Anzahl massanalytischer Methoden ins Unendliche gewachsen und wir sind heute im stande, einen grossen Teil der chemischen Elemente und Verbindungen massanalytisch zu bestimmen.

II. Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen.

Die Bestandteile einer chemischen Verbindung erfährt man teils durch Synthese, teils durch Analyse. Synthese oder Aufbau (von σύν zusammen und τίθημι setzen) einer chemischen Verbindung ist die Vereinigung der Elemente zu der fraglichen Verbindung. Analyse oder Trennung (von ἀναίωω auflösen, trennen) der Bestandteile beruht auf der Reindarstellung der Elemente selbst oder neuer charakteristischer Verbindungen, die die Elemente sicher erkennen lassen. Wir erkennen z. B. die Zusammensetzung des Schwefeleisens, indem wir Eisen mit Schwefel zusammenschmelzen (der Vorgang heisst Synthese) oder indem wir den Schwefel z. B. in Form von Schwefelwasserstoff abscheiden und das Eisen in Eisenoxyd überführen (Weg der Analyse). Aus dem Schwefelwasserstoff erhält man durch Oxydationsmittel Wasser und Schwefel; aus dem Eisenoxyd durch Einwirkung von Wasserstoff metallisches Eisen.

Die Analyse, der diese Erläuterungen gewidmet werden, fragt bald nach Art der einzelnen Bestandteile (qualitative Analyse), bald nach der Menge derselben (quantitative Analyse). Jeder quantitativen Analyse muss aber eine qualitative vorangehen, welche die Stoffe ermittelt, die dann ihrer Menge nach bestimmt werden sollen.

Die quantitative Analyse trennt man wiederum in Gewichtsanalyse und Massanalyse.

Die Gewichtsanalyse scheidet die Elemente aus den Verbindungen frei oder in Verbindungen von bekannter Zusammensetzung ab, welche ohne Veränderung wägbare sind und das Element in konstanten Mengen enthalten. Die abgeschiedenen Elemente oder die eben erwähnten Verbindungen derselben werden dann gewogen und die Menge des gesuchten Elements aus dem gefundenen Gewicht berechnet.

Die Massanalyse wägt nicht das Endresultat, sondern sie führt eine in allen ihren Vorgängen genau gekannte Reaktion durch Lösungen von bekanntem Gehalt an wirksamer Substanz (Massflüssigkeiten) aus und schliesst aus dem Volumen der verbrauchten Massflüssigkeit auf die Menge des gesuchten Stoffes.

III. Molekulargewicht, Atomgewicht, Aequivalentgewicht.

Um einen Körper massanalytisch bestimmen zu können, ist es nötig:

1) eine chemische Zersetzung desselben ausfindig zu machen, welche glatt und ohne Nebenwirkungen verläuft und deren Beendigung durch irgend eine Erscheinung sicher erkannt werden kann:

2) die Gewichtsmengen genau zu kennen, welche von den dabei beteiligten Agentien gegenseitig in Wechselwirkung treten.

Die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung wird durch die Formel ausgedrückt. Diese Formel ist eine Molekularformel, d. h. sie umfasst die kleinste Gewichtsmenge einer Verbindung, die im freien Zustande vorkommt. Addiert man die Atomgewichte der einzelnen Elemente, nachdem man sie mit dem Index multipliziert hat, den jedes Element in der Formel führt, so erhält man das Molekulargewicht der Verbindung, z. B. $H_2SO_4 = 2.1 + 1.32 + 4.16 = 98$ (Molekulargewicht der Schwefelsäure).

Atomgewicht ist die kleinste Gewichtsmenge eines Elements, die in seinen Verbindungen vorkommt. Da jede Verbindung aus mindestens 2 verschiedenartigen Atomen besteht, der Begriff des Atoms und Atomgewichts aber nur für kleinste Teile von gleichartiger Beschaffenheit gilt, so können diese Bezeichnungen nur für Elemente gebraucht werden. Dagegen haben die Regelmässigkeiten, die die gasförmigen Elemente übereinstimmend mit zusammengesetzten Gasen zeigen, zu der Annahme geführt, dass das Molekulargewicht der Elemente gleich dem doppelten Volumengewicht (spec. Gew., bezogen auf Wasserstoff) sei und da das Volumengewicht der Elemente in den bei Weitem meisten Fällen dem Atomgewicht gleich ist, so kann meist das doppelte Atomgewicht der Elemente auch als das Molekulargewicht angesehen werden. Dasselbe ist für die Massanalyse von geringer Wichtigkeit.

Die Molekular-Formeln drücken indessen nicht direkt das Verhältnis aus, in dem Verbindungen sich gegenseitig zersetzen. Dieses Verhältnis ist von dem Molekulargewichtsverhältnis verschieden und wird als Aequivalentgewicht unterschieden. — Zur Erläuterung des Aequivalentgewichtes dienen folgende Sätze:

1) Das Aequivalentgewicht eines Elements ist die Gewichtsmenge desselben, die sich mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbindet.

35,5 g Cl	verb. sich	mit	1 g H,	also Aequiv.-Gew.	$\frac{35,5}{1} = 35,5$
16,0 g O	"	"	2 g H,	"	$\frac{16}{2} = 8,0$
14,0 g N	"	"	3 g H,	"	$\frac{14}{3} = 4,66$
12,0 g C	"	"	4 g H,	"	$\frac{12}{4} = 3,0$

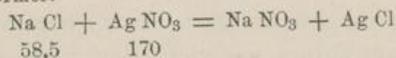
Da man die Fähigkeit eines Elements, 1 Gew.-Th. H zu binden, seine Wertigkeit oder Valenz nennt, so kann man diesen Satz auch so ausdrücken:

2) Das Aequivalentgewicht eines Elements ist gleich seinem Atomgewicht, dividiert durch die Valenz:

Cl	Atomgew.	35,5;	Valenz	1	Aeq.-Gew.	$\frac{35,5}{1} = 35,5$
O	"	16,0;	"	2	"	$\frac{16}{2} = 8,0$
N	"	14,0;	"	3	"	$\frac{14}{3} = 4,66$
C	"	12,0;	"	4	"	$\frac{12}{4} = 3,0$ u. s. f.

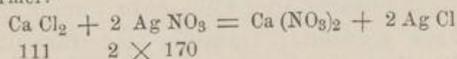
3) Die Aequivalentgewichte zweier Verbindungen sind diejenigen Gewichtsmengen, die einander gegenseitig oder die gleiche Menge einer dritten Verbindung zersetzen, die also gegen einander oder gegen eine dritte Verbindung die gleiche Wirkung ausüben.

Nach der Formel:



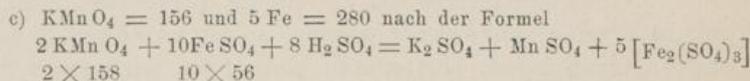
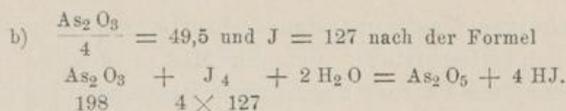
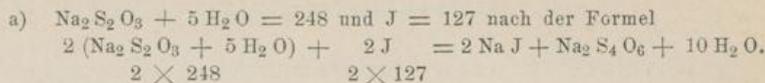
zersetzen sich 58,5 g Na Cl mit 170 g Ag NO₃; sie sind deshalb äquivalent.

Nach der Formel:



zersetzen sich 111 g Ca Cl₂ mit 2 × 170 g Ag NO₃; sie sind deshalb zunächst einander äquivalent; vergleichen wir aber Na Cl und Ca Cl₂ mit einander, so finden wir, dass 58,5 g Na Cl und 111 g Ca Cl₂ einander nicht äquivalent sind, weil sie nicht gleiche, sondern ungleiche Mengen Ag NO₃ zersetzen; dagegen sind 58,5 g Na Cl und $\frac{111}{2}$ oder 55,5 g Ca Cl₂ äquivalent, weil sie beide die gleiche Menge, nämlich 170 g Ag NO₃ zersetzen.

In gleicher Weise ergeben sich als äquivalent:



u. s. f. Weitere Beispiele ergeben sich später.

Säuren und Basen sind äquivalent, wenn die vertretbaren Wasserstoffe in gleicher Anzahl vorhanden sind. Da die vertretbaren Wasserstoffe die Basicität der Säuren und die Acidität der Basen bilden, so kann man folgende Sätze aufstellen:

4) Das Aequivalentgewicht einer Säure ist gleich ihrem Molekulargewicht dividiert durch ihre Basicität; die Basicität einer Säure bestimmt sich durch die Anzahl der durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome.

Salzsäure	ClH	Mol.-Gew. 36,5;	Basicit. 1;	Aeq.-Gew. 36,5
Salpetersäure	NO ₃ H	„ 63,0;	„ 1;	„ 63,0
Essigsäure	C ₂ H ₃ O ₂ H	„ 60,0;	„ 1;	„ 60,0
Ameisensäure	CHO ₂ H	„ 46,0;	„ 1;	„ 46,0
Schwefelsäure	SO ₄ H ₂	„ 98,0;	„ 2;	„ 49,0
Kohlensäure	CO ₃ H ₂	„ 62,0;	„ 2;	„ 31,0
Oxalsäure	C ₂ O ₄ H ₂ + 2H ₂ O	„ 126,0;	„ 2;	„ 63,0
Weinsteinsäure	C ₄ H ₄ O ₆ H ₂	„ 150,0;	„ 2;	„ 75,0

5) Das Aequivalentgewicht einer Basis ist gleich dem Molekulargewicht derselben, dividiert durch ihre Acidität. Die Acidität einer Basis ergibt sich aus der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen, z. B.

Kaliumhydrat	KOH	Mol.-Gew. 56;	Acidit. 1;	Aeq.-Gew. 56
Calciumhydrat	Ca(OH) ₂	„ 74;	„ 2;	„ 37.

6) Das Aequivalentgewicht eines basischen Oxyds oder eines Carbonats ist gleich seinem Molekulargewicht, dividiert durch die vorhandenen Metallvalenzen.

CaO	Mol.-Gew. 56;	Metallvalenzen 2;	Aeq.-Gew. 28.	$\frac{56}{2} = 28$
K ₂ CO ₃	„ 138;	„ 2;	„ 69.	$\frac{138}{2} = 69$

IV. Titrierte Lösungen.

Normal-, Prozent- und empirische Lösungen.

Die Massanalyse bestimmt den Gehalt einer Substanz an irgend einem chemischen Stoffe aus der Menge des zu seiner Abscheidung oder seiner Umformung nötigen Reagens. Da die Bestimmung eine quantitative ist, und da die Reagentien in flüssiger Form, in Lösung, angewandt werden, so ist es nötig, dass diese Lösungen einen genau bestimmten Gehalt an wirksamen Stoffen besitzen. Dieser bestimmte Gehalt heisst Titer von titre, Titel, Inhalt; und Lösungen von bekanntem Gehalt also titrierte Lösungen. Titrierte Lösungen können nach verschiedenen Grundsätzen hergestellt werden, und zwar kann man unterscheiden:

- 1) Normallösungen,
- 2) Prozentlösungen,
- 3) Empirische Lösungen.

1) Normallösungen sind solche, die ein Aequivalent eines Körpers, in Grammen ausgedrückt — ein sog. **Grammäquivalent** — in 1 Ltr. = 1000 cc gelöst enthalten.

Ein **Grammäquivalent** ist das Aequivalentgewicht eines Körpers in Grammen abgewogen; ein Zehntel- oder Hundertstel-Grammäquivalent ist das Zehntel- oder Hundertstel-Aequivalentgewicht eines Körpers in Grammen abgewogen, also

$$36,5 \text{ g HCl} = 1 \text{ g-äq. HCl.}$$

$$3,65 \text{ g HCl} = \frac{1}{10} \text{ g-äq. HCl}$$

$$0,365 \text{ g. HCl} = \frac{1}{100} \text{ g-äq. HCl etc.}$$

Von solchen Normallösungen sind officinell:

Normalkalilösung, *Liq. Kalii hydrici volumetricus* ($\frac{1}{10}$ KOH); enthält 56 gr KOH in 1000 cc der Lösung.

Normal-Salzsäure, *Acidum hydrochloricum volumetricum* ($\frac{1}{10}$ HCl); enthält 36,5 g Salzsäuregas in 1000 cc der Lösung.

Neben diesen Normallösungen, die man zum Unterschiede auch wohl Eitelnormallösungen nennt, giebt es noch Zehntel- und Hundertstel-Normallösungen.

Die Zehntelnormal-Lösungen enthalten $\frac{1}{10}$ Gramm-äquivalent des Reagens in 1000 cc der Lösung. Offizielle Lösungen sind:

Zehntel-Normal-Jodlösung, Liq. Jodi volumetricus ($\frac{1}{10}$ J.); sie enthält 12,7 g Jod in 1000 cc der Lösung.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, Liq. Natrii thiosulfurici volumetricus. ($\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃); sie enthält 24,8 g Na₂S₂O₃ + 5 H₂O (krystallisiertes Natriumthiosulfat) in 1000 cc der Lösung.

Zehntel-Normal-Silberlösung, Liq. Argenti nitrici volumetricus ($\frac{1}{10}$ AgNO₃); sie enthält 17,0 g AgNO₃ in 1000 cc der Lösung.

Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung, Liq. Natrii chlorati volumetricus ($\frac{1}{10}$ Na Cl); sie enthält 5,85 g Na Cl in 1000 cc der Lösung.

Die Hundertstel-Normallösungen enthalten $\frac{1}{100}$ Grammäquivalent der wirksamen Substanz in 1000 cc der Lösung.

2) Prozentlösungen sind so eingestellt, dass jeder CC. der verbrauchten Lösung 1% der gesuchten Substanz anzeigt. Sie finden in der chemischen Technik vielfache Anwendung, weniger in der Apotheke.

3) Auch Normallösungen können als Prozentlösungen verwendet werden.

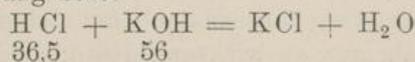
Wenn man eine zu untersuchende Substanz in Grammäquivalenten des darin zu suchenden Stoffes abwägt, so ergibt die CC-Anzahl verbrauchter Normallösung sofort den Gehalt in ganzen, Zehntel- oder Hundertstel-Prozenten, insoferne jeder CC. der Normallösung gerade den hundertsten, tausendsten oder zehntausendsten Teil der gegebenen Substanz an wirksamem Stoffe nachweist.

Das Verhältnis zwischen Normallösung und gegebener Substanz ergibt die nachfolgende Zusammenstellung:

Wägt man von der gegebenen Substanz ab:

- I. 1 Grammäquivalent des gesuchten Stoffes, so zeigt an
- 1 cc der $\frac{1}{1}$ Normallösung = 0,001 = 0,1 % des gesuchten Körpers.
 - 1 cc der $\frac{1}{10}$ Normallösung = 0,0001 = 0,01 % des gesuchten Körpers.
- II. $\frac{1}{10}$ Grammäquivalent des gesuchten Stoffes, so zeigt an
- 1 cc der $\frac{1}{1}$ Normallösung = 0,01 = 1 % des gesuchten Körpers.
 - 1 cc der $\frac{1}{10}$ Normallösung = 0,001 = 0,1 % des gesuchten Körpers.
- III. $\frac{1}{100}$ Grammäquivalent des gesuchten Stoffes, so zeigt an
- 1 cc der $\frac{1}{1}$ Normallösung = 0,1 = 10 % des gesuchten Körpers.
 - 1 cc der $\frac{1}{10}$ Normallösung = 0,01 = 1 % des gesuchten Körpers.
- IV. $\frac{1}{1000}$ Grammäquivalent des gesuchten Stoffes, so zeigt an
- 1 cc der $\frac{1}{10}$ Normallösung = 10 % des gesuchten Körpers.
 - 1 cc " $\frac{1}{100}$ " = 1 % " " "

Beispiel: Es sei eine Kalilauge gegeben, deren Gehalt an KOH durch $\frac{1}{1}$ HCl zu bestimmen sei. Die Zersetzung findet nach der Gleichung statt



Je 36,5 g HCl zersetzen also 56 g KOH und da 1 Ltr.
= 1000 cc Normalsalzsäure genau 36,5 g HCl enthält, so zer-
setzen 1000 cc $\frac{1}{1}$ HCl genau 56 g. KOH

also 1 cc $\frac{1}{1}$ HCl „ 0,056 g KOH.

Eine $\frac{1}{10}$ HCl wird natürlich nur den 10. Teil KOH zer-
setzen 1 cc $\frac{1}{10}$ HCl sättigt 0,0056 g KOH.

I. Wird nun 1 g-aeq. von KOH = 56 g Kalilauge
abgewogen, so wird durch

$$a) 1 \text{ cc } \frac{1}{1} \text{ HCl gesättigt } 0,056 \text{ g} = \frac{1}{1000} \text{ v. } 56 \text{ g} = 0,1\% \text{ KOH}$$

$$b) 1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ HCl „ } 0,0056 \text{ g} = \frac{1}{10000} \text{ v. } 56 \text{ g} = 0,01\% \text{ KOH}$$

II. Wird $\frac{1}{10}$ g-äq. KOH = 5,6 g Kalilauge abgewogen,
so wird durch

$$a) 1 \text{ cc } \frac{1}{1} \text{ HCl gesättigt } 0,056 \text{ g} = \frac{1}{100} \text{ v. } 5,6 \text{ g} = 1\% \text{ KOH}$$

$$b) 1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ HCl „ } 0,0056 \text{ g} = \frac{1}{1000} \text{ v. } 5,6 \text{ g} = 0,1\% \text{ KOH}$$

III. Wird $\frac{1}{100}$ g-äq. KOH = 0,56 g Kalilauge abgewogen,
so wird durch

$$a) 1 \text{ cc } \frac{1}{1} \text{ HCl gesättigt } 0,056 \text{ g} = \frac{1}{10} \text{ v. } 0,56 \text{ g} = 10\% \text{ KOH}$$

$$b) 1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ HCl gesättigt } 0,0056 \text{ g} = \frac{1}{100} \text{ v. } 0,56 \text{ g} = 1\% \text{ KOH}$$

Allgemeine Prozentwertformel.

Will man für jede beliebige Zusammenstellung zwischen
ganzen oder Bruchteilen von Grammäquivalenten einerseits und
einer Normallösung andererseits rasch den durch 1 cc der Normal-

lösung angezeigten Prozentgehalt einer Substanz an wirksamem Stoffe finden, so bedient man sich der

allgemeinen Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$, worin

P = den Prozentwert von 1 cc der Normallösung,

n = den Faktor der Normallösung $\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{10}\right)$,

a = den Bruchteil des Grammäquivalents $\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{10}, \frac{1}{100}\right)$ ausdrückt. Folgende Beispiele erklären die Anwendung dieser Formel.

Beispiel 1. Zur Bittermandelwasserprüfung wägt man 27 g Bittermandelwasser = $\frac{1}{1}$ g-äq. v. HCN ab und titriert mit $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung; hier ist $n = \frac{1}{10}$, $a = 1$ also

$P = \frac{0,1}{10 \times 1} = 0,01$; 1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ fällt also unter diesen Umständen = 0,01 % HCN.

Beispiel 2. Zur Prüfung des Ammonium chloratum ferratum auf seinen Eisengehalt lässt Pharm. Germ. III 0,56 g des Salzes abwägen und benutzt zum Titrieren $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung. Hierbei ist 0,56 g = $\frac{1}{100}$ g-äq. von Fe, also $a = 0,01$.

Der Faktor der Normallösung ist $n = \frac{1}{10} = 0,1$. Daraus folgt $P = \frac{n}{10a} = \frac{0,1}{10 \times 0,01} = \frac{0,1}{0,1} = 1$, also 1 cc $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃ = 1% Fe wenn $\frac{1}{100}$ g-äq. von Fe abgewogen worden war.

In gleicher Weise ergibt sich durch diese Rechnung, dass in vorstehendem

Beispiel IIa (S. 10), wo $\frac{1}{10}$ g-äq. und $\frac{1}{1}$ Normallösung verwandt wurden,

$P = \frac{1}{10 \times 0,1} = \frac{1}{1} = 1$, also dass 1 cc $\frac{1}{1}$ Lösung hier anzeigt 1% wirksamen Stoffes.

Es ist also leicht, aus der gegebenen Gewichtsmenge und der Normallösung den Prozentsatz zu berechnen; es kann aber auch der umgekehrte Fall eintreten, in dem wir wissen möchten, wie viel Gramm äq. haben wir abzuwägen, um eine solche direkte Prozentbestimmung auszuführen. Als dann gestaltet sich die Rechnung folgendermassen:

1) Wir kennen meist ungefähr den Gehalt einer Substanz an gesuchtem Stoff in Prozenten, er sei G .

2) Wir setzen das Volumen der Normallösung, die wir verbrauchen wollen, so fest, dass es gleich dem Prozentgehalt, oder $\frac{1}{10}$, oder $\frac{1}{100}$, allenfalls auch $\frac{1}{2}$ davon sei; es sei V .

3) Dann ergibt sich der Wirkungswert von 1 cc Normallösung $P = \frac{G}{V}$; im Wert = 1 od. 2 od. 10 od. $\frac{1}{10}$ od. $\frac{1}{100}$; kurz es ist eine sehr einfache Zahl.

4) Berechnet man nun aus $P = \frac{n}{10a}$ den Wert für a , so erhält man $a = \frac{n}{10 P}$, worin n und P bekannt sind. Also ist

$a = \frac{n}{10 P}$ = der gesuchte Bruchteil des Gramm äquivalents.

Beispiel I.

1) Eine Salzsäure enthält nach Schätzung 25% HCl; also $G = 25$.

2) Wir wollen 25 cc. $\frac{1}{1}$ KOH verbrauchen, also $V = 25$.

3) Hieraus folgt $P = \frac{G}{V} = \frac{25}{25} = 1\%$.

4) Setzt man $P = 1$ und $n = \frac{1}{1}$ in die Formel $a = \frac{n}{10 P}$, so ergibt sich $a = \frac{1}{10 \cdot 1} = \frac{1}{10}$.

Wir müssen also $\frac{1}{10}$ g-äq. von HCl (a) von der Salzsäure abwägen, wenn 1 cc $\frac{1}{1}$ KOH (n) = 1% HCl (P) anzeigen soll.

Beispiel II.

1) Bittermandelwasser schätzen wir auf 0,1 % HCN, also $G = 0,1$

2) Wir wollen 10 cc der $\frac{1}{10}$ Ag NO₃ Lösung verbrauchen, also $V = 10$ und $n = \frac{1}{10}$.

3) Dann ist $P = \frac{0,1}{10} = 0,01$ %.

4) Dies in der Formel für a eingesetzt, giebt

$$a = \frac{0,1}{10 \times 0,01} = \frac{0,1}{0,1} = 1.$$

Wir müssen also 1 g-äq. HCN von dem Bittermandelwasser abwägen, wenn 1 cc der $\frac{1}{10}$ Ag NO₃ Lösung 0,01 % HCN fällen soll. —

Bemerkung. Aus den oben entwickelten Formeln, ergibt sich auch der Faktor der Normallösung = n, wenn man von einem bekannten Bruchtheile des Grammäquivalent a und von einem festgesetzten Prozentwert eines cc der Normallösung = P ausgeht. Dann ist $n = 10 P a$. — Dieser Fall ist der seltenste und findet wenig Anwendung. Näheres s. Pharm. Ztg. 1891. S. 230.

4) **Empirische Lösungen** sind solche, welche ganz beliebige Mengen eines wirksamen Stoffes aufgelöst enthalten. Diese Menge steht also weder in einem direkten Verhältnis zu dem Äquivalent- oder Molekulargewicht des gelösten Körpers, noch zu dem Prozentsatz des gesuchten, vielmehr muss der Wirkungswert der Lösung für eine Reihe von Versuchen jedes Mal erst besonders festgestellt werden. Solche empirische Massflüssigkeiten stellt man aus Stoffen her, die sich in Lösung mehr oder weniger leicht zersetzen, daher den Titer der Massflüssigkeiten beständig ändern. Eine officinelle Lösung dieser Art ist

Kaliumpermanganat- oder Chamaeleonlösung, Liq. Kalii permanganici volumetricus (KMnO₄); sie enthält 1 gr KMn O₄ auf 1000 cc der Lösung.

V. Messinstrumente.

Da die zur Ausführung massanalytischer Operationen nötigen Reagentien Flüssigkeiten sind, die nicht gewogen, sondern gemessen werden, so sind hierzu Messinstrumente nötig, welche auf ein bequemes Hohlmass zurückzuführen sind und unter einander übereinstimmen müssen. Natürlich müssen auch hier, wie dies bei den Gewichten ja auch der Fall ist, gewisse Abweichungen von dem absoluten Masse zu gestatten sein, die naturgemäss bei Glashohlgefässen im Verhältnis grösser sein werden, als bei Metallgewichten. — Das für diese Messapparate gewählte Mass ist das fast in ganz Europa benutzte, auf dem Decimalsystem fussende Metersystem, als dessen Einheit für Hohlmasse hier das Liter (Kubikdecimeter = 1000 Kubikcentimeter) fungiert. Der Form und Anwendung nach zerfallen die Messinstrumente in 2 Gruppen, in Vollapparate und Teilapparate.

Vollapparate dienen nur dazu, die auf ihnen verzeichnete Flüssigkeitsmenge voll abzumessen, gestatten aber nicht, ohne fernere Hilfsmittel beliebige Volumenteile der Flüssigkeiten mit Genauigkeit davon zu entnehmen; Teilapparate dagegen sind so eingerichtet, dass man nicht nur die ganze Masse auf einmal, sondern auch beliebige aliquote Teile derselben genau abmessen kann.

Zu den Vollapparaten gehören Masskolben und Vollpipetten; zu den Teilapparaten zählen Mischcylinder, Messpipetten und Büretten.

1. Vollapparate.

a) Masskolben (Fig. 1.) sind Kolben mit oder ohne eingeriebenen Glasstöpsel; sie tragen an dem ziemlich langen Halse eine Marke, bis zu welcher diejenige Flüssigkeitsmenge reicht, die auf dem Bauche des Kolbens verzeichnet ist. Dieses Quantum ist dem Gewicht nach ein verschiedenes bei 100° C. und bei 4° C.; um Gleichmässigkeit in der Dichte der verwandten Flüssigkeiten herbeizuführen, sind diese Gefässe auf eine mittlere Temperatur von 15° C. geaicht und tragen diese Bezeichnung meist neben der des Rauminhalts. Giesst man die Flüssigkeit eines gefüllten Masskolbens aus, so kann man nicht das volle Quan-

tum wieder ausleeren, weil kleine Mengen der Flüssigkeit an den Wänden haften bleiben. Für den Fall, dass man solche Entleerungen häufiger vorzunehmen hat, finden sich auf dem Kolbenhals bisweilen 2 Marken, von denen die untere dem verlangten Quantum in Wahrheit entspricht, die Differenz zwischen beiden Marken aber die Flüssigkeitsmenge umfasst, die nach dem Ausgiessen an den Wänden des Gefässes haften bleibt. Den trocknen Kolben füllt man bis an den untern Teilstrich, den feuchten Kolben bis an den oberen; ist aber nur eine Marke vorhanden, muss der Kolben möglichst trocken sein. Man benutzt die Masskolben zur Darstellung von titrierten Lösungen und zum Abmessen

Fig. 1.



Fig. 2.



grösserer Flüssigkeitsmengen; ihr Rauminhalt beginnt bei 10 cc, umfasst aber auch bisweilen mehrere Liter.

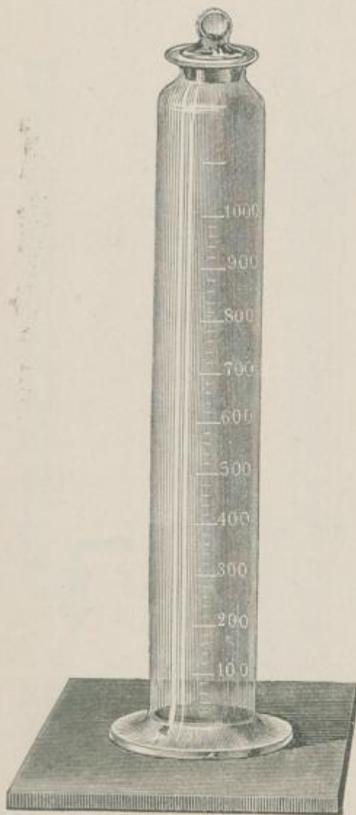
b) Vollpipetten (Fig. 2) sind enge cylindrische Röhren mit bauchiger Erweiterung in der Mitte und allmählicher Verengerung nach der unteren Seite zu. Am oberen engeren Teile der Röhre befindet sich eine Marke. Füllt man die Röhre durch Ansaugen mit Flüssigkeit bis an die Marke, und schliesst sie mit dem Finger, so hält sie soviel cc der Flüssigkeit, als daran

verzeichnet steht. Zum Gebrauch muss ein Vorversuch ergeben, ob das Instrument das darauf verzeichnete Volumen Flüssigkeit freiwillig ausfliessen lässt (ob es „auf Abstrich“ geaicht ist) oder ob man den letzten Tropfen, der gewöhnlich darin zurückbleibt, herausblasen muss. Neuere Vollpipetten zeigen auch wohl zwei Marken, eine oberhalb und eine unterhalb des Bauches; in diesem Falle saugt man bis zur oberen Marke an und lässt nur bis zur unteren Marke ausfliessen. Solche Vollpipetten fassen 1–100 cc, grössere findet man seltener.

2. Teilapparate.

c) Messcylinder oder Mischcylinder (Fig. 3) sind Cylinder von Glas mit eingeriebenem Stöpsel und Fuss, die meist

Fig. 3.



zum Mischen abgemessener Flüssigkeitsmengen durch Schütteln dienen. Man teilt deshalb nur etwa $\frac{3}{4}$ des gesamten Raumes in gleiche Teile, deren jeder, je nach der Grösse des Cylinders, 0,1 cc, 0,2 cc, 0,5 cc, 1–5 cc beträgt. Die Teile sind entweder von unten anfangend, mit aufsteigenden Zahlenreihen, oder auf der einen Seite mit 0 (Null) von unten und auf der anderen Seite mit Null von oben anfangend, also mit auf- und absteigenden Zahlenreihen versehen. Diese Mischcylinder fassen meist 30 bis 1000 cc.

d) Messpipetten. (Fig. 4)*). Dies sind ziemlich enge, cylindrische Röhren, oben verjüngt, unten in eine offene Spitze verlaufend. Ein beliebiger Teil des Cylinders ist in Zehntel- oder Zweizehntel-cc geteilt

*) la pipette, das Tabakspfeifchen.
Vogtherr, Massanalyse.

und dient dazu, von einer aufgesogenen Flüssigkeit auch Teile eines cc mit möglichster Schärfe auslaufen zu lassen. Diese Pipetten fassen 1—50 cc, selten mehr.

e) Büretten*) sind in ihrer Form veränderte Messpipetten; sie haben den Vorzug vor den Pipetten, dass man sie gefüllt bei Seite stellen kann, und nicht nötig hat, sie unmittelbar nach jedem Gebrauch zu entleeren, um sie bald darauf von Neuem zu füllen. Die Form der Bürette ist äusserst verschieden. Die ursprüngliche hatte die Form eines Cylinders mit Ausguss und Fuss. Diese Gestalt änderte Gay-Lussac dahin ab, dass er den Ausfluss durch ein am Boden angeschmolzenes gebogenes Rohr bewirkte. Wegen ihrer Zerbrechlichkeit und der schwierigen Reinigung hat diese Bürette manche Widersacher gefunden, so

Fig. 4.

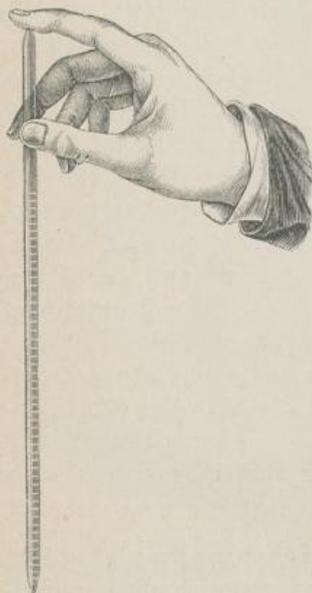


Fig. 5.

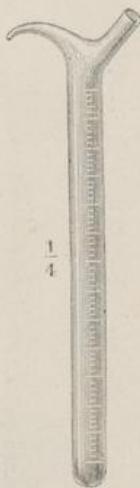


Fig. 6.

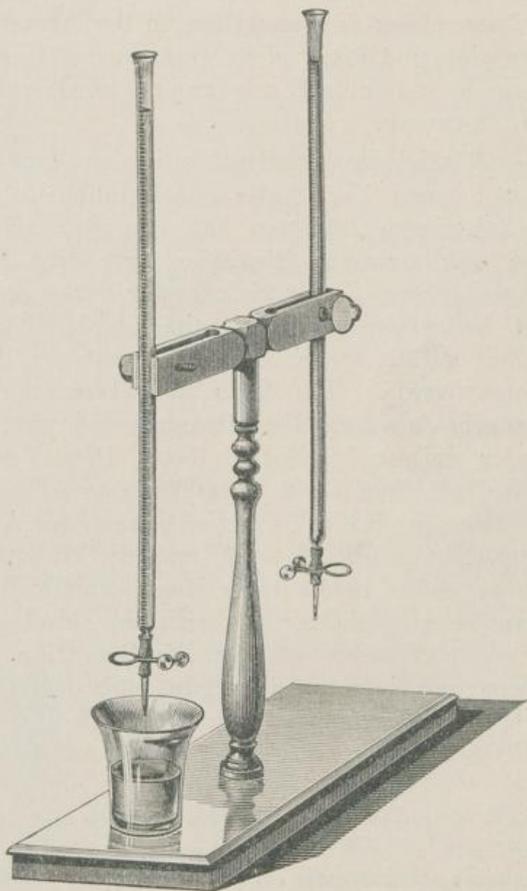


dass z. B. *Mylius* unter den Apparaten, die er für die Ausführung der massanalytischen Operationen der Pharm. Germ. für nötig hält, an Stelle der *Gay-Lussac'schen* die englische oder *Bink'sche* Bürette (Figur 5) vorschlägt. Diese hat zwar den Vorzug

*) la burette, das Krüglehen, Kännchen.

geringerer Zerbrechlichkeit und lässt sich leicht reinigen, gewährt aber noch geringere Garantie für sicheres Arbeiten, weil die Flüssigkeit, besonders bei Anfängern, oft stossweise, also im Strahl, der Bürette entfließt. Diese Formen von Büretten kann man als Giessbüretten bezeichnen; ihnen gegenüber stehen die Ausflussbüretten. Diese sind den Pipetten am ähnlichsten.

Fig. 7.



Oben sind sie nicht verengt, und an der unteren Spitze befindet sich als Verschluss entweder ein Glashahn (Glashahnbüretten Fig. 6) oder ein Stückchen Gummischlauch mit Ausflussspitze und *Mohr'schem* Quetschhahn (*Mohr'sche* Quetschhahnbürette Fig. 7). Da aber Quetschhähne, welcher Konstruktion sie auch

seinen, allmählich die Gummischläuche durchschneiden, so ist von anderer Seite vorgeschlagen worden, den Gummischlauch durch einen kurzen, beiderseitig rundgeschmolzenen Glasstab zu schliessen. Durch seitlichen Druck auf den Gummischlauch gelingt es, zwischen Schlauchwand und Glasstab einen Kanal zu erzeugen, durch welchen der Büretteninhalt ausfliessen kann. Der Kanal schliesst sich, sowie der Druck nachlässt. Diese mit Gummischlauch versehenen Büretten*) können indessen nur für solche Flüssigkeiten Verwendung finden, welche in Berührung mit organischen Körpern sich und diese nicht verändern. Sie sind also nicht verwendbar für Silbernitrat-, Kaliumpermanganat- und Jodlösung.

Für diese Flüssigkeiten bedient man sich dann der Glashahnbüretten, von denen Fig. 6 die gebräuchlichste Form veranschaulicht. Bei diesen Büretten hat man vor Allem darauf zu sehen, dass sich zwischen Glashahn und seine Tülle keine festen Körper einklemmen, auch Salze oder deren Zersetzungsprodukte nicht festsetzen. Es darf eine solche Bürette also nicht längere Zeit gefüllt stehen bleiben, damit der Hahn nicht etwa festgekittet werde. Man kann dies Einkitten teilweise dadurch verhindern, dass man die Hähne mit einer zarten Schicht Paraffinsalbe oder weisser Vaseline einfettet. Diese Fette werden durch keine der gebräuchlichen Massflüssigkeiten angegriffen. — Sollte aber dennoch durch Unvorsichtigkeit des Arbeitenden ein Hahn festgeklebt sein, so fasse man die Hahntülle in die rechte, den Hahn selbst in die linke Hand, unmittelbar an der Tülle und versuche wiederholt einen geringen Druck auszuüben. Einstellen in heisses Wasser befördert die Operation. Man hüte sich aber sorgsam vor Gewaltmassregeln, oder davor, den Hahn an den Enden des Griffes anzufassen, weil durch den verhältnismässig langen Hebelarm ein zu grosser Druck auf den haftenden

*) Eine häufiger wiederkehrende Arbeit ist die, eine Quetschhahnbürette mit neuem Kautschukschlauch zu versehen. Dies geschieht folgendermassen: Man erwärmt die Spitze einer Ausflussbürette leicht über einer Spirituslampe und fährt damit über ein Stückchen Paraffin. Eine Spur hiervon schmilzt sogleich und überzieht das Glas, welches man nun sofort in ein etwa 10 cm langes Kautschukrohr einführt und dasselbe mit einem Zwirn- oder Seidenfaden festbindet. Ebenso verfährt man mit der Ausflussspitze an dem andern Ende des Kautschukschlauches. Will man das Glasstäbchen an Stelle des Quetschhahnes anbringen, so muss dieses natürlich vor Befestigung des Ausflussröhrchens eingefügt werden.

Teil ausgeübt wird, was ein Zerbrechen des Apparates zur Folge haben kann.

Für den Bezug von Glasinstrumenten und Apparaten sei die Firma *Ephraim Greiner* in Stützerbach in Thüringen bestens empfohlen, die sehr genau justierte und aus vorzüglichem Glase accurat hergestellte Messinstrumente und andere Glasapparate liefert, auch auf Wunsch illustrierte Preisverzeichnisse sendet.

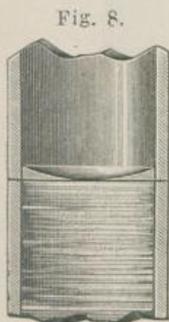
3. Füllen der Büretten.

Das Füllen der Büretten geschieht meistens mittelst eines kleinen Glastrichters. Die Flüssigkeit lässt man bis über den Nullpunkt einfließen, und den Ueberschuss dann ausfließen. Die erste Menge muss mittelst eines kräftigen Strahles die Luft aus Quetsch- oder Glashahn und der Ausflussspitze verdrängen; den Rest lässt man langsam, zuletzt tropfenweise bis zum Nullpunkt austreten. Die gefüllte Bürette bedeckt man mit einem kurzen einseitig geschlossenen Cylinder, um den Inhalt vor Staub zu schützen (Büretten-Kappe).

VI. Ablesung der Flüssigkeitsvolumina.

Eine wässrige Flüssigkeit in einem Gefäss bildet bekanntlich keine Ebene, sondern einen concaven Meniscus (*μηνίσκος*, kleiner Mond), der sich einer halben Hohlkugel um so mehr nähert, je enger die Röhre ist. Wenn man durch eine solche

farblose Flüssigkeitssäule hindurchschaut, so erscheint das Niveau derselben nicht als eine Linie, sondern als ein kleiner Halbmond, nach aussen von einer geraden, nach innen von einer gekrümmten Linie begrenzt. (Fig. 8.) Es entsteht daraus die Frage, welche von beiden Linien die Oberfläche der Flüssigkeit darstelle und als solche berücksichtigt werden müsse. Offenbar bezeichnet die Gerade die Grenze, bis zu welcher der Rand der Flüssigkeit durch die Gefässwand gehoben wird, während der tiefste



Punkt der gekrümmten Linie dem Mittelpunkt des Niveau's entspricht. Für das Ablesen der Höhe des Flüssigkeitsniveaus ist es nun zunächst gleichgültig, ob man die gerade oder den

tiefsten Punkt der gekrümmten Linie wählt; als erste Regel merke man, dass man

1) die Augen in gleiche Höhe mit dem Niveau bringe und dann

2) beim Ablesen stets dasselbe Princip verfolge, also entweder stets die obere oder stets die untere Grenze des Meniscus berücksichtige.

Für farblose Flüssigkeiten bedient man sich auch wohl gewisser Hilfsmittel. Nach *Mohr* benützt man z. B. ein Rechteck von weissem Cartonpapier, welches zur Hälfte mit einem scharf begrenzten Streifen schwarzen Glanzpapiers überzogen ist. (Fig 9). Hält man dieses Papier an die Rückseite der Bürette, unterhalb des Niveaus, die schwarze Hälfte nach unten, und bewegt es langsam gegen das Niveau, so spiegelt sich der schwarze Streifen in der Unterfläche des Meniscus, die sich dann als scharfer schwarzer Streifen von dem weissen Hintergrunde abhebt. Man liest dann den Teilstrich ab, der mit diesem schwarzen Streifen zusammenfällt.

In anderen Fällen leistet der *Erdmann'sche* Schwimmer (Fig. 10) gute Dienste. Er besteht aus einer mit Luft gefüllten

Fig. 9.

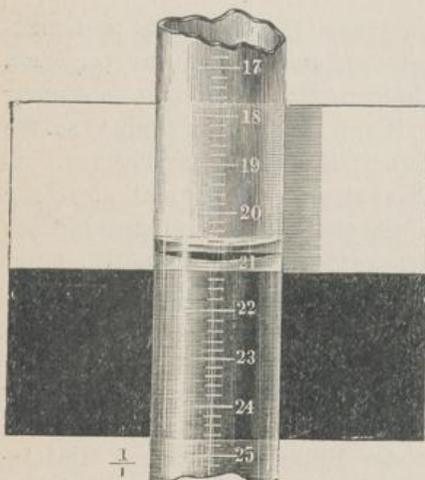


Fig. 10.



Röhre, die im Wasser schwimmt und an deren unterem Ende eine kleine Quecksilberkugel angebracht ist, damit das Instrument eine senkrechte Lage beibehalte. Am Bauche desselben befindet

sich ein horizontaler Ring, welcher beim Ausfliessen der Flüssigkeit aus einer Bürette sich in gewissen Momenten mit den Teilstrichen derselben deckt. — Wenn die Röhre selbst senkrecht steht, ist die Reibung eines solchen Schwimmers, wenn er nicht zu dick ist, an der Gefässwand sehr gering; er sinkt mit der Flüssigkeit, wobei man nur die Stellung des Ringes beobachtet, das Niveau der Flüssigkeit aber nicht berücksichtigt; man liest also den Teilstrich der Calibrierung ab, der mit dem Ringe des Schwimmers zusammenfällt.

Neuerdings ist folgender gute Vorschlag gemacht worden. Man giesst auf ein feuchtes Pergamentpapier eine dünne Schicht reines Paraffin, und sticht von demselben nach dem Erstarren mittelst eines hohlen Korkbohrers kleine runde Scheibchen ab, die in der Bürette auf jeder Flüssigkeit leicht schwimmen können, und von keiner Flüssigkeit angegriffen werden. Die untere Seite derselben zeigt die Höhe der Flüssigkeit an.

VII. Über die Analysenwage und deren Gebrauch.

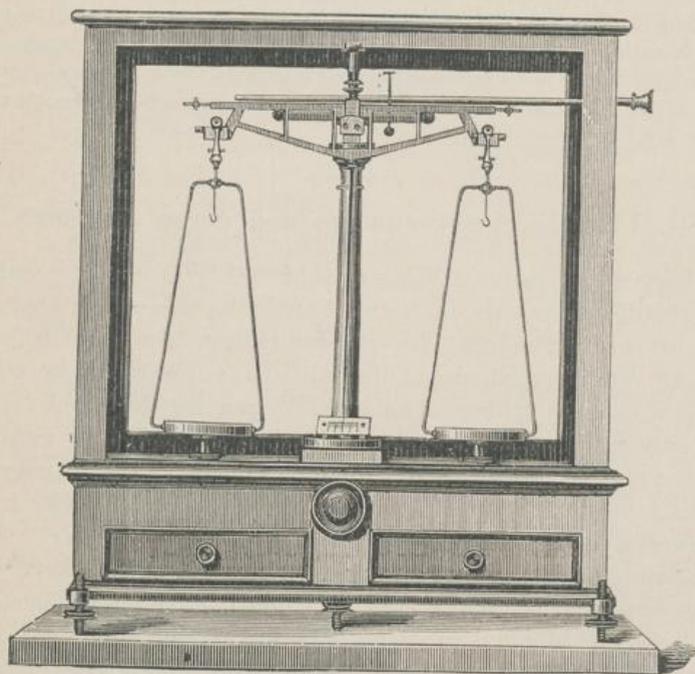
1) Verschiedene Wagen. Sowohl für die Herstellung der Normallösungen, als auch zur Abwägung der zu untersuchenden Substanzen genügen die in der Offizin der Apotheke vorhandenen Wagen meist nicht; deshalb sind auch in den Apotheken jetzt häufiger, als früher, Analysen-Wagen im Gebrauch. Ueber die Leistungsfähigkeit, die von einer solchen Wage gefordert werden soll, ist man verschiedener Ansicht. Der Analytiker von Fach benützt dazu Wagen von hoher Empfindlichkeit; die kgl. bayerische Verordnung bez. der Einführung der Pharm. Germ. ed. alt. vom 9. November 1882 fordert von den Apothekern „eine genaue analytische Wage (Fig. 11) nebst dazu gehörigen und ausschliesslich hierfür zu verwendenden Gewichten, mit einer Tragfähigkeit von mindestens 100 gr und einem Gewichtsaus- schlage von 0,000001.“ In Preussen und Baden dagegen ist eine *Mohr'sche* Wage (die bei einer Belastung von 50 gr noch etwa für 1–2 Mgr einen deutlichen Ausschlag giebt), oder eine empfindliche Rezepturwage für hinreichend erklärt worden.

Eine gute, empfindliche Wage besitzt folgende Eigenschaften:

- 1) Der Schwerpunkt des Wagebalkens muss senkrecht unter dem Unterstützungspunkte, aber diesem möglichst nahe liegen.

- 2) Die Zunge muss mit der verlängerten Verbindungslinie zwischen Unterstützungs- und Schwerpunkt zusammenfallen.
- 3) Die Schneiden der Unterstützungs- und Schalenabhängungsachsen müssen in einer geraden Linie liegen.
- 4) Die Arme des Wagebalkens müssen unter einander gleichlang und gleichschwer sein; an und für sich aber müssen sie möglichst lang und möglichst leicht (durchbrochen oder innen hohl) sein; endlich

Fig. 11.



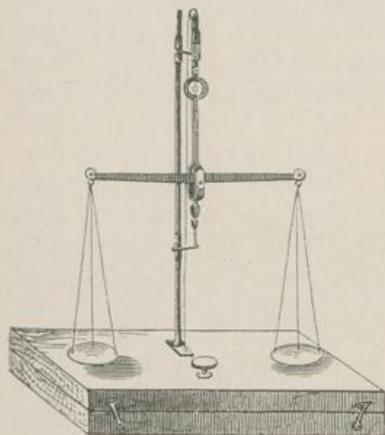
- 5) müssen die Schalen gleichschwer und vom Unterstützungspunkte gleichweit entfernt aufgehängt sein.

Die meisten Wagen sind Säulentarierwagen; ihre mittlere Schneide ruht auf dem Stativ; deshalb ist es nötig, darauf zu achten, dass diese Säule vertikal stehe. Man erfährt dies durch die Libellen oder Spirituswagen, die man auf dem Wagenkasten anbringt, und zwar benützt man entweder eine Dosenlibelle von kreisrunder Form oder 2 Röhrenlibellen. Die erstere zeigt durch

genaue centrale Stellung einer vorhandenen Luftblase die horizontale Fläche an, und zwar nach beiden Ausdehnungsrichtungen zugleich, während die Cylinderlibellen die Horizontale nur nach einer Richtung erkennen lassen. Aus diesem Grunde sind 2 Röhrenlibellen nötig, die eine für die Länge, die andere für die Breite. Steht die Luftblase dieser beiden Libellen nicht genau in der Mitte ein, so ist die Unterlage nicht horizontal und muss durch die seitlich angebrachten Stellschrauben in die horizontale Lage gebracht werden. Die Säule selbst ist auf dem Kasten befestigt, und muss mit dessen Oberfläche nach allen Seiten einen rechten Winkel bilden. — Bisweilen findet man auch an Stelle dieser Libellen ein Metallpendel, welches bei senkrechter Stellung die Säule genau über einer scharfen Metallspitze schwebt.

Die *Mohr'sche Wage* (Fig. 12) ist keine Säulentarierwage, sondern eine Hängewage. Ihr Unterstützungspunkt ruht

Fig. 12.



in einer Scheere, die freibeweglich an einer Säule hängt und durch ihre eigene Schwere die senkrechte Lage einnimmt. Hier sind Libellen also überflüssig. —

Das Wägen auf einer Analysenwage unterscheidet sich in vieler Beziehung von dem in der Apotheke gebräuchlichen, eines Theiles, weil hier meist mit Gewichten tariert wird und dann, weil es häufig nötig ist, das Gewicht eines Körpers mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen, als dies gewöhnlich der Fall zu sein

pflegt. Aus diesem Grunde, und damit auch der noch Ungeübte im Gebrauch der Analysenwage sich übe, soll hier näher darauf eingegangen werden.

2) Gewichte. Die zu analytischen Arbeiten verwandten Gewichte brauchen nicht absolut richtige, d. h. geaichte oder gar präcisierte zu sein; es genügt, dass sie relativ richtig sind, also unter sich und mit den Hohlmassen in Uebereinstimmung sich befinden. Die Gewichtssätze für analytische Wägungen reichen

meist von 1 Mgr bis 50 oder 100 g; — in den Gewichtsgrößen sind die Zahlen 5, 2 und 1 vertreten, und zwar pflegen, um jede beliebige Gewichtsgröße daraus zusammensetzen zu können, die Gewichtsstücke von 2 Einheiten zweimal, die von 1 und 5 Einheiten je einmal vertreten zu sein, so dass der Gewichtssatz gewöhnlich folgendes Ansehen hat:

50 g	20 g	20 g	10 g	5 g	2 g	2 g	1 g
0,5	0,2	0,2	0,1	0,05	0,02	0,02	0,01
				0,001	0,002	0,002	0,005

Da aber die Milligrammgewichte meist sehr klein oder sehr dünn sind, so verzichtet man wohl auch auf deren Gebrauch und bedient sich an ihrer Stelle der Centigrammhäkchen, auch wohl Milligrammreiter genannt. Diese Häkchen sind von Golddraht und je 0,01 g schwer. Sie üben in $\frac{1}{10}$ der Länge des Wagebalkens einen Druck aus, der = $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes in der Wagschale, also = 0,001 g ist.

In $\frac{2}{10}$ der Wagebalkenlänge zeigen sie in gleicher Weise 0,002 g an u. s. f., so dass diese Centigrammhäkchen, indem man sie in die Teilpunkte des in 10 gleiche Stücke geteilten Wagebalkens hängt, zur Bestimmung der Gewichte unter 0,01 dienen können.

3) Prüfung der Gewichte. Bei der Prüfung der Gewichte vergleicht man zunächst die Centigrammhäkchen unter sich, legt also jedes auf eine Wagschale und stösst diese leicht an; beide Gewichte müssen je 2 gleiche Ausschläge geben, wenn man 4 oder 6 Schwingungen vergleicht. In gleicher Weise überzeugt man sich, dass

1 Centigrammhaken gleich ist		0,01 g
2 × 0,01	=	0,02 g
2 × 0,02 + 0,01	=	0,05 g
0,05 + 2 × 0,02 + 0,01	=	0,1 g
2 × 0,1	=	0,2 g u. s. f.

Hat man den Gewichtssatz richtig befunden, so geht man an die

4) Bestimmung des absoluten Gewichtes eines Körpers. Man legt hierzu den zu wägenden Körper auf die eine, das Gewicht auf die andere Wagschale. Sind beide Arme des Wagebalkens mit Zehnteilung versehen, so ist es gleich-

gültig, welche Wagschale man für den Körper benutzt; ist aber nur der eine Arm des Wagbalkens in zehn gleiche Teile geteilt, so bringt man den Körper auf die entgegengesetzte, gewöhnlich die linke Seite. —

Für die Wägung selbst merke man zunächst folgende Regeln:

1) Die Wage steht im Gleichgewicht, wenn die bewegte Zunge gleiche Ausschläge zu beiden Seiten des Nullpunktes macht.

2) Jeder Gegenstand wird auf einem tarierten Schälchen oder Uhrglase abgewogen.

3) Die auf die Wage gesetzten Gefässe (Platin- oder Porzellantiegel, Schalen u. dergl.) dürfen nie heiss sein; man lässt sie erkalten so, dass sie Feuchtigkeit weder verlieren, noch aufnehmen, d. i. im Exsiccator über Schwefelsäure.

4) Man arretiere stets die Wage, so dass sie nicht pendelt, wenn man irgend einen Gegenstand darauflegen oder hinwegnehmen muss.

5) Man lege die Gewichte in absteigender Reihenfolge auf, ohne Eines zu überspringen.

6) Ueberflüssige Gewichte legt man sofort wieder an ihren Platz im Kasten zurück.

7) Man notiere die benutzten Gewichte aus den leeren Plätzen im Kasten, und kontrolliere die notierte Gewichtsgrosse, indem man die Gewichte von der Wagschale in den Kasten zurücklegt.

Um die in No. 5 besprochene Art der Wägung klar zu machen, diene folgendes Beispiel. Ein Uhrglas soll tariert werden und wird auf 5 gr geschätzt. Man bringt es auf die Wage und legt 5 gr auf die entgegengesetzte Schale. Man verfährt weiter, wie folgt.

Es sind 5 g zu viel, also werden 5 gr abgenommen und 4 g aufgelegt.

"	"	4 g zu wenig,	"	noch	0,5 g	"
"	"	4,5 g zu wenig,	"	"	0,2 g	"
"	"	4,7 g zu wenig,	"	"	0,2 g	"
"	"	4,9 g zu viel,	"	0,2 gr abgenommen und	0,1 g	"
"	"	4,8 g zu viel,	"	0,1 gr abgenommen und	0,05 g	"
"	"	4,75 g zu wenig	"	"	0,02 g	"
"	"	4,77 g zu wenig also werden	"	"	0,02 g	"
"	"	4,79 g zu viel,	"	0,02 g abgenommen und	0,01 g	"
"	"	4,48 g zu viel,	"	0,01 g abgenommen und Reiter aufgelegt auf		

Teilstrich 5.

Es sind 4,775 g zu viel; man rückt den Reiter successive zurück und erzielt auf Teilstrich 2 Gleichgewicht, demnach ist 4,772 g das Gewicht des Uhrglases.

Nun gelingt es auch, das Gewicht eines Körpers sehr genau zu bestimmen, wenn man zunächst ein kleines Mehrgewicht, sodann ein kleines Mindergewicht auflegt und die Ausschläge der bewegten Zunge berücksichtigt.

Ein vorliegendes Uhrglas soll gewogen werden, es liegt auf der linken Schale; man findet, dass aufgelegte 5,22 g schwerer, dagegen 5,21 g leichter sind als das Uhrglas. Dann beobachtet man die Ausschläge beider Gewichte nach gelindem Anstosse bei je 3 oder 4 Ausschlägen nach rechts und nach links. Es mögen sich ergeben haben

für 5,22 g		und	für 5,21 g	
vom Nullpunkte			vom Nullpunkte	
links	rechts		links	rechts
3,5	7,0		6,5	3,5
2,0	5,0		5,0	1,5
0,5	3,0		3,5	0,0
<u>6,0 Teilstriche</u>			<u>15,0 Teilstriche</u>	
Ruhepunkt 4,5 Teilstriche			Ruhepunkt 5 Teilstriche	
nach rechts			nach links.	

Jetzt berechnet sich das Gewicht P des Uhrglases nach der Formel

$$P = p - e \left(\frac{p - p_1}{e + e_1} \right),$$

worin bedeutet:

- P das gesuchte Gewicht,
- p das Mehrgewicht,
- p_1 das Mindergewicht,
- e den Ruhepunkt des Mehrgewichtes,
- e_1 den Ruhepunkt des Mindergewichtes.

Demnach ergibt sich für den vorliegenden Fall

$$\begin{aligned} P &= 5,22 - 4,5 \left(\frac{5,22 - 5,21}{4,5 + 5,0} \right) \\ &= 5,22 - 0,00474 \\ &= 5,21526 \text{ g} \end{aligned}$$

Befindet sich ein pulveriger, krystallisierter oder flüssiger Körper in einem Gefäss, aus dem man ihn in ein zweites Gefäss überträgt, so bestimmt man das Gewicht des Körpers, wie folgt:

a. Man wägt Gefäss und Gegenstand zusammen. Nachdem man das Pulver etc. in das zweite Glas gebracht hat, legt man das erste Gefäss, ohne es weiter zu reinigen, auf die Wage und

b. bestimmt das Gewicht des leeren Gefässes.

c. Man zieht nun die zweite Gewichtsmenge von der ersteren ab: Die Differenz ist das Gewicht des Körpers.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass man das Gewicht eines vorliegenden Körpers mit grosser Genauigkeit bestimmen kann. Schwieriger ist es,

5. Bestimmte Mengen einer Substanz abzuwägen. Solche Wägungen führt man nur aus, wenn sie unbedingt und unumgänglich notwendig erscheinen, einmal weil sie sehr zeitraubend sind und dann nur bei grosser Vorsicht und Gewissenhaftigkeit so genaue Resultate liefern, als die vorhin besprochenen.

Die absolute Richtigkeit wird hier durch mancherlei Hindernisse beeinträchtigt, die theils in der Substanz, theils in der Wage, besonders aber in der Geschicklichkeit des Arbeitenden liegen. Die Differenzen des gemessenen Quantums von der absolut richtigen und verlangten Menge der Substanz nennt man Wägefehler. Sie sind im Prozentsatz um so grösser, je kleiner die Menge der abgewogenen Substanz ist. Man wird also zunächst wohlthun, ein möglichst grosses Quantum abzuwiegen und durch geeignete Einrichtungen möglichst genau einen bestimmten Teil davon zu nehmen. Das Abwägen geschieht ebenfalls auf einem tarierten Gefässe, entweder auf einem Uhrglase bei kleinen, oder auf einer Schale bei grösseren Mengen. Man umgeht die Abwägung bestimmter Gewichtsmengen also gern im Interesse der genaueren Gewichtsbestimmung und der Zeitersparnis, und ist auch weit seltener dazu gezwungen, als man glauben sollte. Denn wenn z. B. die Pharmacopöe fordert, dass 1,0 g Kalium carbon. pur. durch 13,7 cc volumetrischer Salzsäure gesättigt werden sollen, so ist damit nicht gesagt, dass unter allen Bedingungen 1 g des Salzes abgewogen werden müssen, sondern man wird aus den eben angegebenen Gründen die Forderung dahin deuten, dass je 1 g Kalium carb. pur. zu seiner Neutralisation 13,7 cc Normal-salzsäure verbrauchen sollen. Die Rechnung ergiebt in kürzester Frist den Prozentgehalt an wirksamer Substanz. — Ja sogar bei der Darstellung der Normallösungen hat man solche Wägungen nicht einmal nötig, denn da jede Normallösung ohne vorher angestellte Urprüfung nicht verwendet werden soll und die Urprüfung sowohl die vorliegende, als auch die gesuchte Stärke einer Lösung sofort erkennen lässt, so kann man durch dieselbe auch Lösungen von unbekanntem Gehalt bald in Normallösungen ver-

wandeln. — Nur in dem einen Falle, dass die verbrauchte Normalflüssigkeit sofort, ohne Rechnung, den Prozentgehalt eines Körpers an wirksamem Stoff angeben soll, oder bei Anwendung von sog. Prozentlösungen ist man zu dieser Art der Wägung gezwungen, natürlich auch mit den eben besprochenen Gefahren, und in diesem Falle hat der Analytiker ganz besondere Sorgfalt auf das Abwägen der Substanz zu verwenden. Zu dem Zwecke bringt man erst eine annähernd gleiche Quantität des gegebenen Körpers auf die Wage, und stellt das Gleichgewicht durch Zusatz äusserst kleiner Mengen Substanz her, entweder mittelst eines sehr kleinen Löffels, wenn sie fest und pulverig, oder mittelst einer Pipette, wenn sie flüssig ist.

5. Bestimmung des Gewichts gemessener Flüssigkeitsmengen. Das Gewicht von Flüssigkeitsmengen kann man auch dadurch bestimmen, dass man ein beliebiges Volumen derselben abmisst und dieses Volumen mit dem spezifischen Gewichte der Flüssigkeit multipliziert. Z. B.

5 cc. Acidum hydrochloricum der Pharm. germ. III.
(Spec. Gew. = 1,124) wiegen nicht 5 g, sondern $1,124 \times 5 \text{ g} = 6,620 \text{ g}$.

10 cc. Aqua amygdalarum amararum der Ph. germ. III.
(Spec. Gew. = 0,955) wiegen nicht 10 g, sondern $0,955 \times 10 = 9,55 \text{ g}$.

VIII. Prüfung der Massgefässe.

Nachdem man sich mit dem Gebrauch der analytischen Wage vertraut gemacht hat, kann man an die Prüfung der Massgefässe herantreten.

Man beginnt zweckmässig mit den Büretten. Man füllt die Bürette mit Wasser von mittlerer Temperatur bis zum Nullpunkt, und lässt dann von der vorhandenen Flüssigkeitsmenge soviel ausfliessen, dass das Niveau derselben mit dem untersten Teilstrich der Bürette zusammenfällt.

Indem man hierbei eine der früher erwähnten Methoden der Ablesung anwendet, sammelt man zunächst die ganze Menge in einem tarierten Gefässe und überzeugt sich durch Wägung, dass das ausgeflossene Wasser soviel Gramme wiegt, als CC auf der Bürette verzeichnet waren. Nun füllt man die Bürette von

Neuem bis zum Nullpunkte, und lässt nun nach einander kleinere Mengen ausfliessen. Auch hier prüft man, ob die einzelnen ausgeflossenen Volumina auch ebensoviel Gramme wiegen, als sie CC auf der Bürette anzeigen.

Um die Vollpipetten zu prüfen, kann man in gleicher Weise verfahren, indem man die bis zur Marke am Halse darin enthaltene Flüssigkeitsmenge wägt. In diesem Falle hat man festzustellen, ob das auf der Pipette verzeichnete Volumen derselben auf Abstrich oder auf Ausblasen (vergl. Seite 17) geachtet ist.

Bei der Prüfung der Messpipetten kann man auch auf folgende Weise verfahren, die sich besonders zur Vergleichung dieser Apparate mit den Büretten eignet. Eine richtig geteilte Bürette wird bis an den untersten Teilstrich mit Wasser gefüllt; zu diesem Wasser werden aus der zu prüfenden Messpipette kleine Wassermengen hinzugesetzt, und man hat hierbei dann darauf zu achten, dass die ausfliessenden Wassermengen eine gleiche Vermehrung des Wassers nach cc. in der Bürette anzeigen.

Den Inhalt der Masskolben erfährt man durch direkte Wägung, nachdem man den tarierten Kolben bis an die Marke voll Wasser von 15° C gegossen hat. Das hierzu verbrauchte Wasser muss sovielen Gramm wiegen, als das Gefäss CC enthalten soll.

Mischcylinder zerfallen in Eingiess- und Ausgiesscylinder; die erstern zeigen aufsteigende Zahlenreihen an der Teilung, sie dienen dazu, ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit in sich aufzunehmen; die letzteren dagegen absteigende Teilzahlen und werden benützt, um von der darin enthaltenen Flüssigkeitsmenge eine bestimmte Quantität herauszugießen. Eingusscylinder werden trocken angewandt; sie enthalten das darauf verzeichnete Flüssigkeitsvolumen absolut, ohne Rücksicht auf Nebenumstände; Ausgiesscylinder gestatten aber eine gewisse Quantität Wasser nur mit kleinen Verlusten abzumessen, welche davon herühren, dass kleine Flüssigkeitsmengen an den Wänden haften bleiben. — Man prüft beide Cylinder dadurch, dass man genau abgelesene Flüssigkeitsmengen aus einer für richtig befundenen Ausflussbürette hineinlaufen lässt, wobei die verbrauchte Flüssigkeit in dem Cylinder den gleichen Raum einnehmen muss, als

in der Bürette, — nur muss man den Eingiesscyylinder in vollkommen trockenem Zustande, den Ausgusscyylinder dagegen angefeuchtet prüfen.

IX. Praktische Ausführung der Bestimmungen.

Ehe die nachstehenden Analysen ausführbar sind, bedarf es einer Reihe von Vorbereitungen, welche den Zweck haben, theils das Abwägen, theils die Auflösung und die Zersetzung des zu untersuchenden Körpers zu erleichtern, dabei aber auch Verluste an Substanz möglichst zu vermeiden. Deshalb werden

a) feste Körper zunächst gepulvert; das Pulver wird auf geräumigen Uhrgläsern abgewogen, letztere dann mit je einem zweiten Uhrglase bedeckt und in die Uhrglasklemme gebracht, worin sie verbleiben, bis die abgewogene Substanz analysiert wird. Diese wird nun mit Hülfe eines Glasstäbchens oder eines gebogenen Platindrahtes ohne Verlust in das für die Ausführung der Analyse bestimmte Gefäss (Becherglas oder *Erlenmayer'schen* schiefwandigen Kolben, welche auf einem Bogen Glanzpapier stehen) gebracht, das Uhrglas mit Wasser oder einem andern geeigneten Lösungsmittel abgespült, und die Spülflüssigkeit ohne Verlust in das Aufnahmegefäss gesammelt. Wendet man zur Auflösung oder Zersetzung Wärme an, so muss man Spritzen und Stossen der Flüssigkeit möglichst vermeiden, weil diese meist mit Verlust an Substanz verbunden sind; man erreicht ersteres durch gemässigt Erhitzen der Flüssigkeit, wogegen das Stossen bald nachlässt, wenn an eine flache Platindrahtspirale in die siedende Flüssigkeit bringt. — Sollen sehr kleine Mengen fester Körper aufgelöst werden, so wird man zweckmässig die 10- oder 20fache Gewichtsmenge lösen, die erhaltene Lösung auf ein bestimmtes Volumen (etwa 100 oder 500 cc) bringen und davon soviel abmessen, dass das erhaltene Volumen genau die geforderte Gewichtsmenge des zu untersuchenden Körpers enthalte.

b) Flüssigkeiten in relativ grösserer Menge (etwa 10 gr und darüber) werden direkt in das tarierte Aufnahmegefäss gewogen. Der Anfänger hat sich genau zu überzeugen, ob auch wirklich die geforderte Gewichtsmenge, und nicht etwa eine Kleinigkeit weniger oder mehr abgewogen wurde. Es kommt bei jungen Anfängern nicht selten vor, dass sie statt 27 gr Bittermandelwasser 27,1 oder 27,2 g abwiegen, ein Vorgehen, das

natürlich zu falschen Resultaten führen muss. Man wägt am sichersten, wenn man sich dabei einer Vollpipette bedient. Die grössere Menge lässt man rasch ausfliessen, gegen das Ende hin dagegen setzt man die Flüssigkeit nur tropfenweise hinzu. Flüssigkeiten in sehr kleinen Mengen (1,0—3,0 g) werden in der Weise abgemessen, dass man ein grösseres Quantum (etwa 10 g) abwägt, dieses mit Wasser bis auf 100 cc verdünnt, und von dieser verdünnten Flüssigkeit soviel abmisst, dass das erhaltene Volumen die geforderte Gewichtsmenge des zu untersuchenden Körpers enthalte. Soll eine bestimmte Gewichtsmenge einer Flüssigkeit abgemessen werden, so erhält man ihr Volumen durch Division des absoluten Gewichtes durch das spezifische Gewicht. 6 g off. Salzsäure (sp. G. = 1,124) ergeben abgemessen $\frac{6}{1,124} = 5,34$ cc.

Wird dagegen, wie häufig, nach Vorschrift der Pharm. Germ. III., ein bestimmtes Volumen der Flüssigkeit abgemessen, so erfährt man das Gewicht der Flüssigkeit durch Multiplikation des Volumens mit dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit: 5 cc Salzsäure (sp. Gew. = 1,124) wiegen $1,124 \times 5 = 6,620$ g.

c) Finden Gasentwickelungen statt, so muss man sehr geräumige Gefässe anwenden; Bechergläser stellt man schief, da-

Fig. 13.



mit die Flüssigkeit an die gegenüberliegende Wandung spritzt und von dieser wieder herablaufen kann; oder man bedeckt das Glas mit einem Trichter so, dass sein Ansatzrohr nach Innen gerichtet ist. Will man Kolben anwenden, so wähle man die schiefwandige *Erlenmeyer'sche* Form (Fig. 13), die sich leicht reinigen lässt und aus der man Niederschläge am bequemsten und vollständigsten entfernen kann.

d) Bei der Wahl der Gefässe berücksichtige man, dass beim Titrieren die Flüssigkeiten geschüttelt oder wenigstens agitiert werden; man wähle daher nicht zu kleine Bechergläser oder *Erlenmeyer'sche* Kolben, welche höchstens bis zu $\frac{1}{3}$ gefüllt sein dürfen. Auch vermeide man möglichst das Wechseln der Gefässe im Verlaufe einer Analyse, weil dasselbe stets Verluste mit sich bringt.

X. Arten der Analysen; Indikatoren.

Die massanalytischen Bestimmungsmethoden unterscheidet man nach den chemischen Vorgängen, die dabei stattfinden; man nennt demnach

1. Saturations- oder Sättigungsanalysen solche, bei denen ein saurer oder basischer Körper neutralisiert wird. Man trennt diese Analysen in
 - a) acidimetrische, bei denen man eine Säure durch einen titrierten basischen Körper misst; und in
 - b) alkalimetrische, bei denen man einen basischen Körper durch eine titrierte Säure bestimmt.
2. Oxydationsanalysen oder Reduktionsanalysen, solche, bei denen ein Oxydations- oder Reduktionsprozess vor sich geht;
3. Jodometrische, solche, bei denen durch die Entfärbung zugesetzten oder entwickelten Jods die Menge eines Körpers bestimmt wird.
4. Präcipitations- oder Fällungsanalysen, solche, bei denen ein Niederschlag entsteht, durch dessen erstes Erscheinen oder vollständige Ausfällung die titrimetrische Operation beendet wird.
5. Colorimetrische Analysen, solche, bei denen ein bestimmter Grad der Färbung die Menge eines vorhandenen Stoffes erkennen lässt.

Das Ende einiger dieser Reaktionen wird durch Farbenveränderung, oder durch das Eintreten oder Verschwinden eines Niederschlages erkannt. Eine Farbenveränderung tritt zum Beispiel bei den Oxydationsanalysen mit Kaliumpermanganatlösung auf; die Färbung dieser Flüssigkeit ist so intensiv, dass ein einziger Tropfen genügt, um einer farblosen Flüssigkeit eine rosenrote Farbe zu verleihen. Bei Fällungen mit Silbernitrat erkennt man das Ende der Reaktion, meist an dem Aufhören der Fällung, oder auch, je nach der Anordnung des Versuches, an dem Entstehen eines Niederschlages nach Zusatz weiterer Mengen der Silberlösung. Schwieriger schon ist es, kleine Mengen freien Jods durch blosse Färbung der Flüssigkeit zu erkennen, während die Neutralisation der gewöhnlichsten ungefärbten Säuren und Basen von keinerlei dem Auge zugänglichen Erscheinungen begleitet ist. In solchen Fällen bedarf man gewisser Mittel, die

Beendigung der einen Reaktion und den Anfang einer neuen kenntlich zu machen, ihn anzuzeigen, und solche Mittel nennt man Indikatoren. Sie sind, wie alle Reagentien, zu denen sie ja auch gehören, verschiedener Art, indem ihre Anwendung bald auf einem chemischen, bald auf einem mechanischen Prozesse beruht. Sie werden bei den einzelnen Analysen aufgeführt werden.

Während in allen diesen Fällen der chemische Vorgang ein verschiedener ist, können die meisten dieser Bestimmungen doch in derselben Weise ausgeführt werden. Diese Art und Weise ändert sich nun aber wohl mit der Natur der gegebenen Substanz. Danach unterscheidet man folgende Bestimmungen:

I. Gestattet eine Substanz die Erkennung der Endreaktion leicht und augenblicklich durch blossen Zusatz der Normallösung (mit oder ohne Anwendung eines Indikators), so hat man eine direkte Bestimmung, so z. B. die meisten Bestimmungen der Pharm. Germ. III.

II. Gestattet die Substanz die Erkennung der Endreaktion nicht sofort, oder nicht sicher, so setzt man von der Normallösung ein bekanntes, aber überschüssiges Volumen zu, und misst den von der Substanz unzersetzt gebliebenen Rest der Normallösung durch eine auf die erste gestellte zweite Normallösung. Daher heisst eine solche Bestimmung eine Restanalyse, z. B. die Bestimmung des Silbernitrats im *Argentum nitricum c. Kalio nitrico* der Pharm. Germ. III.

III. Handelt es sich um Gemische zweier Körper, die beide durch verschiedene Mengen desselben Reagens gefällt werden, so kann man aus der Differenz der Atomgewichte und diesen selbst das Prozentverhältnis der beiden Bestandteile feststellen. Solche Bestimmungen heissen Differenzbestimmungen, so z. B. die Bestimmung der Chloride und Bromide im officinellen Bromkalium, Bromnatrium und Bromammonium. (Siehe diese.)

Wiederum kann man bei diesen Analysen 2 Wege einschlagen. Entweder

- a) man wägt oder misst eine beliebige Quantität ab und berechnet den Prozentgehalt, so bei den meisten Bestimmungen der Pharm. Germ. III. (**Einfache Bestimmung**) oder

b) man wägt oder misst von der Substanz $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, und erfährt aus der Anzahl der zur Zersetzung nötigen Normallösung sofort den Gehalt in $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Prozenten, (siehe S. 10 und S. 12 u. f.) so z. B. bei Aq. amygdalar. amar. der Ph. G. II. In sehr vielen Fällen verdient diese **Methode der direkten Prozentbestimmung** den Vorzug.

XI. Berechnung der Analysen.

Auf die Berechnung der Analysen hat der Untersucher die grösste Sorgfalt zu verwenden. Hierbei ist es vor allen Dingen nötig, dass der Analytiker in jedem Augenblicke vollständig klar darüber ist, 1. was er vor sich habe, 2. was er darin suchen wolle und 3. welche Bedeutung den einzelnen Zahlen, die er im Laufe der Analyse antrifft, zukommt.

Besonders der letztere Punkt ist für den Ungeübten nicht leicht und gerade in der Massanalyse häufen sich die Zahlen sehr, so dass der Anfänger grösster Aufmerksamkeit bedarf, wenn er fehlerfrei arbeiten will. Die Berechnung verliert aber jede Schwierigkeit und gestaltet sich ausserordentlich einfach und übersichtlich, wenn der Analysierende sich von vorn herein daran gewöhnt, kurz die vorgenommenen Arbeiten und die dabei gewonnenen Resultate zu notieren und dann am Schlusse den Gedankengang der Rechnung ebenfalls genau anzudeuten.

Mit grossem Vorteile bedient sich der Anfänger der nachstehenden Fragebogen und der daraus hervorgehenden Muster, die ihm über jede vorkommende Frage sofort Gewissheit verschaffen und ihn bald in Stand setzen, selbst folgerichtig die Anlage der Rechnung aufzustellen und selbstständig zu arbeiten. Da diese Muster jedem Gedanken im Laufe der Operation und Rechnung kurzen, präzisen Ausdruck verleihen, so seien sie jedem Anfänger zum Gebrauch aufs Wärmste empfohlen; er wird für jede in der Pharm. Germ. II und III, und den Vorschlägen der Pharmacopoe-Commission des Deutschen Apothekervereins vorkommende Analyse eine geeignete Form finden. Sehr vorteilhaft wird es sein, wenn der junge Massanalytiker sich von allen

Formularen eine Anzahl Copien vorrätig schreibt, was unter Anwendung eines Hektographen ohne grosse Mühe geschehen kann. Eine genügende Anzahl von Formularen für alle Analysen enthält mein **Massanalytisches Übungsbuch; Beilage zur Massanalyse.** Verlag von *L. Heuser* in Neuwied.

Die Ausfüllung der Formulare geschieht leicht unter Zugrundelegung der beigedruckten Fragen. Für die Ausführung merke man noch Folgendes:

- a) Die zur Untersuchung vorliegende Substanz wird mit dem technischen oder pharmaceutischen Namen bezeichnet, so z. B. in Zeile 1, 4—8, 18—20 des Formular I.
- b) Der in dem Untersuchungsobjekt zu bestimmende Stoff wird durch die chemische Formel ausgedrückt, so in Zeile 9 und 14—21.
- c) Die Zeilen 5—7 werden nur dann ausgefüllt, wenn nicht die ganze abgewogene Menge der Substanz oder deren ganze Lösung, sondern nur ein bestimmter Teil der Lösung der Analyse verbraucht werden soll.
- d) Das Molekulargewicht gilt nur für Verbindungen, das Atomgewicht nur für Elemente; so in Zeile 9.
- e) Der Büretteninhalt wird vor und nach der Arbeit sowohl mit der Menge, als auch mit dem Namen der angewandten Massflüssigkeit bezeichnet, so in Zeile 10—16.
- f) Die Wirkung der Normalflüssigkeit bezeichnet man in Zeile 13—16 je nach dem Vorgange als Sättigung, Oxydation, Bindung des Jods, oder Fällung.
- g) Die Zeile 19 dient zur bequemen Rechnung. Hat man z. B. 3 g oder 3 cc. Substanz analysiert, und soll den Prozentgehalt berechnen, so schliesst man von 3 g (Zeile 18) auf 300 g bez. 300 cc. (Zeile 19) durch Versetzen des Kommas; die Division mit 3, um auf 100 g bez. 100 cc. (Zeile 20) zu gelangen, ist einfach und leicht ausführbar.
- h) Der Prozentgehalt von 100 cc. ist durch Division mit dem spez. Gewicht der Flüssigkeit auf 100 g zu berechnen.

Muster I.**Einfache Bestimmung.**

- 1) Ueberschrift: Was ist mir gegeben? (Name der Substanz.)
- 2) Wie viel wiegt das Gefäss + Substanz?
- 3) Wie viel wiegt das Gefäss?
- 4) Wie viel habe ich Substanz (diese zu benennen!) abgewogen?
- 5) Ist die Substanz auf ein bestimmtes Volumen gelöst oder verdünnt worden?
- 6) Wie stark ist die Lösung?
- 7) Wie viel wurde hiervon zur Analyse abgemessen?
- 8) Wie viel Substanz (diese zu benennen!) wurde also in Arbeit genommen?
- 9) Welchen Stoff suche ich in der Substanz? (Formel des gesuchten Stoffes!)
 Welches ist dessen Molekular- oder (bei Elementen) Atomgewicht?
 Welches ist dessen Aequivalentgewicht?
- 10) Womit titriert man?
- 11) Wie hoch steht das Niveau in der Bürette nach dem Titrieren?
- 12) Wie hoch steht das Niveau in der Bürette vor dem Titrieren?
- 13) Wie viel Lösung habe ich verbraucht? Zu welchem Vorgang?
- 14) Wie viel des gesuchten Stoffes zersetzen je 1000 cc der Normal-Lösung?
- 15) Wie viel des gesuchten Stoffes zersetzt 1 cc der Normal-Lösung?
- 16) Wie viel des gesuchten Stoffes zersetzt die verbrauchte Menge der Normal-Lösung?
- 18) Wie viel der gegebenen Substanz enthält also wie viel des gesuchten Stoffes?
- 19 und 20) 100 g (cc) der Substanz enthält also wie viel des gesuchten Stoffes?
- 21) und 22) 100 g enthalten wie viel % des gesuchten Stoffes?

NB. Abgemessene Mengen müssen durch Division mit dem spez. Gewicht in abgewogene umgerechnet werden. (S. S. 30.)

Muster I.

Einfache Bestimmung.

			1
<hr/>			
Brutto	g		2
Tara	g		3
<hr/>			
Netto	g (cc)	4
in	gelöst und mit Wasser verdünnt, sodass		5
	. . cc Lösung enthalten . . g	; hiervon	6
abgemessen . . cc	" " . . g		7
<hr/>			
also in Arbeit genommen . . g (cc)			8
<hr/>			
Gesucht	Molec. At.-Gew.	Aeq.
<hr/>			
Man titriert mit			10
Stand der Bürette nach dem Titrieren: . . . cc			11
Stand der Bürette vor dem Titrieren: . . . cc			12
<hr/>			
also verbraucht zur	:	cc	13
<hr/>			
1000 cc	:	:	g
1 cc do.	do.		g
. . . cc do.	do.	×	g
		=	g
<hr/>			
. . . g (cc)	enthalten . . . g
. . . g (cc)	enthalten . . . g
100 g (cc)	enthalten . . . g
100 g	enthalten . . .	: . . . g
		= %
			22

Muster II.**Direkte Prozent-Bestimmung.**

- 1) Ueberschrift: Was ist uns gegeben? (Name der Substanz.)
- 2) Wie viel wiegt das Gefäß + Substanz?
- 3) Wie viel wiegt das Gefäß?
- 4) Wie viel Substanz (diese zu benennen!) haben wir also abgewogen*)?
- 5) Ist die Substanz auf ein bestimmtes Volumen gelöst oder verdünnt worden?
- 6) Wie viel Substanz ist in 100 cc dieser Lösung oder Verdünnung enthalten?
- 7) Wie viel dieser Lösung, also wie viel Substanz wurde hier von abgemessen?
- 8) Wie viel g der Substanz wurde verarbeitet? Wie viel g-aeq. des gesuchten Stoffes?
- 9) Was suchen wir in der gegebenen Substanz? Welches ist das Mol.-Gew. bez. Atgew.; und welches das Äq.-Gew. des zu bestimmenden Stoffes?
- 10) Womit titriert man?
- 11) Wie hoch steht das Niveau in der Bürette nach dem Titrieren?
- 12) Wie hoch steht das Niveau in der Bürette vor dem Titrieren?
- 13) Wie viel Lösung habe ich also verbraucht? Zu welchem Vorgang?
- 14) Wie viel Grammäquivalente (S. 13) sind abgewogen worden?
- 15) Wie bezeichnet man den Vorgang?
- 16) Wie viel % des gesuchten Stoffes zeigt je 1 cc Normallösung an?
- 17) Wie viel cc Normallösung wurden verbraucht, und was dadurch angezeigt?
- 18) Wie viel % des gesuchten Stoffes enthält die gegebene Substanz?

*) Anmerkung. Bei direkten Prozentbestimmungen müssen von der gegebenen Substanz stets $\frac{1}{1}$, oder $\frac{1}{10}$, oder $\frac{1}{100}$ g-aeq. (s. S. 36) des gesuchten Stoffes abgewogen werden. Da man aus andern Anzeichen ungefähr vorausbestimmen kann, wie viel % des gesuchten Stoffes in der Substanz enthalten sind, so bemisst man unter Berücksichtigung des Wirkungswertes der Massflüssigkeit die abgewogene Substanz so, dass man zur Bestimmung höchstens 30—50 cc Massflüssigkeit gebraucht. Vergl. S. 15, oben.

Muster II.

Direkte Prozent-Bestimmung.

	1
Brutto	g 2
Tara	g 3
Netto	g 4
in gelöst und mit Wasser verdünnt, sodass	5
. cc Lösung enthalten g ; hiervon	6
genommen cc " " g	7
also in Arbeit genommen g	8
= g-aeq. von	
=====	
Gesucht Molec. At.-Gew. Aeq.	9
=====	
Man titriert mit	10
Stand der Bürette nach dem Titrieren: cc	11
Stand der Bürette vor dem Titrieren: cc	12
also verbraucht zur : cc	13
=====	
Wägt man von der gegebenen Substanz g-äq. des gesuchten	14
Stoffes ab, so nach untenstehender Prozentwertformel:	15
1 cc = %	16
. . cc = %	17
demnach enthält d gegebene	18
= %	
=====	

Berechnung des Wirkungswertes der angewandten Normallösung auf ganze Grammäquivalente und ihre Bruchteile.

Bezeichnet P = den durch 1 cc Normallösung erkannten Prozentsatz des gesuchten Stoffes,

n = die $\left(\frac{1}{1}$ od. $\frac{1}{10}\right)$ Normallösung

a = das $\left(\frac{1}{1}$, $\frac{1}{10}$ od. $\frac{1}{100}\right)$ Grammäquivalent, so ist

$$P = \frac{n}{10a} = = \%$$

also 1 cc zeigt an %

Muster III.

Einfache Restanalyse.

- 1) Ueberschrift: Was ist uns gegeben? (Name der Substanz.)
- 2) Wie viel wiegt das Gefäss + Substanz?
- 3) Wie viel wiegt das Gefäss?
- 4) Wie viel Substanz (diese zu benennen!) haben sie also abgewogen?
- 5) Ist die Substanz auf ein bestimmtes Volumen gelöst oder verdünnt worden?
- 6) Wie viel Substanz ist in 100 cc dieser Lösung oder Verdünnung enthalten?
- 7) Wie viel dieser Lösung wurde zur Analyse abgemessen? Wie viel Substanz enthält diese Menge?
- 8) Also wie viel Substanz (diese zu benennen!) nehmen wir also in Arbeit?
- 9) Was (chem. Formel!) suchen wir in der gegebenen Substanz? Wie gross ist des gesuchten Stoffes Molekular- bez. Atomgewicht, wie gross das Äquivalentgewicht?
- 10) Wie viel des Reagens setzen wir hinzu bis zum deutlichen Ueberschuss?
- 11) Wodurch wird dieser Ueberschuss zurückgemessen?
- 12) Wie hoch steht das Niveau dieser letzten Flüssigkeit nach dem Titrieren?
- 13) Wie hoch steht das Niveau dieser letzten Flüssigkeit vor dem Titrieren?
- 14) Wie viel Normalflüssigkeit ist also zur Entfernung obigen Ueberschusses verbraucht worden?
- 15) Berechnung: Wie viel betrug das Vol. der überschüssig zugesetzten ersten Normallösung im Ganzen?
- 16) Wie viel davon wurde durch die zweite Normallösung entfernt?
- 17) Wie viel davon wurde also durch die gegebene Substanz zersetzt?
- 18) Wie viel des gesuchten Stoffes zersetzen 1000 cc der ersten Normallösung?
- 19) Wie viel des gesuchten Stoffes zersetzt 1 cc der ersten Normallösung?
- 20) Wie viel des gesuchten Stoffes zersetzt die verbrauchte Menge der ersten Normallösung?
- 21) Wie gross war die verarbeitete Menge der Substanz, wie viel wirksamen Stoffes enthielt sie?
- 22) Wie viel des wirksamen Stoffes enthalten also 100 g (cc) Substanz?
- 23) 100g enthalten also wie viel % des Stoffes?

Muster III.

Einfache Restanalyse.

				1
<hr/>				
Brutto		g		2
Tara		g		3
<hr/>				
Netto		g (cc)		4
mit Wasser verdünnt resp. in			gelöst, sodass	5
100 cc Lösung enthalten		g (cc)	; hiervon	6
abgemessen . . cc	"	"	g (cc)	7
also zur Analyse verwandt		g (cc)		8
<hr/>				
Gesucht	Mol. resp. At.-Gew. . . .	Aeq. Gew. . . .		9
<hr/>				
Bis zum deutlichen Ueberschuss zugesetzt		cc		10
Der Ueberschuss wurde gemessen durch				11
<hr/>				
Stand der Bürette nach dem Titrieren:		cc		12
Stand der Bürette vor dem Titrieren:		cc		13
<hr/>				
Verbraucht z. Entfern. überschüssiger	=	cc		14
<hr/>				
Ueberschüssig zugesetzte		=	cc	15
hiervon durch		entfernt =	cc	16
also durch		zersetzt =	cc	17
<hr/>				
1000 cc		g		18
1 cc do. do.		g		19
. . cc do. do.		g		20
		×	g	
		=	g	—
<hr/>				
. . . g (cc)		enthalten	g	21
. . . g (cc)		enthalten	g	—
100 g (cc)		enthalten	g	22
100 g		enthalten	g	23
		=	%	

Muster IV.**Restanalyse mit direkter Prozentbestimmung.**

Diese Analyse unterscheidet sich nur dadurch von der gewöhnlichen Restanalyse, dass man nicht beliebige Mengen der gegebenen Substanz, sondern stets $\frac{1}{1}$, oder $\frac{1}{10}$, oder $\frac{1}{100}$ g-äq. des gesuchten Stoffes an Substanz abwägt. In diesem Falle zeigt z. B. 1cc einer $\frac{1}{1}$ Lösung 0,1% bez. 1,0% bez. 10% der Substanz an wirksamem Stoffe an. Es ist leicht, sich aus Muster III die Fragen 1—17 und aus Muster II die Fragen 14—18 nach einander vorzulegen. Auch hier gilt das in der Anmerkung zu Muster II gesagte.

Muster IV.

Restanalyse mit direkter Prozentbestimmung.

Brutto	g
Tara	g
Netto	g
in	gelöst und mit Wasser verdünnt, sodass
. . . cc Lösung enthalten . . g	; hiervon
abgemessen. . . cc „ „ . . g	
also zur Analyse verwandt . . g	
= g-äq. von	
<hr/>	
Gesucht	Mol. resp. At.-Gew. . . Aeq. Gew.
Bis zum deutlichen Ueberschuss zugesetzt . . cc	
Der Ueberschuss wurde gemessen durch	
Stand der Bürette nach dem Titrieren: . . cc	
Stand der Bürette vor dem Titrieren: . . cc	
Verbraucht z. Entfern. überschüssiger	= . . cc
Ueberschüssig zugesetzte	= cc
hiervon durch entfernt	= cc
also durch zersetzt	= cc
<hr/>	
Wägt man von der gegebenen Substanz . . . g-äq. des gesuchten	Stoffes ab, so nach untenstehender Prozentwertformel:
1 cc = %	
. . cc = %	
<hr/>	
demnach enthält d . . gegebene	= %

Berechnung des Wirkungswertes der angewandten Normallösung auf ganze Grammäquivalente und ihre Bruchteile.

Bezeichnet P = den durch 1 cc Normallösung erkannten Prozentsatz des gesuchten Stoffes

n = die $\left(\frac{1}{1} \text{ od. } \frac{1}{10}\right)$ Normallösung

a = das $\left(\frac{1}{1} \text{ od. } \frac{1}{10} \text{ od. } \frac{1}{100}\right)$ Grammäquivalent, so ist

$P = \frac{n}{10a} = ; = \%$

also 1 cc zeigt an %

Einfache Differenzbestimmung.

Diese Analyse erscheint zunächst als eine einfache Bestimmung; sie setzt voraus, dass die Summe der beiden Bestandteile genau bekannt sei und dass es sich nun darum handle, die einzelnen Bestandteile dieser Summe zu isolieren. Deshalb müssen diese Gemische entweder rein dargestellt (getrocknet, abgeschieden) werden oder man muss die Menge der etwa vorhandenen fremden Körper, die von dem angewandten Reagens nicht beeinflusst werden dürfen, genau kennen. Näheres bei Kalium bromatum, Natrium und Ammonium bromatum. Die hier in Betracht kommenden Fragen sind dieselben, wie bei einer einfachen Bestimmung; man drückt das Gemisch als den rein erhaltenen einen Bestandteil aus und findet, dass der Procentgehalt 100 % übersteigt (wenn man den Körper mit höherem Äquivalentgewicht als Ausgangspunkt wählt) oder 100 % nicht erreicht, wenn man von dem Körper mit niedrigerem Äquivalentgewicht ausgeht. Der Abschluss der Analyse und die zugehörige Berechnung ist im Text genau angegeben und bedarf keiner Erläuterung.

Muster V.

Einfache Differenzbestimmung.

Brutto	g
Tara	g
Netto	g
in	gelöst und mit Wasser verdünnt, so dass
. . . cc Lösung	enthalten . . g ; hiervon
abgemessen . . cc	" " . . g
also zur Analyse	verbraucht . . g

Gesucht I	Mol. resp. Atomgew.	Äq.-Gew.
Gesucht II	Mol. resp. Atomgew.	Äq.-Gew.

Man titriert mit

Stand der Bürette nach dem Titrieren:	. . . cc
Stand der Bürette vor dem Titrieren:	. . . cc
also verbraucht zur : cc
1000 cc	: : g
1 cc do. do. g
. . . cc do. do. × . g
	= g

. . . g	würde demnach	enthalten . . . g
100 g	do. do. do.	. . . g
	=	%

Der Prozentgehalt $\frac{\text{über}}{\text{unter}}$ 100 % beträgt %

Er weist auf hin und steht in direktem Verhältnis zu der gesuchten Menge des zweiten Stoffes, ebenso wie die Differenz der Äquivalentgewichte zum Äquivalentgewicht des zweiten Stoffes; also:

$$\frac{\text{Differenz d. Aequival.Gew. des 2. Stoffes}}{\text{Differenz von 100 \%}} = \frac{\text{Differenz}}{\text{von 100 \%}} \cdot x; \text{ d. i. } \%$$

$$100 - x = \%$$

Muster VI.**Differenzanalyse mit direkter Prozentbestimmung.**

Diese Analyse erscheint zunächst als direkte Prozentbestimmung. Durch Abwägung der Substanz nach $\frac{1}{1}$, od. $\frac{1}{10}$, od. $\frac{1}{100}$ g-äq. des einen der beiden zu suchenden Stoffe erkennt man aus der verbrauchten Menge der Normallösung sofort den Gehalt in $\frac{1}{1}$, od. $\frac{1}{10}$ Prozenten. Der Gehalt beträgt, wie bei Muster V gezeigt, mehr oder weniger als 100 % und die Differenz führt zur Prozentbestimmung, wie unten angegeben. Welchen der beiden Stoffe man als Ausgangspunkt wählt, ist auch hier vollständig gleichgültig; nur muss man von dem Stoffe ausgehen, dessen Grammäquivalent man abgewogen hat.

Master VI.

Differenzanalyse mit direkter Prozentbestimmung.

Brutto	g
Tara	g
<u>Netto</u>	<u>g</u>
in	gelöst und mit Wasser verdünnt, sodass
. . . cc Lösung enthalten . . . g	; hiervon
abgemessen . . . cc	" " " " " " " " " " " "
also in Arbeit genommen . . . g	
= . . . g-äq. von	

Gesucht I	Molec. At.-Gew.	Aeq.
Gesucht II	Molec. At.-Gew.	Aeq.

Man titriert mit
 Stand der Bürette nach dem Titrieren: . . . cc
 Stand der Bürette vor dem Titrieren: . . . cc
also verbraucht zur: . . . cc

Wägt man von der gegebenen Substanz g-äq. des gesuchten
 Stoffes ab, so nach untenstehender Prozentwertformel:
 1 cc = . . . %
 . . . cc = . . . %

dennach würde d . . . gegebene enthalten.
 = . . . %
 Der Prozentgehalt $\frac{\text{über}}{\text{unter}}$ 100% beträgt . . . %.

Er weist auf hin und steht in direktem Verhältnisse zu
 der gesuchten Menge des zweiten Stoffes, ebenso wie die Differenz der Äquivalent-
 gewichte zum Äquivalent des zweiten Stoffes, also:
: = x; d. i. = %
 Diff. der Äq.-Gew.: Äq.-Gew. des 2. Stoffes = Diff. von 100%: x
 also $100 - x = %$

Berechnung des Wirkungswertes der angewandten Normallösung auf ganze Grammäquivalente und ihre Bruchteile.

Bezeichnet P = den durch 1 cc Normallösung erkannten Prozentsatz des gesuchten Stoffes

$n = \text{die } \left(\frac{1}{1}, \text{ od. } \frac{1}{10}\right) \text{ Normallösung.}$
 $a = \text{das } \left(\frac{1}{1}, \text{ od. } \frac{1}{10}, \text{ od. } \frac{1}{100}\right) \text{ Grammäquivalent, so ist}$
 $P = \frac{n}{10a} = = \%$

also 1cc zeigt an %
 Vogtherr, Massanalyse. 4

Spezieller Teil.

I. Saturations-Analysen, Alkalimetrie und Acidimetrie.

Bei der Alkalimetrie werden Basen oder basisch reagierende Salze, durch titrierte Säuren bestimmt. Durch die Acidimetrie werden Säuren durch titrierte basische Flüssigkeiten gemessen. Für beide Fälle bedarf man eines Indikators, meist eines Farbstoffes, der durch Spuren von Alkalien oder Säuren die Farbe wechselt. Von der Ph. Germ. III. sind Tinct. Coccionellae und Phenolphthalein als Indikatoren vorgeschlagen; ausserdem finden noch häufiger Verwendung Lacmustinktur, Curcumatinktur und Rosolsäure.

Reaktionen der Indikatoren für Saturationsanalysen.

	Säuren	Alkalien
	färben	färben
Coccionelltinktur (3 = 250)	gelbrot	purpurrot
Phenolphthaleinlösung (1 = 100)	nicht	purpurrot
Curcumatinktur (1 = 100)	gelb	braun
Lacmustinktur (1 = 10)	rot	blau
Rosolsäurelösung (1 = 100)	gelb	rosa

1. Bereitung der Indikatorflüssigkeiten.

a) Tinct. Coccionellae. Ph. Germ. II. 3 grm Cochenille (die weiblichen Tiere von *Coccus Cacti* L.) werden frisch zerrieben mit 50 cc Weingeist und 200 cc Wasser übergossen, einige

Tage maceriert und dann die Flüssigkeit filtriert. Die rotgelbe Tinktur setzt leicht dunkle Flocken ab und wird bei längerem Stehen in alkalischer Lösung durch Oxydation entfärbt. Die Farbe wird durch das Auftreten freier Kohlensäure nicht beeinflusst, auch Ammoniak hindert den Übergang des Purpurrot in Gelb nicht.

Bei der Anwendung der Cochenilletinktur färbt man entweder die alkalische Lösung, und schliesst mit Säure ab, wenn der einfallende Tropfen keine Farbveränderung mehr veranlasst oder man färbt die Säure und lässt diese in die farblose Alkalilösung einlaufen, bis der einfallende Tropfen nicht mehr zu erkennen ist. Essigsäure und Acetate, sowie Aluminium- und Eisensalze beeinflussen die Farbennüance, deshalb kann man bei deren Anwesenheit Cochenilletinktur nicht verwenden.

b) Phenolphtaleïnlösung. Phenolphtaleïn ($C_{20}H_{14}O_4$), ein gelblich weisses Pulver, entstanden durch Erhitzen von 5 Teilen Phtalsäureanhydrid mit 10 Teilen Carbonsäure und 4 Teilen conc. Schwefelsäure auf $115-120^{\circ}$ (*Schmidt*), wird in der 100-fachen Menge verdünnten Weingeistes gelöst. Die Lösung wird durch die geringsten Spuren freien Alkalis rotgefärbt und durch die kleinsten Mengen Säuren entfärbt. Dies thut aber auch die freie Kohlensäure. Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen oder Ammoniak gehen diese Übergänge allmählich, nicht plötzlich, vor sich, weshalb man bei Anwendung von Phenolphtaleïn das Auftreten von freier Kohlensäure, von Ammoniak oder Ammoniumsalzen zu vermeiden hat.

c) Curcumatinktur, aus gepulverter Curcumawurzel und verdünntem Weingeist 1:100 bereitet, findet sehr beschränkte Anwendung. Damit getränktes Filtrierpapier (Curcumapapier) dient bisweilen als Indikator bei einigen sog. Tüpfelanalysen, bei denen als Endpunkt das Auftreten oder Verschwinden der alkalischen Reaktion angesehen wird, wenn ein Tropfen der zu prüfenden Substanz auf Curcumapapier gebracht wird.

d) Laemustinktur wird aus dem käuflichen Laemus erhalten. Derselbe enthält die Kaliumsalze mehrerer saurer Farbstoffe, von denen das Eine in Wasser löslich ist und den Bestandteil unserer Laemustinktur bildet. Ein zweites wird durch Spiritus ausgezogen und ist von roter Farbe mit gelbgrüner

Fluorescenz. Da letzteres die Reaktion beeinträchtigt, so wird es zunächst durch kochenden Alkohol entfernt, und der Rückstand mit dem 10fachen Gewicht kalten Wassers ausgezogen. Man erhält nun eine dunkelblaue klare Flüssigkeit mit weislichem Bodensatz, der aus Kreide oder Thon besteht und die feste Grundlage der kleinen Lacomswürfelchen bildet. Die klare filtrierte Flüssigkeit wird dann mit verdünnter Salzsäure (Medicus) oder verdünnter Schwefelsäure (*Schmidt*) soweit versetzt, bis sie mit viel Wasser verdünnt, eine **violette** Lösung giebt, welche auf Zusatz von mehr Säure rot, auf Zusatz von Ammoniak deutlich blau wird.*) Beim Aufbewahren in fest verschlossenen Gefässen entfärbt sich die Flüssigkeit; wird jedoch beim Schütteln mit atmosphärischer Luft wieder blau. Man bewahrt sie deshalb in lose mit Kork oder Baumwolle verstopften Gefässen auf.

Dieser Indikator wird durch die geringsten Mengen Säure rot, durch die geringsten Mengen Alkali blau gefärbt. Ammoniak verhält sich genau, wie andere alkalische Flüssigkeiten. Freie Kohlensäure aber erzeugt eine violette Farbe, die in vielen Fällen die Erkennung eines Ueberganges und der Beendigung der Reaktion sehr erschwert. Deshalb vermeide man bei Anwendung von Lacomstinktur das Auftreten von freier Kohlensäure, auch von Essigsäure und Ameisensäure.

e) Rosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$ wird durch Erhitzen eines Gemisches von Carbolsäure und Schwefelsäure mit entwässerter Oxalsäure und Auswaschen des Reaktionsproductes. — Die käufliche Rosolsäure bildet rotbraune amorphe Stücke mit grünmetallischem Reflex; sie löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol; eine alkoholische Lösung 1:100 ist der in der Massanalyse angewandte Indikator. Eine saure mit Rosolsäurelösung versetzte Flüssigkeit geht bei der Sättigung mit einem Alkali **plötzlich** aus Gelb in Rosenrot über, während der Uebergang einer alkalischen Lösung in die Säure den umgekehrten Farbenwechsel weniger präcis erkennen lässt. Ammoniak und freie Kohlensäure beeinträchtigen den Farbenwechsel. Man benutzt die Rosolsäure dann mit Vorteil, wenn man bei einer Sättigungsanalyse mit dem Alkali abschliessen kann.

*) Sehr vorteilhaft erreicht man dies dadurch, dass man $\frac{1}{4}$ des filtrierten Auszuges mit Säure rötet, und darauf von dem blauen Filtrat solange zusetzt, bis eine rothviolette Farbe erscheint.

2. Massflüssigkeiten, ihre Herstellung und Urprüfung.

Die Pharm. Germ. III. fordert als Massflüssigkeiten für Sättigungsanalysen: 1) Acidum hydrochloricum volumetricum = $\frac{1}{1}$ Normal-Salzsäure: 36,5 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthaltend; 2) Liquor Kali caustici volumetricus = $\frac{1}{1}$ Normal-Kalilauge; 56 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter enthaltend.

Für die Herstellung der Massflüssigkeiten merke man ein für allemal folgende Sätze:

1. Man strebe danach, die Massflüssigkeiten stets etwas weniger zu verdünnen, als die Rechnung ergibt.

2. Man merke stets genau die Menge der nach jedem Versuch noch vorhandenen Normalflüssigkeit.

Die Darstellung der Normalsalzsäure kann uns ein Beispiel liefern für die Herstellung aller Normallösungen, deshalb soll sie hier ausführlich besprochen werden.

a) Darstellung der Normalsalzsäure.

1. 36,5 g Chlorwasserstoff sind in 146 g off. 25% Salzsäure enthalten; diese Gewichtsmenge ist also zu einem Liter zu verdünnen.

2. Man bestimmt zunächst das spec. Gewicht der vorhandenen officinellen Salzsäure; ist dasselbe 1,124 oder wenig darüber, so kann diese Salzsäure sogleich Verwendung finden; ist sie aber um Vieles leichter, besitzt sie z. B. nur ein sp. G. = 1,118 oder noch weniger, so bestimmt man den Prozentgehalt der vorliegenden Säure nach einer vorhandenen Tabelle (hier 24%) und berechnet die zu verwendende Menge X nach der Formel $X = \frac{25 \times 146}{24} = 152,1$. In diesem Falle wären also statt der nötigen $4 \times 36,5 = 146$ g off. Salzsäure 152,1 g der vorhandenen zu nehmen.

3. Man wägt in einen Literkolben etwas mehr, als die berechnete Quantität, also anstatt 146 vielleicht 150–152, oder anstatt der ebenberechneten 152 vielleicht 160 g Salzsäure ab, und füllt mit destilliertem Wasser von mittlerer Temperatur bis zur Liter-Marke auf. — Wir wollen annehmen, wir hätten 150 g off. Salzsäure auf 1 Liter verdünnt.

4. 2 g frisch geglühten, reinen Natriumcarbonats müssen 37,7 cc dieser Salzsäure zur Sättigung verbrauchen.

a) Darstellung frisch geglühten reinen Natriumcarbonats. Hierzu kann man das off. *Natr. carbonicum purum* benutzen, welches indessen die Nachteile hat, dass es leicht schmilzt, unter starkem Aufschäumen langsam sein Krystallwasser verliert und nach dem Erkalten ziemlich schwer und langsam löslich ist. Am besten eignet sich hierzu das Natrium bicarbonicum der Ph. Germ. III., welches schon, wenig über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, sich in Natriumcarbonat, Wasser und Kohlendioxyd zersetzt: $2 \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Hierbei bläht es sich nicht auf, spritzt nicht, schmilzt nicht, sondern sintert höchstens ein wenig zusammen. Man füllt zur Darstellung des Natriumcarbonats einen Platintiegel von 15–20 g Inhalt mit dem gepulverten Natriumbicarbonat, bedeckt ihn mit dem Deckel und verfährt successive wie folgt:

α) Man bestimmt das Gesamtgewicht des Tiegels mit Inhalt,

β) man glüht ihn eine Viertelstunde lang,

γ) man bringt den Tiegel in den Exsiccator zum Abkühlen über Schwefelsäure, damit das Salz keine Feuchtigkeit anziehe,

δ) man wägt den erkalteten Tiegel und bestimmt seine Gewichtsabnahme,

ε) man nimmt die Operationen β–δ von Neuem vor und überzeugt sich bei der zweiten Wägung, ob eine weitere Gewichtsabnahme stattgefunden hat. Ist dies nicht der Fall, so ist das Salz zum Gebrauche fertig; andernfalls muss man die Operationen β–δ so lange wiederholen, bis man übereinstimmende Resultate erhalten hat.

Nach der Rechnung resultieren $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 53$ aus $2 (\text{NaHCO}_3) = 84$; zur Darstellung von 10 g Na_2CO_3 bedarf man also 15,85 g NaHCO_3 . Man nehme also vielleicht 17 g in Arbeit; fasst der Platintiegel die ganze Masse nicht, arbeite man in 2 oder 3 Portionen, und bewahre das fertige Präparat unter einer Glasglocke über Schwefelsäure (im Exsiccator) auf.

b) Abwägung von 2 g des Salzes. Ist diese Arbeit schon an und für sich eine sehr schwierige und zeitrau-

bende, so wird sie es um so mehr, wenn sie, wie hier, mehrmals hintereinander geschehen soll. Um dieses wiederholte Abwägen nun zu vermeiden, verfährt man folgendermassen:

α) Man wägt von dem eben erhaltenen Präparate 10 g mit möglichst grösster Genauigkeit in einer kleinen Porzellanschale ab,

β) bringt es ohne Verlust in einen 100 cc Kolben,

γ) spült die Schale mit Wasser aus und bringt dasselbe ebenfalls in den Kolben.

δ) man giesst den Kolben $\frac{3}{4}$ voll Wasser und löst das Salz, ohne Anwendung von Wärme, und

ε) füllt endlich den Kolben bis zur Marke voll. Von dieser Lösung enthalten

100 cc = 10 g reines frisch geglühtes Natriumcarbonat

also 20 cc = 2 g " " " " "

5. Zur Urprüfung der hergestellten Salzsäure bringt man dieselbe in eine 30 cc - Quetschhahnbürette; sodann misst man 20 cc der ebenhergestellten $100/10$ Natriumcarbonatlösung ab, bringt sie in ein Becherglas, färbt sie mit Cochenilletinktur und lässt vorsichtig und unter beständigem Umschütteln so lange Salzsäure aus der Bürette zufließen, — schliesslich tropfenweise, — bis der einfallende Tropfen, gegen weissen Untergrund beobachtet, keine Farbenveränderung mehr hervorbringt. Ist die Salzsäure von der verlangten Stärke, so werden 37,7 cc. (Poleck) hierzu gebraucht werden; war sie zu stark, so wird man weniger — war sie zu schwach, mehr — gebraucht haben.

Versuch 1. Verbrauchte Salzsäure = 36,6 cc

also zu wenig = 1,1 cc

Es müssen also je 36,6 cc Salzsäure um 1,1 cc verdünnt werden.

Die Menge der vorhandenen Salzsäure betrug 1000 cc

Davon kommen in die Bürette 60 cc

also sind noch vorhanden 940 cc

Je 36,6 cc derselben sollen um 1,1 cc verdünnt werden, demnach sind zu 940 cc zuzusetzen:

$$36,6 : 1,1 = 940 : x; x = 28,2.$$

Um nun die Flüssigkeit auf keinen Fall zu schwach zu machen, fügen wir nur 27 cc Wasser hinzu, und lassen **dann erst** den in der Bürette zurückgebliebenen Rest von etwa 24 cc

hinzulaufen. Nach tüchtigem Umschütteln schreitet man, nach Füllung der Bürette mit Salzsäure und abermaliger Abmessung von 20 cc Natriumcarbonatlösung zu

Versuch 2. Verbrauchte Salzsäure = 37,4 cc.
zu wenig = 0,3 cc.

also sind zu je 37,4 cc. Salzsäure 0,3 cc. Wasser zuzusetzen.

Wir besitzen:

Salzsäure im Kolben	940 cc
zugesetzt an Wasser	27 cc
„ aus der Bürette	24 cc
	<hr/>
	991 cc

davon ab zur Füllung der Bür. 60 cc

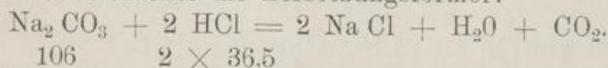
also ist Salzsäure vorhanden 931 cc

Hierzu haben wir zuzusetzen:

$$37,4 : 0,3 = 931 : x ; x = 7,4.$$

Man setzt nun noch 7,0 cc Wasser hinzu, lässt den Rest aus der Bürette zufließen und bereitet nach tüchtigem Umschütteln einen dritten Versuch vor, der dann meist sofort zu dem gewünschten Ziele führt. — Hat man dennoch durch Unachtsamkeit eine zu schwache Lösung erhalten, so füge man eine kleine Quantität unverdünnte Säure hinzu und fahre mit solchen Versuchen fort, bis eine Säure von richtiger Stärke erhalten worden ist. Bei guter Arbeit muss dies Ziel nach 4 Versuchen erreicht sein.

Um sich klar zu machen, wie viel Normalsalzsäure 2 gr frischgeglühtes reines Natriumcarbonat zur Sättigung nötig hat, bilden wir uns zunächst die Zersetzungsformel:



$$106 \quad 2 \times 36,5$$

demnach ist 53 g Na_2CO_3 äquivalent 36,5 g HCl

und 53 g Na_2CO_3 sättigen 1000 cc $\frac{1}{1}$ HCl

$$2 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{„} \quad \frac{2 \times 1000 \text{ cc}}{53} \quad \text{„}$$

$$= 37,72 \text{ cc } \frac{1}{1} \text{ HCl.}$$

Darstellung der Normalkalilauge.

Ph. Germ. III: „56 g Kaliumhydroxyd in 1 Ltr. enthaltend.“

Ph. Germ. II: „Reine Kalilauge, frei von Kohlensäure.
1 g Oxalsäure muss 15,9 cc der volumetrischen Kali-

Kalilauge: $8004 \frac{1}{2} + 2 H_2 O = \text{zwei} \frac{1}{2} \text{H}_2 O$
 Äquivalent = 126
 auf 11. Normalkalilauge = 65 g Kalilauge
 63 Teil. auf 1000 ccm. $H_2 O$
 6,3 " " 100 ccm. $H_2 O$

15,9 g. Kaliumhydroxyd
 ad 250 ccm. $H_2 O$.

57

lauge zur Sättigung verbrauchen.* Zur Darstellung der normalen Kalilauge löst man 60 g reines, durchscheinendes Kaliumhydrat in etwa 250 cc Wasser; die Flüssigkeit erhitzt sich. Nach dem Erkalten füllt man die erhaltene Lösung zum Liter auf. Hat man hierbei ein Hydrat ohne weissen, krustigen Ueberzug v. K_2CO_3 gewählt, so erhält man eine beinahe ganz kohlenstofffreie Lauge.

Zur Titerstellung bedient sich die Pharm. Germ. II. reiner Oxalsäure und verlangt, dass 1 g derselben 15,9 cc der Normalkalilauge zur Sättigung bedürfe. Um dies herbeizuführen, wägt man nicht jeden Gramm Oxalsäure einzeln ab, sondern man verfährt, wie vorher, beim Natriumcarbonat, indem man 25 g genau abwägt, dieselben in Wasser ohne Verlust löst und die auf 15° erkaltete Lösung auf 250 cc verdünnt. Von dieser Lösung enthalten je 10 cc = 1 g krystallisierter Oxalsäure ($H_2C_2O_4 + 2H_2O$).

Von dieser Lösung werden 20 cc abgemessen und ohne Verlust in ein Becherglas gebracht, mit 2—3 Tropfen Phenolphthaleinlösung gemischt und durch Zufließenlassen der frischbereiteten Normalkalilauge titriert, bis durch einen Tropfen eine bleibende purpurrote Färbung entstanden ist. Hierzu sollen 31,8 cc erforderlich sein. Man hat zunächst darauf zu achten, dass zu den ersten Versuchen weniger Normal-Kalilauge verbraucht werde, so dass diese also zu stark erscheint. Ist dies der Fall, so verfährt man bei der Stellung genau, wie bei der Normalsalzsäure S. 55 angegeben wurde.

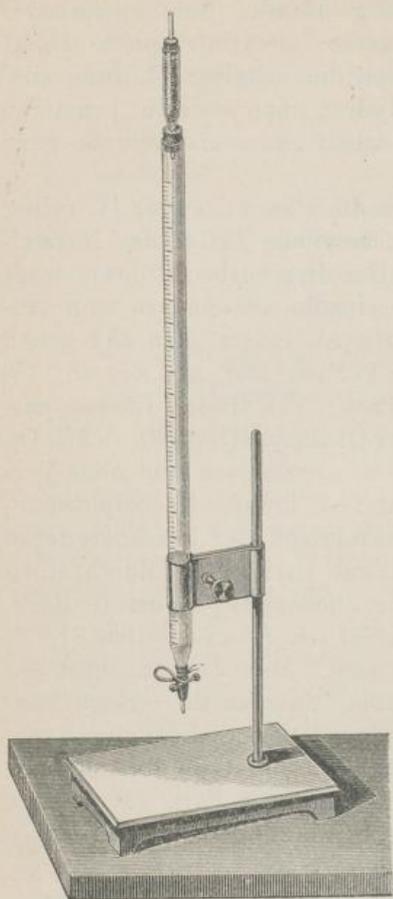
63 g. Oxal.
 : 1000 ccm.
 $H_2 O$.

Fig. 14.



Die Kalilauge muss man in ihrem Aufbewahrungsgefässe und beim Gebrauche möglichst vor der atmosphärischen Kohlensäure zu schützen suchen. Zu diesem Zwecke versieht man das Standgefäss (Fig. 14) mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Die eine Oeffnung desselben trägt ein beiderseits mit Baumwolle lose verstopftes und mit einem Gemisch aus 2 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 1 Teil pulvrigem gelöschten Kalk angefülltes, daumendickes, unten verengtes Glasrohr; die zweite Oeffnung nimmt ein Heberrohr auf, welches am freien Ende ein

Fig. 15.



Stückchen Gummischlauch mit Quetschhahn und ein Ausflussrohr trägt. Der Gummischlauch wird befestigt, wie Seite 20 bei den Quetschhahnbüretten angegeben ist; an Stelle des Quetschhahnes wird in manchen Laboratorien ein an beiden Enden rund geschmolzenes Glasstäbchen in das Kautschukrohr eingeführt, das das Rohr vollständig schliesst. Bei geeignetem seitlichen Druck, der einiger Uebung bedarf, entsteht dann daneben ein kleiner Kanal, durch welchen die Flüssigkeit ausfließt.

Zum Titrieren bedient man sich der Quetschhahnbüretten, die ebenfalls ein mit Glaubersalz und gelöschtem Kalk gefülltes Rohr tragen. Diese Röhren gestatten den ungehinderten Zutritt der Luft, halten aber die Kohlensäure derselben zurück. (Fig. 15).

3. Alkalimetrie.

A. Analyse löslicher Hydrate und Carbonate.

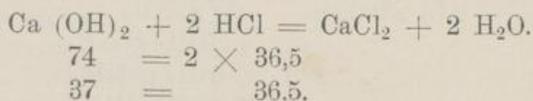
I. Kalkwasser.

Die Pharm. Germ. III verlangt: 100cc Kalkwasser, mit 4cc Normalsalzsäure gemischt, dürfen keine saure Reaktion geben.

1) Ausführung. Man misst in einem Messkolben 100cc filtriertes Kalkwasser ab, versetzt es mit einigen Tropfen der Indi-

katorflüssigkeit, (welche werden wir anwenden? S. 51), bringt es in ein grosses Becherglas und lässt aus einer Quetschhahnbürette allmählich Normalsalzsäure zufließen, bis der vorgeschriebene Farbumschlag eintritt.

2) Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus nachstehender Formel:



3) Berechnung: **Aqua Calcariae.**

Einfache Bestimmung.

Abgemessen: 100 cc Aq. Calcariae

Gesucht: Ca (OH)₂ Mol. Gew. = 74. Aeq. = 37.

Man titriert mit 1/1 HCl.

Bürette nach dem Titrieren: 8,7 cc 1/1 HCl.

Bürette vor dem Titrieren: 4,6 cc "

also verbraucht zur Sättigung 4,1 cc 1/1 "

1000 cc 1/1 HCl sättigen 37 g Ca (OH)₂

1 cc " " 0,037 g "

4,1 cc " " 4,1 × 0,037 g "

= 0,1517 g Ca (OH)₂

100 cc Aq. Calcariae enthalten 0,1517 g Ca (OH)₂

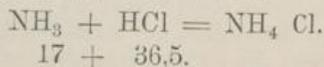
d. i. 0,1517 % Ca (OH)₂

II. Ammoniak.

Pharm. Germ. **IV** verlangt: 5 cc des Präparats sollen 28—28,2 cc Normalsalzsäure zur Sättigung bedürfen.

1) Ausführung I. (nach Pharm. Germ. III) 5 cc Liq. Ammonii caustici werden in einem geräumigen Becherglase mit dem Indikator (mit welchem?) gemischt und mit Normalsalzsäure bis zum Farbumschlag titriert. Man soll hierzu 28,2 cc Normalsalzsäure bedürfen.

2) Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus folgender Formel:



3) Berechnung: **Liq. Ammonii caustici.**

Einfache Bestimmung.

Abgemessen: 5 cc Liq. ammon. caust.

Gesucht NH_3 . Mol. Gew. = Aeq. Gew. = 17.Man titriert mit $\frac{1}{1}$ HCl.Zur Sättigung verbraucht 28,1 cc $\frac{1}{1}$ HCl.1000 cc $\frac{1}{1}$ HCl sättigen 17 g NH_3 1 cc " " 0,017 g NH_3 28,1 cc " " $28,1 \times 0,017$ g NH_3 = 0,4777 g NH_3 .5 cc Liq. ammon. caust. enthalten 0,4777 g NH_3 500 cc " " " enthalten 47,77 g NH_3 100 cc " " " enthalten 9,55 g NH_3 100 g (spec. Gew. 0,960) " enthalten $9,55:0,960 = 9,94\%$.

1. Ausführung II. Man verdünnt 10 g Salmiakgeist in einem 100 cc Kolben bis zur Marke mit Wasser und misst von der Verdünnung 17 cc ab, da das Aeq. Gew. des $\text{NH}_3 = 17$ ist. Man verfährt dann, wie vorher; das Volumen der verbrauchten Salzsäure giebt aber in diesem Fall sofort den Prozentgehalt des Salmiakgeistes an NH_3 an.

2. Berechnung: **Liq. ammonii caustici.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen: 10 g Liq. amm. caust.

mit Wasser verdünnt, so dass

100 cc der Lösung enthalten 10 g Liq. amm. caust.

hiervon genommen 17 cc " " " 1,7 g " "

also zur Analyse verwandt 1,7 g " "

= $\frac{1}{10}$ g-äq. v. NH_3 Gesucht NH_3 Mol. = Aeq. Gew. = 17Man titriert mit $\frac{1}{1}$ HCl.zur Sättigung gebraucht 10 cc $\frac{1}{1}$ HCl.Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ g-äq. Liq. amm. caust. sättigt nach der Prozent-wert-Formel $P = \frac{n}{10 a}$ (s. S. 12)1 cc $\frac{1}{1}$ HCl = 1% NH_3 also 10 cc " = 10% NH_3

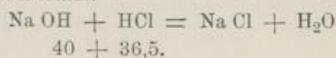
III. Natronlauge.

Die Pharmacopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins fordert: 4 g (3,46 cc) der Lauge bedürfen zur Neutralisation 14,8 bis 15,2 cc. Normalsalzsäure.

1. Ausführung. Man misst mittelst einer Messpipette 3,45 cc Natronlauge so genau als möglich ab, verdünnt sie mit etwas Wasser und titriert dann die mit dem Indikator (mit welchem?) versetzte Flüssigkeit mit Normalsalzsäure bis zur Farbenveränderung. — Kann man indessen die 3,45 cc Lauge nicht ganz genau abmessen,

so verfährt man am Besten wie vorher: Man wägt 10 g Natronlauge so genau als möglich, zuletzt unter Beihülfe einer Pipette, ab und verdünnt diese in einem 100 cc = Messkolben bis zur Marke. Von dieser Lösung misst man genau 40 cc, welche 4 g Lauge enthalten ab, färbt mit dem Indikator und verfährt wie oben gesagt. Man soll bei der officinellen Natronlauge 14,8—15,2 cc Normalsalzsäure zur Sättigung verbrauchen.

2. Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus folgender Formel:



3. Berechnung: **Liq. Natri caustici.**

Direkte Prozent-Bestimmung.

Abgewogen 10 g Liq. Natri. caust.

mit Wasser verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 10 g Liq. Natr. caust.

hiervon abgemessen 40 cc „ „ 4 g „

Also in Arbeit genommen 4 g Liq. natr. caust.

= $\frac{1}{10}$ g-äq. von Na OH.

Wägt man von der gegebenen Natronlauge $\frac{1}{10}$ g-äq. des gesuchten Stoffes

(Na OH) ab, so sättigt nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10 a}$ (s. S. 12)

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ HCl} = 0,040 \text{ g} = \frac{1}{100} \text{ v. } 40 \text{ g} = 1\% \text{ Na OH}$$

$$15,2 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ HCl} = \frac{15,2}{100} \text{ v. } 40 \text{ g} = 15,2\% \text{ Na OH}$$

also enthält die gegebene Natronlauge = 15,2% Na OH.

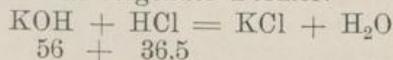
IV. Aetzkali.

Pharm. Germ. III fordert: 10 cc einer Lösung von 5,6 g des Präparates zu 100 cc sollen zur Sättigung mindestens 9 cc Normal-Salzsäure bedürfen.

1. Ausführung. Man wägt 5,6 g Aetzkali so genau, als möglich ab, löst auf und verdünnt in einem 100 cc Kolben bis zur Marke. Von dieser Lösung sind 10 cc mit einem Gehalt von 0,56 g Kaliumhydrat zur Analyse zu verwenden. —

Das Abwägen muss so schnell als möglich stattfinden, weil das Präparat sehr bald Feuchtigkeit anzieht. Man suche deshalb ein grösseres Stück von ungefähr 5 gr aus, lege es auf ein tariertes Uhrglas; dann zerstoße man in einem Mörser ein kleineres Stück und vervollständige das Gewicht.

2. Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus folgender Formel:



3. Berechnung: **Kali causticum fusum.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen: 5,6 g Kali causticum fusum, in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 5,6 g Kali caust. fus.
 hierv. abgemessen 10 cc „ „ 0,56 g „ „
 also in Arbeit genommen 0,56 g Kali caust. fus. = $\frac{1}{100}$ g-aeq.

v. KOH.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ HClGebraucht zur Sättigung 9 cc $\frac{1}{1}$ HCl

Wägt man von dem gegebenen Aetzkali $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes (KOH) ab, so sättigt nach der Prozentwert-

Formel $P = \frac{n}{10a}$ (S. 12)1 cc $\frac{1}{1}$ HCl = 10% KOH

9 cc „ = 90% KOH

also enthält dann das gegebene Aetzkali = 90% KOH.

V. Kalilauge.

Von der officinellen Kalilauge, mit einem Gehalt von 15% KOH würden 5,6 g zur Sättigung 15 cc Normalsalzsäure nötig haben. Spec. Gew. = 1,142—1,146.

1. Ausführung. Anstatt 5,6 g Kalilauge abzuwägen, misst man

$\frac{5,6}{1,144} = 4,9$ cc ab, versetzt mit etwas Wasser und einigen Tropfen Indikatorlösung und titriert mit Normalsalzsäure bis zum Farbumschlag.

2. Chemischer Vorgang etc. siehe IV.

3. Berechnung. **Liq. Kali caustici.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgemessen 4,9 cc Liq. Kali caustici oder

Abgewogen $4,9 \times 1,144 = 5,6$ g „= $\frac{1}{10}$ g-äq. von KOH

Gesucht KOH Mol. = Aeq. Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ HClGebraucht zur Sättigung 15 cc $\frac{1}{1}$ HCl.

Wägt man von der gegebenen Kalilauge $\frac{1}{10}$ g-äq. des gesuchten Stoffes

(KOH) ab, so sättigt nach bekannter Formel $P = \frac{n}{10a}$

1 cc $\frac{1}{1}$ HCl = 10% KOH

15 cc „ = 15% KOH

demnach enthält die gegebene Kalilauge = 15% KOH.

VI. Pyridin.

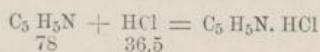
Die Pharmacopöe-Commission d. d. A.-V. fordert:

0,79 g (0,8 cc) Pyridin sättigen 10 cc Normalsalzsäure unter Anwendung von Cochenilletinktur.

Anmerkung. Pyridin C_5H_5N hat ein spec. Gew. = 0,980 und wird durch Phenolphthalein nicht gefärbt.

1. Ausführung. Man misst mittelst einer Messpipette möglichst genau 0,8 cc Pyridin ab, versetzt mit Cochenilletinktur u. etwas Wasser und titriert mit Normal-Salzsäure, bis der einfallende Tropfen keine Farbenveränderung mehr hervorbringt.

2. Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergibt folgende Formel:



3. Berechnung.

Pyridinum.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgemessen 0,8 cc = abgewogen 0,79 g Pyridin.

$$= \frac{1}{100} \text{ g-aeq. Pyridin.}$$

Gesucht Pyridin, C_5H_5N Mol. = Aeq. Gew. = 79

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ HCl.

Zur Sättigung gebraucht 10 cc $\frac{1}{1}$ HCl.

Wägt man von dem gegebenen Pyridin $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes

($C_5H_5N = 79$) ab, so sättigt nach bekannter Formel $P = \frac{n}{10a}$ (S. 12)

1 cc $\frac{1}{1}$ HCl = 10% Pyridin

10 cc $\frac{1}{1}$ HCl = 100% Pyridin

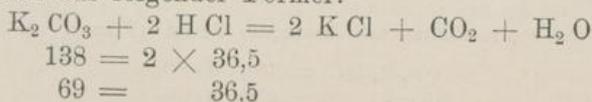
demnach enthält das gegebene Präparat 100% Pyridin.

VII. Kaliumcarbonat.

A. für Kalium carbonicum purum fordert die Pharm. Germ. III: 1 g des Salzes bedarf zur Neutralisation 13,7 cc Normalsalzsäure.

Ausführung I. Man wägt 2 g des Salzes mit möglichster Genauigkeit ab, löst das Salz in Wasser, ohne die Lösung zu filtrieren, versetzt die Lösung mit Cochenilletinktur und titriert sie mit Normalsalzsäure, bis der einfallende Tropfen eine Farbenveränderung nicht mehr hervorbringt.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus folgender Formel:



Berechnung. **Kalium carbonicum purum.**

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 1 g Kalium carb. pur.

Gesucht K_2CO_3 . Molgew. = 138 Äq.-Gew. = 69.Man titriert mit $\frac{1}{1}$ H Cl.Zur Sättigung gebraucht 13,7 cc $\frac{1}{1}$ H Cl.1000 cc $\frac{1}{1}$ H Cl sättigen 69 g K_2CO_3 1 " " " 0,069 g K_2CO_3 .13,7 " " " $13,7 \times 0,069$ g K_2CO_3 = 0,9453 g K_2CO_3 1 g Kalium carbonic. pur. enthält 0,9453 g K_2CO_3

100 g " " " enthalten 94,53 g "

= 94,53% "

B. für Kalium carbonic. crudum verlangte die Pharm. Germ. II: 1 g des Salzes bedürfen zur Neutralisation 13 cc Normalsalzsäure. Die Ausführung ist der vorigen gleich; der Gehalt an Kaliumcarbonat in 1 g des Salzes beträgt $13 \times 0,069 = 0,897$ g = 89,7%.

C. Ausführung II. (Direkte Prozentbestimmung). 6,9 g des zu untersuchenden Salzes werden mit möglichster Genauigkeit abgewogen, in einem Messkolben von 100 cc aufgelöst und nach dem Erkalten der Lösung der Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser angefüllt. Von dieser Lösung benutzt man 10 cc mit einem Gehalt von 0,69 g des Salzes zur Analyse. Auch hier ist ein Filtrieren unnötig. Man färbt mit Cochenilletinktur und titriert mit Normalsalzsäure bis zum Aufhören der Farbenänderung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen s. S. 63.

Berechnung. **Kalium carbonicum.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 6,9 g Potasche,

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 6,9 Potasche, hiervon

genommen 10 cc " " 0,69 "

= $\frac{1}{100}$ g-äq. Potasche.Gesucht K_2CO_3 Mol. G. = 138 Äq.-Gew. = 69.Man titriert mit $\frac{1}{1}$ H Cl.Gebraucht zur Sättigung = 9,5 cc $\frac{1}{1}$ H Cl.Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-äq. des zu bestimmendenStoffes ab, so sättigt nach bekannter Formel ($P = \frac{n}{10a}$ s. S. 12)1 cc $\frac{1}{1}$ H Cl = 10% K_2CO_3 9,5 cc " = 95% K_2CO_3 .

VIII. Liquor Kalii carbonici.

Die Pharmacopöe-Commission d. d. A.-V. fordert: 6,9 g (5,2 cc) der Flüssigkeit bedürfen zur Neutralisation 32,8—33,4 cc Normalsalzsäure. (Spec. G. = 1,332) Ausführung. Man misst mittelst einer Messpipette 5,2 cc der officinellen Kaliumcarbonat-Lösung ab, bringt sie in ein Becherglas, verdünnt mit etwas Wasser, versetzt mit (welcher?) Indikatorflüssigkeit (s. S. 51.) und titriert, bis ein Tropfen der angewandten Normalsalzsäure keine Farben-Veränderung mehr hervorbringt. 32,8 bis 33,2 cc $\frac{1}{1}$ HCl sollen hierzu nötig sein.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen s. VII. A.

Berechnung.

Liq. Kalii carbonici.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgemessen 5,2 cc Liq. Kalii carbonici.

oder abgewogen $5,2 \times 1,332 = 6,9$ g Kalii carbonici.

= $\frac{1}{10}$ g.-äq. von K_2CO_3 .

Gesucht K_2CO_3 . Mol.-G. 138 Äq.-Gew. 69.

Man tritriert mit $\frac{1}{1}$ HCl.

Gebraucht zur Sättigung 32,8—33,4 cc $\frac{1}{1}$ HCl.

Wägt man von der gegebenen Lösung $\frac{1}{10}$ g.-äq. des gesuchten Stoffes

(K_2CO_3) ab, so sättigt nach bekannter Formel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

1 cc $\frac{1}{1}$ HCl = $\frac{1}{10}$ K_2CO_3 .

32,8—33,2 cc „ = 32,8—33,2 $\frac{20}{10}$ K_2CO_3 .

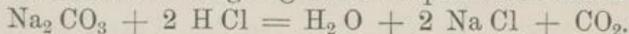
IX. Natriumcarbonat.

Pharm. Germ. III. verlangt für

I. Natrium carbonicum purum: „1 g Natriumcarbonat soll zur Sättigung 7 cc Normal-Salzsäure erfordern.“

Ausführung. Aus einer grösseren Probe von ungefähr 10—20 g des Salzes, die gut gemengt ist, wägt man 1 g auf einer guten Wage ab, löst das Salz ohne Verlust in Wasser, und titriert mit Normalsalzsäure bis zur Neutralisation. Benützt man Cochenilletinktur als Indikator, so ist man am Ende, wenn der einfallende Tropfen keine andere Färbung zeigt, als seine Umgebung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



106 + 2 \times 36,5

53 + 36,5

Berechnung:

Natrium carbonicum purum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen: 1 g Natrium carbonic. pur.

Gesucht Na_2CO_3 . Mol.-Gew. 106. Äq.-Gew. 53.Man titriert mit $\frac{1}{10}$ HCl.Gebraucht zur Sättigung 7 cc $\frac{1}{10}$ HCl.1000 cc $\frac{1}{10}$ HCl sättigen 53 g Na_2CO_3 .

1 cc " " 0,053 g "

7 cc " " $7 \times 0,053$ "

= 0,371 g "

1 g Natrium carbon. pur. enthalten 0,371 g Na_2CO_3

100 g " " " " 37,1 g "

= 37,1% "

2. Natrium carbonicum siccum. Hiervon fordert Pharm. Germ. III.: „1g entwässertes Natriumcarbonat sollen zur Sättigung nicht weniger als 14cc Normal-Salzsäure erfordern.“

Ausführung, Vorgang, äq. Mengen wie oben.

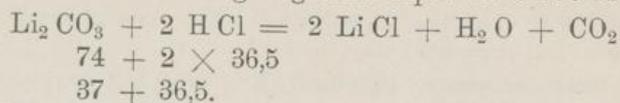
Berechnung: 14 cc $\frac{1}{10}$ HCl sättigen $14 \times 0,053 \text{ g} = 0,742 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3$ 1 g Natrium carbon. siccum enthält 0,742 g Na_2CO_3 100 g " " " enthalten 74,2 g Na_2CO_3 = 74,2% Na_2CO_3 **X. Lithiumcarbonat.**

a) Pharm. Germ. III. schreibt vor: 0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes dürfen nicht weniger als 13,4 cc Normal-Salzsäure zur Sättigung erfordern.

1. Ausführung. Man bringt etwa 1 Theelöffel des Salzes auf ein kleines Schälchen, und wägt dasselbe und notiert das Gewicht. Darauf bringt man das Schälchen ins Luftbad und trocknet das Salz bei einer Temperatur von beiläufig 100° etwa eine Stunde lang. Dann lässt man im Exsiccator über Schwefelsäure erkalten und bestimmt das Gewicht von Neuem. Hierauf wiederholt man dieselben Operationen, mit geringerem Zeitaufwand, aber so lange, bis 2 aufeinander folgende Wägungen gleiche Gewichte ergeben. — Ist dies erreicht, so wägt man von dem Pulver so genau als möglich 0,5 g ab. Nun löst man das Salz in 50 cc Wasser ohne Erwärmung, durch starkes Schütteln auf, setzt Coccionell-

tinktur zur Lösung und titriert mit Normalsalzsäure bis zum Eintreten der gelbroten Färbung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



2. Berechnung:

Lithium carbonicum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen: 0,5 g Lithium carbonicum.

Gesucht Li_2CO_3 . Mol.-Gew. 74. Äq.-Gew. 37.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ HCl.

Gebraucht zur Sättigung 13,4 cc $\frac{1}{1}$ HCl.

1000 cc $\frac{1}{1}$ HCl sättigen	37 g Li_2CO_3
1 cc " "	0,037 g "
13,4 cc " "	$13,4 \times 0,037$ g Li_2CO_3
	= 0,4958 g Li_2CO_3

0,5 g Lithium carbonicum enthalten 0,4958 g Li_2CO_3

500 g " " " 495,8 g "

100 g " " " 99,16 g "

= 99,16% Li_2CO_3

b) die Pharmacop.-Commission und der A.-V. verlangt: 0,37 g des scharf getrockneten Salzes sollen nicht weniger als 10 cc Normal-Salzsäure zur Sättigung brauchen.

1. Ausführung. Nachdem man das vorliegende Lithiumcarbonat auf die vorhin besprochene Weise scharf getrocknet hat, wägt man davon 1 g mit möglicher Genauigkeit ab, löst es ohne Erwärmung durch heftiges Schütteln in ca. 90 cc Wasser auf und ergänzt das Volumen der Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 100 cc. Hiervon werden 37 cc abgemessen, und, wie vorhin, mit Normalsalzsäure titriert.

2. Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. (siehe sub. a)

3. Berechnung. **Lithium carbonicum.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 1 g Lithium carbon.,

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass 100 cc Lösung enthalten 1 g Lith. carb., hiervon

genommen 37 cc " "	0,37 g " "
	= $\frac{1}{100}$ g-äq. von Li_2CO_3 .

Gesucht Li_2CO_3 . Mol.-Gew. = 74. Äq.-Gew. 37.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ HCl.

Zur Sättigung gebraucht 10 cc $\frac{1}{1}$ HCl.

Wägt man von dem gegebenen Lithium carbonic. $\frac{1}{100}$ g-äq. v. Li_2CO_3

ab, so sättigt nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

1 cc $\frac{1}{1}$ H Cl = 100/0 Li_2CO_3 .

10 cc $\frac{1}{1}$ H Cl = 1000/0 Li_2CO_3 .

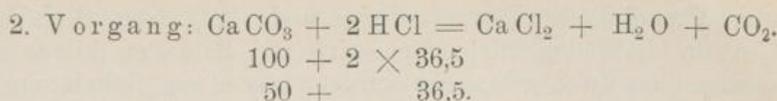
Anmerk. Braucht man weniger als 10 cc $\frac{1}{1}$ H Cl, so enthält das gut getrocknete Salz entweder Sulfat, oder Carbonate von höherem Molekular- bez. Äquivalentgewicht, wie K_2CO_3 und Na_2CO_3 .

B. Analyse in Wasser unlöslicher Hydrate, Oxyde oder Carbonate der alkalischen Erdmetalle.

Zur Bestimmung in Wasser unlöslicher, in Säuren aber löslicher Hydrate, Oxyde oder Carbonate bedient man sich der Restanalyse. Die Methode der Restanalyse besteht darin, dass man von der zersetzenden Normallösung einen deutlichen Überschuss zu der zu zerlegenden Substanz zusetzt. Ein bestimmter Teil des Reagens wird nun durch die Zersetzung der Substanz verbraucht, eine zweite Hälfte dagegen bleibt unverändert. Diese unveränderte Hälfte kann man durch eine zweite Normallösung bestimmen und erfährt, wenn man die unzersetzt gebliebene Menge der ersten Normallösung von dem ganzen zugesetzten Volumen abzieht, das Volumen der zersetzten Hälfte der ersten Normallösung. Aus dieser lässt sich dann die Menge des gesuchten Stoffes in der gegebenen Substanz bestimmen; z. B.

I. Kalkstein oder Kreide.

1. Ausführung. Man verwandelt eine Durchschnittsprobe in ein mässig feines Pulver, wägt hiervon $0,5 = \frac{1}{100}$ g-äq. CaCO_3 möglichst genau ab und versetzt es mit 15 cc $\frac{1}{1}$ -Normal-Salzsäure. Dadurch wird das Calciumcarbonat unter CO_2 -Entwicklung gelöst, während Sulfate und Silicate ungelöst bleiben. Man erhitzt bis zum Kochen, zur Verflüchtigung aller CO_2 , und überzeugt sich, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagiert, was unter den angegebenen Verhältnissen bestimmt der Fall sein wird. Der Überschuss an Normalsalzsäure wird nun durch $\frac{1}{1}$ -Normal-Kalilauge bestimmt. Zu diesem Zwecke setzt man zu der gekochten kohlenstofffreien Lösung einige Tropfen Phenolphthaleinlösung, und lässt so lange $\frac{1}{1}$ -Normal-Kalilauge zufließen, bis ein Tropfen eine bleibende Purpurfärbung in der Flüssigkeit hervorruft.



Hieraus ergeben sich auch die äquivalenten Mengen.

3. Berechnung. Kalkstein.

Restanalyse und direkte Prozent-Bestimmung.

Abgewogen und
in Arbeit genommen: } 0,5 g Kalkstein = $\frac{1}{100}$ g-äq. CaCO_3 .

Gesucht CaCO_3 . Mol.-Gew. 100. Äq.-Gew. 50.

Bis zum deutlichen Überschuss zugesetzt = 15 cc $\frac{1}{1}$ HCl.

Der Überschuss wurde gemessen durch $\frac{1}{1}$ KOH.

Verbraucht zur Entfernung überschüssiger $\frac{1}{1}$ HCl = 5,2 cc
 $\frac{1}{1}$ KOH.

Überschüssig zugesetzte $\frac{1}{1}$ HCl = 15 cc

durch $\frac{1}{1}$ KOH gesättigt = 5,2 cc

also durch CaCO_3 gesättigt = 9,8 cc $\frac{1}{1}$ HCl.

Wägt man von der gegebenen Substanz (Kalkstein) $\frac{1}{100}$ g-äq. des gesuchten Stoffes (CaCO_3) ab, so sättigt nach der Prozent-

wertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

1 cc $\frac{1}{1}$ HCl = 10% CaCO_3

9,8 cc $\frac{1}{1}$ HCl = 98% CaCO_3

demnach enthält der gegebene Kalkstein 98% CaCO_3 .

4. Acidimetrie.

A. Einfache Bestimmungen und direkte Prozentbestimmungen.

Die Ausführung der direkten acidimetrischen Analysen unterscheidet sich in nichts von den alkalimetrischen; die angewandte Massflüssigkeit ist für die in der Pharmacopoe aufgenommenen Bestimmungen die $\frac{1}{1}$ Normal-Kalilauge; als Indikatoren dienen die in der Alkalimetrie verwandten Farbstoffe.

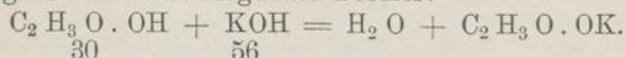
I. Essig.

Nach Pharm. Germ. III müssen 10 cc Essig 10 cc Normalkalilauge sättigen.

1) Ausführung. 10 g oder 10 cc Essig werden in ein Becherglas gegeben, ohne weitere Verdünnung mit einigen Tro-

pfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{1}{1}$ Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Purpurfarbe titriert. Es sollen hierzu nicht weniger als 10 cc gebraucht werden, was einem Gehalt von 6% Essigsäure entspricht.

2) Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus folgender Formel:



3) Berechnung. Acetum.

a. Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen 10 g Essig.

Gesucht $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$ Molec.-Gew. 60,0. Aeq.-Gew. 60,0.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH.

Zur Sättigung der $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$ gebraucht = 10 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

1000 cc $\frac{1}{1}$ KOH sättigen 60,0 g $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$

1 " " " 0,060 g "

10 " " " $10 \times 0,060 = 0,6$ g "

10 g Essig enthalten 0,60 g $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$

100 g " " 6,00 g "

also enthält der gegebene Essig 6% Essigsäure.

b. Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen = 6 cc = 6 g Essig = $\frac{1}{10}$ g aeq.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$

Gesucht $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$ Mol.-Gew. = Aeq.-Gew. 60.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH.

Zur Sättigung der Essigsäure gebraucht 6 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

Wägt man von der gegebenen Substanz (Essig) $\frac{1}{10}$ g äq. des gesuchten

Stoffes (Essigsäure) ab, so sättigt nach der Procentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

1 cc KOH = 10% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$

6 cc " = 60% $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH}$

mithin enthält der gegebene Essig 60% Essigsäure.

Genau auf dieselbe Weise bestimmt man die officinellen Essige, wie

Acet. pyrolignosum crud.

Acet. pyrolignosum pur.

Acet. scillae;

doch pflegt man stark gefärbte Essige mit viel Wasser zu verdünnen und mit etwas mehr Phenolphthalein zu versetzen. —

Die Pharm. Germ. III verlangt für Acetum und Acetum pyro-
lignosum crudum 6% $C_2H_3O.OH$ (10 cc sättigen 10 cc $\frac{1}{1}KOH$);
für Acetum Scillae 5,0–5,1% $C_2H_3O.OH$ (10 cc sättigen 8,3–8,5 cc
 $\frac{1}{1}KOH$) fordert von dem reinen Holzeisig aber nur einen Mini-
malgehalt von $4\frac{1}{2}\%$ Essigsäure, also einen Verbrauch von 7,5 cc
 $\frac{1}{1}KOH$ auf 10 cc Holzeisig oder von 4,5 cc $\frac{1}{1}KOH$ auf 6 cc
Holzeisig.

II. Essigsäure.

a) Die Pharm. Germ. III verlangt:

5 cc einer Mischung aus 1 Teil Säure mit 9 Teilen Wasser
sollen mindestens 8 cc Normal-Kalilauge sättigen.

1) Ausführung. Man wägt mit möglichster Genauigkeit
5 g Essigsäure in einen 50 cc Kolben und füllt mit Wasser bis
zur Marke auf. Von dieser Flüssigkeit misst man 5 cc (= 5 g)
ab, versetzt mit 2 Tropfen Phenolphthaleïn und titriert mit Normal-
Kalilauge bis zur bleibenden Rötung.

2) Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen s. Essig.

3) Berechnung. **Acidum aceticum.**

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 5 g Acidum aceticum.

Mit Wasser verdünnt, so dass 50 cc Lösung enthalten
5 g Acidum aceticum.

Hievon in Arbeit genommen 5 cc Lösung enthaltend
0,5 g Acidum aceticum.

Gesucht $C_2H_3O.OH$ Mol.-Gew. 60. Aeq.-Gew. 60.

Man titriert mit $\frac{1}{1}KOH$.

Verbraucht zur Sättigung 8 cc $\frac{1}{1}KOH$

1000 cc $\frac{1}{1}KOH$ sättigen 60 g $C_2H_3O.OH$

1 cc " " 0,060 g "

8 cc " " $8 \times 0,060$ g "

= 0,480 g $C_2H_3O.OH$

0,5 gr Acidum aceticum enthalten 0,480 gr $C_2H_3O.OH$

500,0 gr " " enthalten 480,0 gr "

100,0 gr " " enthalten 96,0 gr "

= 96% $C_2H_3O.OH$.

b) Die Pharmacopoe-Commission des d. Ap.-V. verlangt: 6 g (cc) der
Mischung aus 1 Teil Säure und 9 Teilen Wasser sollen mindestens 9,6 cc der

Normalkalilösung sättigen, was einem Mindestgehalte von 96 % Essigsäure entspricht.

1) Ausführung. Man verdünnt 5 g off. Essigsäure auf 50 cc und messe hiervon 6 cc ab; diese 6 cc enthalten 0,6 g Essigsäure; man titriert sie mit $\frac{1}{1}$ Normal-Kalilösung, wozu mindestens 9,6 cc gebraucht werden sollen.

2) Berechnung: **Conc. Essigsäure.**

Direkte Prozentanalyse.

Abgewogen 5 g Essigsäure mit Wasser verdünnt, so dass:
 50 cc Flüssigkeit enthalten 5 g Essigsäure
 davon genommen 6 cc " " 0,6 g "
 Also in Arbeit genommen = 0,6 g Essigsäure
 = $\frac{1}{100}$ g-aeq. v. $C_2H_3O.OH$.

Gesucht $C_2H_3O.OH$. Mol.- u. Aeq.-Gewicht = 60.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH.

Zur Sättigung gebraucht 9,6 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so sättigt nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

1 cc $\frac{1}{1}$ KOH = 10% $C_2H_3O.OH$

9,6 cc $\frac{1}{1}$ KOH = 96% $C_2H_3O.OH$

mithin enthält die gegebene Essigsäure = 96% $C_2H_3O.OH$.

III. Verdünnte Essigsäure.

1) Anforderung der Pharm. Germ. III:

5 cc derselben sollen 26 cc Normalkalilösung sättigen.

Pharm. Commission der d. A.-V.:

6 g (5,76 cc) der Säure sollen 30 cc Normalkalilösung sättigen.

2) Ausführung: Die Vorschrift der Pharm. bedingt eine einfache Bestimmung, die der Pharm. Commission eine direkte Prozentbestimmung. Die vorgeschriebenen Mengen werden mit möglichster Genauigkeit abgemessen bzw. abgewogen, dann die Titration und Berechnung vorgenommen, wie bei Essig in den entsprechenden Fällen angegeben ist. Die von der Pharm. Commission vorgeschriebene Menge ist natürlich $\frac{1}{10}$ g-aeq. von $C_2H_3O.OH$. Der für 100 cc verdünnter Essigsäure nach Ph. Germ. III berechnete Prozentsatz ist, entsprechend dem spez. Gewicht der Säure, mit 1,041 zu dividieren.

IV. Ameisensäure.

1) Anforderung der Pharm. Germ. III:

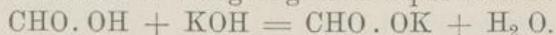
5 cc der Säure sollen 28—29 cc Normalkalilösung sättigen.

Pharm. Commission des d. A.-V.:

4,6 g (4,33 cc) der Säure sollen 24—25 cc Normalkalilösung sättigen, was 24 bis 25 Teilen Ameisensäure in 100 Teilen entspricht.

2) Ausführung. Die in den beiden Vorschriften angegebenen Mengen werden mit möglicher Genauigkeit abgewogen bzw. abgemessen und die Flüssigkeit unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung bis zur Purpurfärbung titriert.

3) Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.



46 + 56.

4. Berechnung ist genau dieselbe, wie bei Essig angegeben; die Vorschrift der Pharm. bedingt eine einfache, die der Pharm. Commission eine direkte Prozentbestimmung, letztere unter Anwendung von $\frac{1}{10}$ g-äq. von CHO.OH. — Bei der officinellen Bestimmung ist der für 100 cc Ameisensäure berechnete Prozentgehalt ebenfalls mit 1,060—1,063 (dem specifischen Gewicht der Säure) zu dividieren.

V. Salzsäure.

1. Anforderung der Pharm. Germ. III:

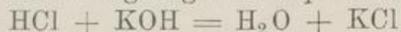
„5 cc der Säure sollen 38,5 cc Normalkalilauge sättigen.“

Pharm. Commission des d. A.-V.:

„3,65 g (3,25 cc der Säure bedürfen zur Sättigung 25 cc Normalkalilösung).“

Ausführung. Die vorgeschriebenen Mengen werden abgemessen, und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rötung titriert. Die Pharm. Comm. bringt $\frac{1}{10}$ g-aeq. von HCl zur Anwendung; der nach Angabe der Pharm. Germ. III für 100 cc Salzsäure berechnete Prozentsatz muss mit dem spec. Gew. (1,124) der Salzsäure dividiert werden, um den Gehalt von 100 g zu ergeben.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



36,5 + 56.

Berechnung I.

Acidum hydrochloricum.

Einfache Bestimmung.

Abgemessen 5 cc Acid. hydrochlor.

Gesucht HCl. Mol.-Gew. 36,5. Aeq.-Gew. 36,5.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH.

Verbraucht zur Saturation: 38,5 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

1000 cc $\frac{1}{1}$ KOH sättigen 36,5 g HCl

1 cc $\frac{1}{1}$ KOH " 0,0365 g HCl

38,5 cc $\frac{1}{1}$ KOH " $38,5 \times 0,0365$ g HCl
= 1,40525 g HCl.

5 cc	Acidum hydrochlor.	enthalten	1,40525 g HCl
500 cc	"	"	140,525 g HCl
100 cc	"	"	28,105 g HCl
100 g	(spec. Gew. 1,124)	"	28,105 g
			1,124
			= 25 ⁰ / ₁₀₀ HCl.

Berechnung II.

Acidum hydrochloricum.

Direkte Prozentbestimmung der Pharm. Commission.

Abgewogen und in Arbeit genommen 3,65 g Salzsäure
= $\frac{1}{10}$ g-aeq. von HCl.

Gesucht HCl. Mol.-Gew. = Aeq.-Gew. = 36,5.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH.

Zur Sättigung gebraucht: 25 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

Wägt man von der gegebenen Salzsäure $\frac{1}{10}$ g-aeq. des zu suchenden Stoffes (HCl) ab, so sättigt nach der Prozentwert-Formel (S. 12.)

1 cc $\frac{1}{1}$ KOH = 1⁰/₁₀₀ HCl,
oder 25 cc $\frac{1}{1}$ KOH = 25⁰/₁₀₀ HCl; also enthielt die
gegebene Salzsäure = 25⁰/₁₀₀ HCl.

VI. Salpetersäure.

1. Anforderung der Pharm. Germ. III:

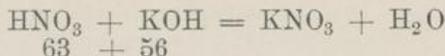
5 cc der Säure bedürfen zur Sättigung 22,9 cc Normalkalilösung.

Der Pharm.-Commission d. d. A. V.

6,3 g (5,34 cc) der Säure bedürfen zur Sättigung 30 cc Normalkalilösung.

2. Ausführung. Diese entspricht vollständig der Bestimmung der Salzsäure, mit geringen, leicht erkennbaren Abänderungen. Spez. Gew. der Säure = 1,154.

3. Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



4. Berechnung gleicht den entsprechenden Fällen bei Acidum hydrochloricum; die Säure enthält heute 25⁰/₀, früher 30⁰/₀ HNO₃.

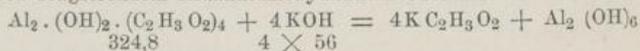
VII. Liquor Aluminiumi acetici.

1. Anforderung der Pharm. Germ. II.

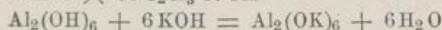
10 gr der Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wasser und einigen Tropfen Phenolphthalein vermischt, dürfen nicht weniger als 9,2—9,8 cc der Normalkalilösung bis zur Lösung erfordern.

Ausführung. 10 g der Lösung werden möglichst genau (s. S. 32.) abgewogen, mit 20 g Wasser verdünnt, mit 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, und bis zur bleibenden Rötung mit Normalkalilösung titriert.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Die officinelle Aluminiumacetatlösung enthält $\frac{2}{3}$ -basisches Aluminiumacetat = Al₂(OH)₂(C₂H₃O₂)₄. Durch Zersetzung mit KOH entsteht Aluminiumhydrat Al₂(OH)₆ und Kaliumacetat KC₂H₃O₂. Das Aluminiumhydrat löst sich in überschüssiger Kaliumhydratlösung zu alkalisch reagierendem Aluminiumoxydkalium oder Kalium aluminat.



oder $4 \times 60 \text{ C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{OH}$



Es steht zunächst die Frage, was zu bestimmen sei?

Die Pharm. Germ. II hat 3 Gehaltsprüfungen:

1. Das spezifische Gewicht, zur Bestimmung der festen Bestandteile der Lösung.
2. die gewichtsanalytische Methode (Fällung der Lösung mit Ammoniak, Bestimmung des Aluminiums als Al₂O₃).
3. Die massanalytische Bestimmung, d. i. Feststellung der mit Aluminium verbundenen Säure.

Wollte man die Nr. 3. als eine Aluminiumbestimmung auffassen, so wäre die umständliche gewichtsanalytische überflüssig; ferner müsste die massanalytische Methode eine unter allen Umständen gleichartige Zersetzung voraussetzen, da sie stets denselben Körper, das $\frac{2}{3}$ Acetat, ihren Rechnungen zu Grunde legt. — Diese 3 Untersuchungen sollen sich vielmehr ergänzen, und somit haben wir hier eine einfache Essigsäurebestimmung, deren Äquivalentverhältnis aus obiger Formel ersichtlich ist ($56 \text{ KOH} = 60 \text{ H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 81,2 \text{ Al}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$).

Berechnung.

Liq. Aluminiumi acetici.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen: 10 g Liq. Aluminiumi acetici.

Gesucht H. C₂H₃O₂. Mol. Gew. = Aeq. Gew. = 60.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH.

Zur Sättigung gebraucht (durchschnittl.) 9,5 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

1000 cc $\frac{1}{1}$ KOH sättigen	60 g	$C_2H_3O.OH$
1 cc " "	0,060 g	"
9,5 cc " "	0,570 g	"
10 g Liq. Aluminiumi acetici	enthalten	0,570 g $C_2H_3O.OH$
100 g " "	"	5,70 g $C_2H_3O.OH$
		= 5,70 % $C_2H_3O.OH$

Bemerkung. Will man eine direkte Prozentbestimmung vornehmen so sind abzuwiegen

6,0 Liq. Aluminiumi acetici = $\frac{1}{10}$ g-aeq. von $C_2H_3O.OH$

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH, und verbraucht

5,52 - 5,88 cc $\frac{1}{1}$ KOH, entsprechend

5,52 - 5,88% Essigsäure nach der bekannten Prozentformel

$$\left(P = \frac{n}{10a} \right) \text{ S. 12.}$$

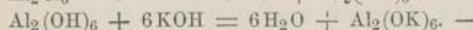
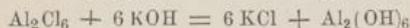
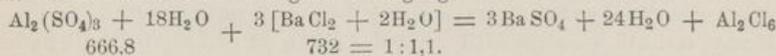
VIII. Aluminiumsulfat.

Anforderung der Pharm. Germ. II.

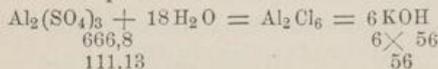
1 g des Präparats muss mit 10 cc Wasser eine farblose Lösung geben und nach Zusatz von 1,2 g Baryumchlorid und einigen Tropfen Phenolphthalein 8,3—8,7 cc Normalkalilösung zur dauernden Rötung verbrauchen.

Ausführung. Man wägt am Besten 10 g des Salzes mit möglicher Genauigkeit ab und löst sie in einem 100 cc - Kolben und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung benutzt man 10 cc zu einem Versuche. Man zersetzt die abgemessene Flüssigkeit mit einer Auflösung von 1,2 g Baryumchlorid in etwas Wasser, sodann mit 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert ohne vorherige Filtration mit Normalkalilösung bis zur bleibenden Rötung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Das officinelle Präparat soll gegen 95% reines Aluminiumsulfat von der Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ enthalten, welches 22,35% $Al_2(OH)_6$ entspricht. Der Gehalt des Präparats wird durch Ausfällen des Aluminiumhydrats durch Kaliumhydratlösung bestimmt, doch lässt sich zu diesem Zwecke das Sulfat weniger gut verwenden, als das Chlorid. Setzt man zu dem Sulfat Kaliumhydrat, so entsteht nicht sofort Aluminiumhydrat, sondern es werden zuerst schwerer zersetzbare basische Salze gebildet, welche die Bestimmung ungenau machen. Das Chlorid dagegen giebt bei der Zersetzung mit KOH sofort Aluminiumhydrat und KCl; überschüssiges KOH löst dann allerdings Aluminiumhydrat auf, aber zu einer alkalisch reagierenden Verbindung, Kalialuminat oder Aluminiumoxydkalium = $Al_2(OK)_6$. Nachfolgende Formeln illustrieren den ganzen Vorgang:



Äquivalent sind



Berechnung.

Aluminium sulfuricum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 10 g Alumin. sulfur.

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc der Lösung enthalten 10 g Alum. sulfur.

Hiervon genommen 10 cc der Lösung, enthaltend 1,0 g Alum. sulfur.

Also in Arbeit genommen 1 g Alum. sulfur.

Gesucht $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ Mol. Gew. 666,8 Aeq. Gew. 111,13.Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH.Gebraucht zur dauernden Rötung 8,5 cc $\frac{1}{1}$ KOH.1000 cc $\frac{1}{1}$ KOH zersetzen 111,13 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$.

1 cc " " 0,11113 g " "

8,5 cc " " $8,5 \times 0,11113$ g " " $= 0,944605$ g " "1 g Alum. sulfur. enthält 0,945 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$

100 g " " enthalten 94,5 g "

 $= 94,50/0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$.

Anmerkung. Es ist leicht und bequem, diese einfache Bestimmung in eine direkte Prozentbestimmung umzuwandeln; hier folgt die Berechnung, die zugleich die geringe Abänderung in der Ausführung enthält:

Alumin. sulfur.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 10 g Alumin. sulfur.

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc der Lösung enthalten 10 g Alum. sulfur.

hiervon genommen 11,1 cc der Lösung enthalten 1,11 g Alum. sulfur.

also in Arbeit genommen 1,11 g Alum. sulfur.

 $= \frac{1}{100}$ gr-äq. v. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ Gesucht $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ Mol. Gew. 666,8 Aeq. Gew. 111,1Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOHVerbraucht bis zur bleibenden Rötung $= 9,5$ cc $\frac{1}{1}$ KOH.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-äq. des gesuchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel (S. 12.)

 1 cc $\frac{1}{1}$ KOH $= 100/0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ $9,5$ cc " $= 950/0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$.

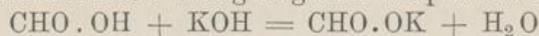
IX. Honig.

Pharm. Germ. III fordert:

10 g gereinigter Honig dürfen nicht mehr, als 0,4 cc Normalkalilauge zur Sättigung erfordern.

Ausführung. Honig enthält oft kleine Mengen Ameisensäure. Man wägt 10 g ab, verdünnt mit ca. 100 cc Wasser, setzt 2—3 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert bis zur bleibenden Rötung.

Chemischer Vorgang und aequivalente Mengen:



46 + 56

Berechnung.

Mel depuratum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 10 g Honig

Gesucht CHO.OH Mol. Gew. 46 Aeq. Gew. 46.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH

Verbraucht zur Sättigung 0,4 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

1000 cc $\frac{1}{1}$ KOH sättigen 46 g CHO.OH

1 cc $\frac{1}{1}$ KOH „ 0,046 g „

0,4 cc $\frac{1}{1}$ KOH „ $0,4 \times 0,046$ g CHO.OH

= 0,0184 g CHO.OH.

10 g Honig enthalten 0,0184 g CHO.OH

100 g „ „ 0,184 g „

= 0,184% CHO.OH.

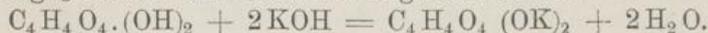
X. Tamarindenmus.

Pharm. Germ. III verlangt:

Werden 2 g Mus mit 50 cc heissem Wasser geschüttelt, und hiervon 25 cc abfiltriert, so dürfen letztere nicht weniger, als 1,2 cc Normal-Kalilauge zur Sättigung verbrauchen.

Ausführung. Dieselbe ist in der Vorschrift der Pharmacopöe genau angegeben; als Indikator wählt man Phenolphthaleïn.

Chemischer Vorgang und aequivalente Mengen: Das Tamarindenmus enthält hauptsächlich Weinsteinsäure. Die Zersetzung gestaltet sich demnach folgendermassen:



Weinsteinsäure

150 + 2 \times 56

75 + 56

Berechnung. **Pulpa Tamarindorum depurata.**

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 2 g Pulp. Tamar. dep.

mit Wasser verdünnt, so dass

50 cc Lösung enthalten 2 g Pulpa Tam. dep.

Davon in Arbeit genommen 25 cc Lösung enthaltend

1 g Pulpa Tam. dep.

Gesucht $C_4H_4O_4(OH)_2$ Mol. Gew. 150. Aeq. Gew. 75.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH

Gebraucht zur Sättigung 1,2 cc $\frac{1}{1}$ KOH.

1000 cc $\frac{1}{1}$ KOH sättigen 75 g $C_4H_4O_4(OH)_2$

1 cc " " 0,075 g " "

1,2 cc " " 0,090 g " "

1 g Tulp. Tamar. dep. enthält 0,09 g $C_4H_4O_4(OH)_2$

100 g " " " enthalten 9,0 g "

= 9% $C_4H_4O_4(OH)_2$

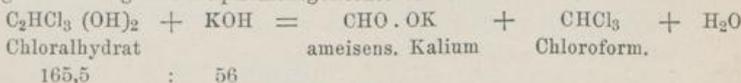
B. Restanalysen.

I. Chloralhydrat.

Liegt eine Chloralhydratlösung von unbekanntem Gehalt vor, deren Stärke bestimmt werden soll, so gelingt dies durch eine Sättigungsrestbestimmung. Da das Aequivalent des Chloralhydrats = 165,5 (s. u.) ist, und da selten sehr starke Chloralhydratlösungen in den Händen des Publikums sind, so wird es sich empfehlen, hier keine direkte Prozent-, sondern eine einfache Bestimmung vorzunehmen, einmal weil 165,5 g Lösung nicht immer vorhanden sind, und dann — weil 16,55 g Lösung meist zu wenig Chloralhydrat enthalten werden. Man verwende etwa 2—4 g Chloralhydrat auf eine Analyse.

Ausführung. 50 g oder eine genau zu bestimmende beliebige Menge der vorhandenen Chloralhydrat-Lösung werden zunächst mit 20 cc Normal-Kalilösung versetzt und einige Minuten sich selbst überlassen, bis der Chloralhydratgeruch verschwunden und durch Chloroformgeruch ersetzt ist. Dann werden einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt, wobei man sich überzeugt, dass Kalilösung im Ueberschuss vorhanden, also die Flüssigkeit stark gerötet ist. Alsdann wird die noch unveränderte Menge Normal-Kalilösung durch Normalsalzsäure zurück titriert, wobei man zu bedenken hat, dass je 1 cc Normal-Kalilösung durch 1 cc Normalsalzsäure gesättigt wird, also die zur Entfärbung der Flüssigkeit nötige Menge Normalsalzsäure das Vorhandensein einer gleichen Menge noch unveränderter Normal-Kalilösung anzeigt.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Chloralhydrat und Kaliumhydrat zu gleichen Mol. zersetzen sich schon in der Kälte vollständig zu Ameisensäurem Kalium und Chloroform, woraus sich ergibt, dass die Molekulargewichte zugleich Äquivalentgewichte sind:



Berechnung. Chloralhydratlösung.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen 50 g Lösung.

Gesucht $C_2HCl_3(OH)_2$ Mol. Gew. = Aeq. Gewicht = 165,5

Bis zum deutlichen Ueberschuss zugesetzt 20 cc $\frac{1}{1}$ KOH

Der Ueberschuss wurde gemessen durch $\frac{1}{1}$ HCl

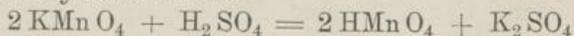
Verbraucht zur Sättigung unzersetzter $\frac{1}{1}$ KOH = 4,3 cc $\frac{1}{1}$ HCl

II. Oxydimetrie.

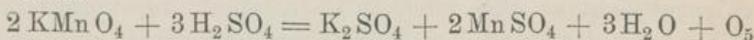
Massanalytische Methoden, die auf einer Oxydation beruhen, sind in grosser Anzahl bekannt. Die als Oxydationsmittel benutzten Körper sind Kaliumpermanganat und Jod, von denen das erstere selbst Sauerstoff abgibt, also ein direktes Oxydationsmittel genannt werden kann. Jod dagegen oxydiert durch Sauerstoff, den es selbst unter Wasserstoffbindung aus Wasser frei macht. Die letztere Gruppe von Analysen fasst man mit anderen als jodometrische zusammen; nur ein Teil der jodometrischen Analysen kann also als reine Oxydationsanalysen bezeichnet werden.

Das Kaliumpermanganat ($\text{KMnO}_4 = 158$) bildet braune Krystalle mit metallischem Reflex; sie lösen sich in 20,5 Teilen Wasser mit rotvioletter Farbe. Die Lösung ist leicht zersetzbar; ihre vielfachen Zersetzungen müssen bei der vielseitigen Verwendung der Lösung, die man kurz Chamaeleon-Lösung nennt, wohl berücksichtigt werden. Die wichtigsten Zersetzungen sollen hier folgen.

1. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure machen in der Kälte Uebermangansäure frei, ohne Veränderung der Farbe und des Oxydationswertes.

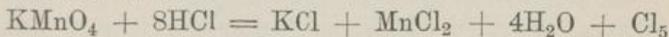


2. Concentrierte Schwefelsäure entwickelt Sauerstoff bezw. Ozon.

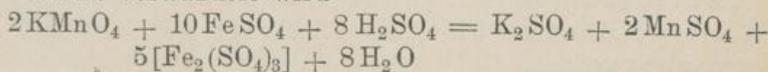


3. Heisse sehr verdünnte H_2SO_4 ist ohne Einfluss auf den Oxydationswert; sie verhält sich, wie kalte verdünnte Schwefelsäure.

4. Heisse, verdünnte oder konzentrierte Salzsäure entwickelt freies Chlor:



5. Ferrosulfat wird in stark saurer Lösung ohne eintretende Trübung in Ferrisalz verwandelt, während KMnO_4 unter Entfärbung in Kaliumsulfat und Mangansulfat verwandelt wird



6. Ferrosulfat in nicht saurer Lösung wird unter Bräunung und starker Trübung in basisches Ferrisulfat verwandelt; die Zersetzung des Chamäleon ist je nach Verdünnung und Temperatur eine verschiedene.
7. Ferrocyankalium verhält sich dem Ferrosulfat ähnlich.
8. Oxalsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung wird unter Entfärbung der Chamäleonlösung zu Kohlendioxyd oxydiert:

$$2\text{KMnO}_4 + 5[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}] + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$$
9. Wasserstoffhyperoxyd H_2O_2 reduziert das KMnO_4 und sich selbst zugleich, unter Sauerstoffentwicklung:

$$2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$
10. Alle oxydierbaren Stoffe, insbesondere auch SO_2 , H_2S , NO , NO_2 , KNO_2 u. s. f. wirken entfärbend auf KMnO_4
11. In alkalischer Lösung wird das Salz je nach Umständen zu K_2MnO_4 (mangans. Kalium), zu $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$ reduziert.
12. Auch das Licht reduziert es unter Abscheidung von $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A. Titerstellung der Chamäleonlösung.

Die Pharm. Germ. II. und III. fordern: „1 g Kaliumpermanganat wird in Wasser zum Liter gelöst.“

Da das Molekulargewicht des $\text{KMnO}_4 = 158$, das Äquivalentgewicht = 31,6 ist (s. u.), so steht die vorgeschriebene Menge von 1 g in keinem einfachen Verhältnis zu diesen Gewichten. Die offizinelle Lösung ist also eine empirische Lösung. Man hat sie gewählt, weil sie ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln durch Luft und Licht leicht zersetzt wird. — Zur Darstellung der offizinellen Massflüssigkeit wird 1 g Kaliumpermanganat möglichst genau abgewogen, in ungefähr 200 cc reinen destillierten Wassers aufgelöst und die erhaltene Flüssigkeit schliesslich auf 1000 cc aufgefüllt.

Gehaltsprüfung. Die Pharm. Germ. II. fordert:

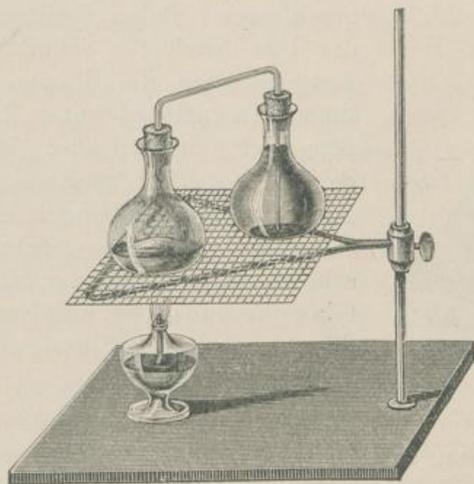
„0,1 g reinsten Eisendrahtes muss nach seiner „Auflösung in verdünnter Schwefelsäure 56,2 cc „dieser Lösung bis zum Eintritt der roten Farbe „verbrauchen.“

Zur Ausführung der Gehaltsprüfung bedient man sich feinen, weichen Eisendrahtes, den man unter dem Namen „Blumendraht“ kaufen kann. Derselbe ist fast reines Eisen, mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt. Man misst die gekaufte Menge, und bestimmt alsdann annähernd ihr Gewicht; aus beiden Zahlen berechnet und notiert man, wieviel cm des Drahtes 0,1 g wiegen werden. — Zur Auflösung werden dann die für ca. 0,1 g nötigen Centimeter Drahtes abgemessen, der Draht mit Sandpapier abgerieben und der so gereinigte Draht genau gewogen und in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst.

Die Auflösung des Eisens geschieht in einem der nachfolgenden Apparate.

a) Man schliesst das geneigte Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Kork und versieht die eine Oeffnung mit einem Kugelrohr, welches eine kleine Strecke unter dem Kork endigt. Die zweite Oeffnung trägt ein etwas tiefer in den Kolben reichendes gebogenes Glasrohr. Hat man Eisen und Schwefelsäure in den Kolben gegeben, so leitet man durch das letztere einen Kohlensäurestrom so lange, bis das Eisen aufgelöst ist.

Fig. 16.

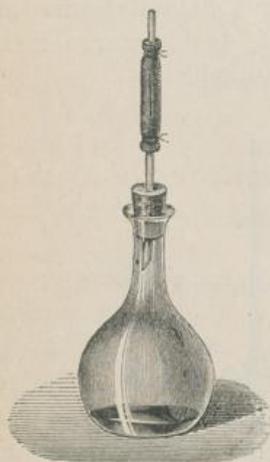


b) Das Auflösungskölbchen (Fig. 16) wird mit Stopfen und dreischenklich gebogenem Glasrohr versehen, dessen einer Schenkel unter dem Stopfen endigt, während der andere längere Schenkel auf den Boden eines zweiten mit destilliertem Wasser zu $\frac{2}{3}$ an-

gefüllten ebenso grossen Kolbens reicht. Das beim Erhitzen entwickelte Wasserstoffgas und der Wasserdampf treiben die Luft aus dem Gefässe; die Gase treten erst durch das Wasser in die freie Luft, von aussen aber kann atmosphärischer Sauerstoff zu der Eisenlösung nicht zutreten. Das vorgelegte Wasser wird hierbei fast kochend heiss. Ist nun alles Eisen gelöst und sieht man Gasblasen in Form kleiner Perlenschnüre nicht mehr aufsteigen, so entfernt man die Flamme unter dem Kolben, worauf das Wasser aus der Vorlage in den Lösungskolben zurücktritt und diesen bis beinahe an den Kork mit Flüssigkeit anfüllt. Die Lösung ist dann zum weiteren Gebrauch fertig.

c) Ein sehr einfacher und bequemer Apparat ist folgender (Fig. 17): Das Lösungskölbchen erhält einen durchbohrten Kork mit einem etwa 7 cm langen Glasrohr, welches nach innen schief abgeschliffen ist. Aussen versieht man es

Fig. 17.



mit einem 5 cm langen Gummischlauch, in den man mittelst eines scharfen Rasiermessers einen 1 cm langen Ritz geschnitten hat. Das freie Ende des Schlauchs wird mit einem verschiebbaren Glasstäbchen geschlossen. Beim Erhitzen entweichen die Gase durch den Schnitt im Schlauch. Entfernt man die Flamme, so entsteht innen ein luftverdünnter Raum; die äussere Luft presst aber bisweilen den Schlauch so fest zusammen, dass keine Spur von Luft eindringen kann. Um aber sicher zu sein, dass letzteres nicht geschieht, schiebt man den Glasstab bis ans Glasrohr und lässt erkalten. Dann verdünnt man die Flüssigkeit stark und titriert.

d) In allen diesen Fällen dauert die Auflösung des Eisens über 15 Minuten, und es empfiehlt sich in mehr als einer Hinsicht, sich nach einer bequemeren Titersubstanz umzusehen, besonders wenn man die Lösung des Permanganats genau auf einen bestimmten Gehalt einstellen, und nicht nur ihren Wirkungswert bestimmen will (s. u.). Eine sehr bequeme Titersubstanz aber besitzen wir in dem

Ferro-Ammoniumsulfat, Ferrum sulfuricum oxydulatum ammoniatum, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 392$.

Dieses Salz ist von zart bläulich-grüner Farbe, verwittert nicht, oxydiert sich kaum, hält sich also, gut aufbewahrt, vollständig unverändert und löst sich leicht in Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Einer seiner Hauptvorteile besteht darin, dass es genau den 7. Teil seines Molekulargewichts an Eisen enthält: $7.56 = 392$. Alle diese Eigenschaften machen es zu einer Titersubstanz ersten Ranges, welche die Titerstellung nach der Vorschrift der Pharm. Germ. II. und die damit verbundenen Mühen vollständig überflüssig macht. Zur Gehaltsbestimmung der Chamaeleonlösung hat man nur nötig, ein beliebiges, genau gewogenes Quantum (etwa 0,7 g) des Salzes in ca. 60 cc Wasser zu lösen, die Lösung mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Eine der sub. a–d gewonnenen Lösungen benutzt man nun zur weiteren Gehaltsprüfung. Zu diesem Zwecke, wie übrigens bei allen Bestimmungen mit Chamaeleonlösung, muss man

1. die Lösung stark verdünnen; (etwa 0,1 Eisen auf 50–60 cc Wasser in Bechergläsern von 300–400 cc Inhalt.)
2. der Lösung (wenn nicht ganz ausdrücklich alkalische oder neutrale Flüssigkeit vorgeschrieben ist) sehr viel verdünnte Schwefelsäure zusetzen, so dass auf 0,1 gelöstes Eisen mindestens 10 cc verdünnte Schwefelsäure ($5 = 1$) kommt. Ein Ueberschuss schadet nicht!
3. die Lösung kann erwärmt werden, wenn sie Schwefelsäure und Oxalsäure enthält; sie muss aber kalt gehalten werden, wenn sie Salzsäure oder Chloride enthält, weil sich im letzten Fall unter Verbrauch von KMnO_4 leicht Chlor entwickelt.

Nach diesen Vorbereitungen und Vorsichtsmassregeln lässt man aus einer Glashahn- oder *Bink'schen* Giessbürette die Chamaeleonlösung zufließen, bis die farblose oder kaum gelbliche Flüssigkeit bleibend rosenrot gefärbt erscheint. Treten hierbei braune Trübungen auf, so sind dieselben auf Säuremangel zurückzuführen. Ein nachträglicher Säurezusatz ist aber meist nicht

im Stande, sie zu beseitigen und der Versuch ist als missglückt zu betrachten.

Aus der zur Oxydation des Ferrosalzes bzw. des Eisens verwandten Chamäleonlösung berechnet man den Wirkungswert der Lösung, den man in oxydiertem Eisen, oder in Oxalsäure, seltener in entwickeltem Sauerstoff ausdrückt. Hat man z. B.

Abgewogen 0,0905 g Eisendraht,

Verbraucht zur Oxydation 51 cc KMnO_4 Lösung,

so haben

51 cc KMnO_4 oxydiert 0,0905 g Fe

1 cc KMnO_4 „ 0,001774 g Fe.—

Oder man hat z. B.

Abgewogen 0,812 g Ferro-Ammoniumsulfat

= 0,116 g Eisen.

Verbraucht zur Oxydation 65,2 cc KMnO_4 Lösung;

so haben

65,2 cc KMnO_4 oxydiert 0,116 g Fe

1,0 cc KMnO_4 „ 0,001779 g Fe.

Man macht, wenn man 1 Ltr frische Lösung hergestellt hat, etwa 2—3 derartige Bestimmungen und nimmt von ihren Ergebnissen das Mittel und notiert das Resultat nebst dem Tage der Bestimmung auf einem, an der Rückseite des Gefäßes angeklebten Zettel. Von einer weiteren Stellung der Lösung sieht man dann ab, da sie ihren Gehalt nach einigen Wochen doch wieder geändert hat; freilich ist es dann nötig, vor dem Gebrauch den Oxydationswert festzustellen, der dann für eine Reihe aufeinander folgender Bestimmungen gelten kann. Es wäre also unnütz, und der wissenschaftlichen Verantwortlichkeit des Apothekers Hohn sprechend, wollte man verlangen, dass in einer Apotheke die volumetrische Kaliumpermanganatlösung jederzeit den Oxydationswert von 1 g $\text{KMnO}_4 = 0,001772$ Fe besitze; es wäre ebenso thöricht, eine Lösung, die Differenzen in der 5. oder gar 6. Decimale zeigt, wegzuwerfen und durch neue Lösung zu ersetzen; aber das kann von einem deutschen Apotheker verlangt werden, dass er Rechenschaft zu geben weiss über den jeweiligen Wirkungswert der Lösung und dass er diesen Wert auch zu benützen versteht.

Es möge hier auch nicht unerwähnt bleiben, dass eine Kaliumpermanganatlösung, die 3 g in 1000 cc enthält, haltbarer ist, als die officinelle (gewisse andere Rücksichten, die nicht

hierher gehören, haben die officinelle aber vorteilhafter erscheinen lassen); es gelingt sogar, eine $\frac{1}{10}$ Normallösung herzustellen, die sich bei einiger Vorsicht in der Aufbewahrung und Handhabung ziemlich gut hält.

Zum Zwecke ihrer Herstellung löst man etwa 3,50 g reines Kaliumpermanganat in 300 cc Wasser und verdünnt die Lösung zu 1 Ltr. Diese Flüssigkeit stellt man auf Ferro-Ammoniumsulfat, so dass 2 g des Salzes nach Zusatz von 30 cc verdünnter H_2SO_4 50,5 cc der Lösung zur Oxydation bedürfen. — Zu diesem Zwecke löst man 10 g des Salzes unter Zusatz von 10 cc verdünnter Schwefelsäure zu 100 cc. und nimmt zu jedem Versuch hiervon 20 cc. Die Berechnung geschieht, wie bei Acidum hydrochloricum volumetricum angegeben ist.

Man signiert

$\frac{1}{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung.

1 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 enthält 0,00316 KMnO_4

oxydiert 0,0056 Fe

oder 0,0063 Oxalsäure (kryst.).

Das Aufnahmegefäß versieht man mit einem Kork mit 2 gebogenen Glasröhren wie eine Spritzflasche, deren Blaserohr nach unten gerichtet ist; die Flüssigkeit bläst man mittelst des Mundes oder eines Gummiballons in die Bürette.

In einzelnen Fällen, wo Ferrosalze neben Ferrisalzen durch direkte Messung mit Chamaeleonlösung bestimmt werden, ist es wünschenswert, nicht nur zu wissen, wie viel Eisen als Ferrosalz vorhanden sei, sondern auch geradezu, wie viel krystallisiertes oder entwässertes Ferrosulfat noch vorhanden sei. Berechnet man die bezüglichen Molekulargewichte, so ergeben sich folgende:

Fe Atomgew. = 56

Fe SO_4 + H_2O Mol.-Gew. = 170

Fe SO_4 + $7\text{H}_2\text{O}$ Mol.-Gew. = 278

Hätte man nun z. B. den Oxydationswert der officinellen KMnO_4 Lösung in Fe ausgedrückt und gefunden, dass

1 cc KMnO_4 Lös. oxydiert 0,001772 g Fe, so ergibt sich der Wert in Fe SO_4 + H_2O ausgedrückt durch die Rechnung

$56:170 = 0,001772:x$; $x = 0,005379$ g Fe SO_4 + H_2O

und in Fe SO_4 + $7\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt, als

$56:278 = 0,001772:x$; $x = 0,008790$ Fe SO_4 + $7\text{H}_2\text{O}$.

B. Oxydationsanalysen.

Kupfer 8. 127

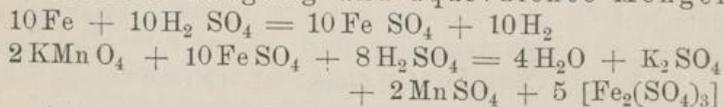
I. Metallisches Eisen.

Metallisches Eisen ist officinell als Ferrum pulveratum. Die Pharm. Germ. III verlangt:

0,1g des Präparats soll nach seiner bei Ausschluss der Lufterfolgten Lösung in 15g verdünnter Schwefelsäure nicht weniger als 55,5cc Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verbrauchen.

1. Ausführung. Durch die Analyse der Pharmacopöe werden 98,34% reines Eisen im gepulverten Eisen nachgewiesen. Dieser Gehalt ist aus dem Text der Pharmacopöe nicht ersichtlich. Da es schwer ist, 0,1g Eisenpulver genau abzuwiegen, so wägt man lieber 1,0g ab, bringt das Pulver in einen 100cc Masskolben, giebt ungefähr 30cc verdünnte H_2SO_4 hinzu und erwärmt. Die Lösung ist vollendet, wenn keine Perlenschnüre von Gasblasen mehr aufsteigen. Zum Abschluss der Luft hat man vorher den Kolben mit dem S. 84 sub c. geschilderten Ventilkork versehen. — Nach vollendeter Auflösung verdünnt man die Lösung auf 100cc und verwendet sofort 10cc davon, mit 10cc verdünnter Schwefelsäure und 50cc Wasser verdünnt, zur Eisenbestimmung. Die Auflösung ist in ca. 10 Minuten vollendet; die Verdünnung ist für Anfänger mindestens empfehlenswert. Man setzt nun Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung hinzu.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



316 560 Fe.

Berechnung. **Ferrum pulveratum.**
Einfache Bestimmung.

Abgewogen 1g Ferr. pulveratum, in H_2SO_4 gelöst und mit Wasser verdünnt, so dass

100cc Lösung enthalten 1g Ferrum pulveratum, hiervon
genommen 10cc „ 0,1g „
also in Arbeit genommen 0,1g Ferr. pulv.

Gesucht Fe Atom.-Gew. 56 Aeq.-Gew. 56.

Man titriert mit KMnO_4 Lösung.

Zur Oxydation verbraucht: 55,5 cc KMnO_4

1 cc off. KMnO_4 Lös. oxydieren 0,001772 g Fe
 55,5 cc „ „ „ „ $55,5 \times 0,001772$ g Fe
 = 0,09835 g Fe

0,1 g Ferrum pulveratum enthalten 0,09835 g Fe

100 g „ „ „ 98,35 g Fe

= 98,35% Fe.

Die Pharm. Germ. III und die Pharmacopöe-Commission d. d. Ap. Ver. schlagen eine veränderte Methode (s. Jodometrie,) vor. Wollte man die eben beschriebene Methode beibehalten, so kann man auch von der auf 100 cc verdünnten Lösung von 1 g Eisen 5,6 cc = 0,056 g Eisen abmessen und müsste diese Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4 titrieren. Man bekäme auf diese Weise eine direkte Prozentbestimmung und würde 9,84 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 verbrauchen. Hier die

Berechnung. **Ferr. pulverat.**

Abgewogen 0,056 g Ferr. pulverat.

= $\frac{1}{1000}$ g - aeq. v. Fe

Gesucht Fe At.-Gew. = Aeq. Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4

Gebraucht zur Oxydation: 9,84 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 .

Wägt man von dem gegebenen Eisenpulver $\frac{1}{1000}$ g - aeq. ab, so oxydiert nach der Prozentwertformel (S. 12)

1 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 = 10% Fe

9,84 cc „ = 98,4% Fe

also enthält das gegebene Ferr. pulv. = 98,4% Fe.

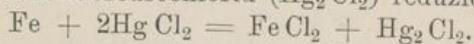
II. Reduziertes Eisen.

I. Die Pharm. Germ. II verlangt:

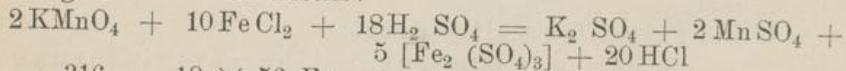
0,3 g werden mit 50 g Quecksilberchloridlösung unter Abschluss der Luft während einer Stunde im Wasserbade digeriert, dann nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 cc ergänzt und nach dem Mischen zum Absetzen hingestellt. 25 cc der klaren Flüssigkeit dürfen nicht weniger als 38 cc der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verbrauchen. Dies entspricht 89,75% metallischen Eisens.

Ausführung. Man wägt mit möglicher Genauigkeit 0,3 g Ferr. reductum auf einem Uhrglase ab. Das Pulver bringt man in eine etwa 100—150 cc haltende Flasche, die mit einem Glas- oder Kautschukstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man spült den Pulverrest mit 5%iger Quecksilberchloridlösung gut ab und setzt den zu 50 g der Lösung fehlenden Rest noch zu. Dann verschliesst man das Glas, überbindet es mit Pergamentpapier oder tierischer Blase oder nur mit starkem Bindfaden und stellt es eine Stunde lang ins beinahe kochende Wasserbad. Man kann sich bei dieser Operation auch sogen. Digestionsflaschen bedienen, bei denen der Stöpsel durch eine aufdrückende Schraube festgehalten wird; doch sind sie durch die oben beschriebenen Gläser leicht und zweckentsprechend zu ersetzen. Die nach vollendeter Zersetzung erhaltene Flüssigkeit füllt man nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 cc auf und lässt absetzen; 25 cc der klaren Lösung werden dann mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure und 150 cc Wasser versetzt und mit Chamäleon titriert. Eine Erwärmung muss wegen des Auftretens freier Salzsäure sorgsam vermieden werden.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Unser Ferr. reduct. besteht aus 90% reinem und 10% oxydiertem Eisen. Beide würden durch verdünnte Säuren gelöst werden und man wäre nicht im Stande, das metallische Eisen neben dem oxydierten zu bestimmen. Anders als Säuren, verhält sich Quecksilberchlorid (HgCl_2), welches oxydiertes Eisen nicht auflöst, metallisches Eisen aber zu Ferrochlorid (FeCl_2) verwandelt und sich selbst zu Mercurchlorid (Hg_2Cl_2) reduziert:



Misst man dieses Ferrochlorid durch KMnO_4 , so erfährt man die in der abgewogenen Menge (0,075 g) Ferr. reduct. enthaltene Menge metallischen Eisens:



$$316 = 10 \times 56 \text{ Fe.}$$

Berechnung I. Ferrum reductum.
Einfache Bestimmung.

Abgewogen 0,3 g Ferr. reductum.
durch HgCl_2 zersetzt und mit Wasser verdünnt, so dass
100 cc Lösung enthalten das Lösliche von 0,3 g Eisen
hievon abgemessen 25 cc Lösung „ 0,075 g Eisen
also in Arbeit genommen 0,075 g Ferr. reduct.

Gesucht Fe Atom. Gew. = Aeq.-Gew. = 56.
 Man titriert mit KMnO_4 .
 Verbraucht zur Oxydation: 38 cc KMnO_4 Lösung
 1 cc off. KMnO_4 Lös. oxydiert 0,001772 g Fe
 38 cc „ „ „ „ $38 \times 0,001772$ g
 = 0,067336 g Fe
 0,075 g Ferr. reduct. enthalten 0,067336 g Fe
 0,1 g „ „ „ 0,089781 g Fe
 100 g „ „ „ 89,78 g Fe
 = 89,78% Fe.

II. Die Pharm. Comm. des deutschen Apotheker-Vereins bringt 2 Vorschriften:

a) Die erste ist die Vorschrift der Pharmacopöe mit veränderten Gewichtsmengen; die in Arbeit genommene Menge ist $0,28 \text{ g} = \frac{5}{1000} \text{ g-aeq. von Fe}$; von dieser werden schliesslich $\frac{1}{1000} \text{ g-aeq.}$ titriert. Da man sich hierbei aber der jetzt officinellen empirischen Chamaeleonlösung bedient, so haben wir wegen Mangels einer Normallösung keine direkte Prozentbestimmung, sondern eine gewöhnliche einfache Bestimmung, bei der wir den Prozentgehalt erst herausrechnen müssen mit grösserer Schwierigkeit, als nach der Pharmacopöe.

b) Die zweite Vorschrift, durch eine Anmerkung gegeben, bringt eine direkte Prozentbestimmung. 0,28 g werden mit 50 g Quecksilberchloridlösung (1=20) unter Ausschluss der Luft während einer Stunde im Wasserbade digeriert, dann nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 cc ergänzt und nach dem Mischen zum Absetzen hingestellt. 20 cc der klaren Flüssigkeit dürfen nach Zusatz von 5 cc verdünnter Schwefelsäure nicht weniger als 8,5 cc der Zehntelnormal-Kaliumpermanganatlösung, welche 3,16 g Kaliumpermanganat im Liter enthält, zur Oxydation verbrauchen, was 85% metallischen Eisens entspricht.

Ausführung und chemischer Vorgang ist ebenso wie bei I, nur misst man 20 cc anstatt 25 cc der Lösung ab.

Berechnung II. **Ferrum reductum.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 0,28 g Ferr. reduct.

mit HgCl_2 behandelt und im Wasser verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten das Lösliche von 0,28 g Ferr. red.

hiervon genommen 20 cc „ „ „ „ „ 0,056 g „

also in Arbeit genommen = 0,056 g Ferr. reduct.

$$= \frac{1}{1000} \text{ g-aeq. von Fe}$$

Gesucht Fe Atom. — und Aequiv.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10} \text{ KMnO}_4$:

Gebraucht zur Oxydation = 8,5 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 .

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{1000}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so oxydiert nach der Prozentwertformel (S. 12)

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4 = 0,0056 \text{ g Fe} = 10\% \text{ Fe}$$

$$8,5 \text{ cc } \text{ " } \text{ " } = \text{ " } 85\% \text{ Fe.}$$

also enthält das gegebene Ferrum reductum 85% metall. Eisen.

III. Ferrosulfat.

Die Pharmacopöe führt das Ferrosulfat in 2 Formen auf:

a) als krystallisirtes (praecipitirtes) Salz $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ u.

b) als entwässertes Salz = $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Pharm. Germ. III hat auf die massanalytische Bestimmung beider Salze verzichtet, nicht aber die Pharm. Germ. II.

Nach ihren Anforderungen bleibt es aber ungewiss, ob man in den Präparaten das unveränderte Salz oder den Eisengehalt bestimmen soll. Man wird sich am Besten für das erstere entscheiden, weil für einen gegebenen rohen Eisenvitriol die Frage nach der Menge unveränderten Ferrosalzes gestellt werden kann und diese Frage die zweite nach dem Eisengehalt, soweit er als Ferrosalz vorhanden ist, einschliesst. — Auch ist hierdurch Ferrum sulfuricum praecipitatum leicht von Ferr. sulfuricum sicc. zu unterscheiden.

a) *Ferr. sulfuricum purum.*

I. Die Pharm. Germ. II verlangt:

0,5 g in 20 g (cc) verdünnter Schwefelsäure und 150 g (cc) Wasser gelöst, müssen 56 bis 57 cc der (off.) Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verbrauchen.

Ausführung. Man löst 0,5 g oder eine beliebige, ihrem Gewichte nach genau bekannte Menge in dem Gemisch von 20 cc verdünnter H_2SO_4 und 50 cc Wasser und titriert mit der offiziellen Chamaeleonlösung bis zur bleibenden Rötung. Der Gehalt soll 88,5–100% $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ betragen.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:

$$2 \text{ KMnO}_4 + 10 [\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}] + 8 \text{ H}_2\text{SO}_4 = 78 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$$

316	2780	.	+ 2 MnSO ₄	+ 5 [Fe ₂ (SO ₄) ₃]
31,6	+	278,0		

Berechnung I. **Ferrum sulfuricum.**

Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen 0,5 g Ferr. sulfur.

Gesucht $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ Mol. 278. Aeq. 278.Man titriert mit off. KMnO_4 Lösung.Gebraucht zur Oxydation 56 cc KMnO_4 Lösung.1 cc off. KMnO_4 oxydiert 0,001772 g Fe

$$= 0,008790 \text{ g } \text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$$

56 cc " " = $56 \times 0,00879 \text{ g}$

$$= 0,49224 \text{ g } \text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}.$$

0,5 g Ferr. sulfur. pur. enthält 0,49224 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

1 g " " " " 0,98448 g "

100 g " " " " 98,448 g "

$$= 98,45\% \text{ } \text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}.$$

II. Die Pharmacopöe-Commission d. d. Ap. Ver. hat für die Bestimmung des Ferr. sulfur. genau dieselbe Vorschrift, fügt aber als Anmerkung noch folgende hinzu:

„10 cc einer wässerigen Lösung, die 2,8 Ferrosulfat in 100 cc enthält, müssen nach Zusatz von 10 cc Schwefelsäure (und 150 cc Wasser) 9,85 bis 10 cc einer Zehntelnormal-Kaliumpermanganatlösung (3,16 g in 1 Ltr.) zur Oxydation verbrauchen.“

Berechnung: **Ferrum sulfuricum.**

Direkte Prozent-Bestimmung.

Abgewogen: 2,8 g Ferr. sulf. pur. in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 2,8 g Ferr. sulf. pur.; hiervon

genommen 10 cc " " 0,28 g " " "

also in Arbeit genommen 0,28 g Ferr. sulf. pur.

$$= \frac{1}{1000} \text{ g-aeq. v. } \text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}.$$

Gesucht $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ Mol. und Aeq.-Gew. = 278.Man titriert mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4 .Gebraucht zur Oxydation 9,85 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 .

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{1000}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so oxydiert nach der Prozentwertformel (S. 12).

1 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 = 10% $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ 9,85 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 = 98,5% $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

b) *Ferrum sulfuricum sicc.*

Die Pharm. Germ. II verlangt:

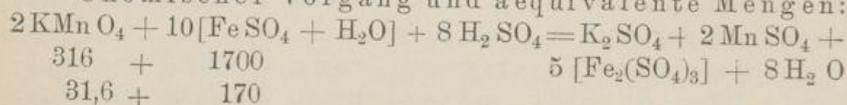
„0,3 g des Präparats müssen zur Oxydation des Eisens 51,5 bis 52,6 cc Kaliumpermanganatlösung verbrauchen.“

Die Pharm. Commiss. d. d. Ap. V. setzt hinzu: „in 10 cc verdünnter Schwefelsäure und 50 cc Wasser gelöst.“ In einer Anmerkung wird die Ausführung vorgeschlagen, wie folgt:

„10 cc einer wässrigen Lösung, welche 1,7 g in 100 cc enthält, müssen, nach Zugabe v. 10 cc verdünnter Schwefelsäure (und 50 cc Wasser) 9,4 — 10,0 cc einer Zehntelnormal-Kaliumpermanganatlösung (3,16 g in 1 Ltr.) zur Oxydierung verbrauchen.“

Ausführung: Siehe Ferr. sulfuric. pur.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



Berechnung 1. Dieselbe ist genau gleich der von Ferr. sulfur. pur.; 1 cc der officinellen Chamäleonlösung oxydiert aber $\frac{0,001772 \cdot 170}{56} = 0,005379 \text{ g Fe SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Berechnung 2. Dieselbe schliesst sich ebenso an Berechnung 2 v. Ferr. sulfur. pur. an. 10 cc der angegebenen Lösung enthält 0,17 des Salzes d. i. = $\frac{1}{1000} \text{ g-äq. v. FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

IV. Ferrisalze.

Ferrisalze gehen durch Behandlung mit naszierendem Wasserstoff (Zink und Säure) vollständig in Ferrosalze über; deshalb können auch sie durch Chamäleonlösung bestimmt werden. Je nach den vorliegenden Fragen wird man $\frac{1}{1000} \text{ g-aeq. von Fe}$ oder des Ferrisalzes in Arbeit nehmen und dieses am Besten mit $\frac{1}{10}$ Normal-KMnO₄-Lösung messen; oder wenn man die officinelle Kaliumpermanganatlösung benutzen will, wägt oder misst man soviel ab, dass man etwa 0,1 g metallisches Eisen darin erwarten darf. Als Beispiel diene

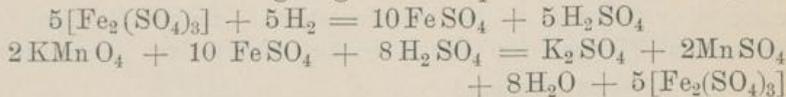
Liquor ferri sulfurici oxydati.

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit sei 1,430; sie soll 10% reines Eisen als Ferrisalz enthalten.

Ausführung. Es werden von der Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ g-aeq.

von Fe = 5,6 g abgewogen oder $\frac{5,6}{1,430} = 3,9$ cc abgemessen und auf 100 cc verdünnt. 10 cc dieser Lösung werden in ein Kölbchen gegeben, 10 cc verdünnter Schwefelsäure und einige Stückchen reines Zink zugegeben. Der entwickelte Wasserstoff reduziert das Ferrisalz zu Ferrosalz; der Prozess ist zu Ende, wenn ein herausgenommener Tropfen auf einer Porzellanplatte einen Tropfen Rhodankaliumlösung kaum mehr verändert oder ihn höchst schwach rötet. Man giesst rasch von dem ungelösten Zink ab, spült mit etwa 50—60 cc Wasser nach, setzt noch etwa 5 cc verdünnte Schwefelsäure hinzu, und titriert mit $\frac{1}{10}$ KMnO₄-Lösung bis zur bleibenden Rötung. Die verbrauchten cc ergeben die Eisenprocente.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.



$$316 = 10 \times 56 \text{ Fe}$$

$$31,6 = 56 \text{ Fe.}$$

Berechnung. *Liq. ferri sulfurici oxydati.*

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 5,6 g (3,9 cc) *Liq. ferri. sulf. oxyd.* mit Wasser verdünnt, so dass

100 cc der Lösung enthalten 5,6 g *Liq. ferr. sulf. ox.*; hiervon genommen 10 cc „ „ 0,56 g „ „ also in Arbeit genommen 0,56 g *Liq. ferr. sulf. oxyd.*

$$= \frac{1}{100} \text{ g-aeq. v. Fe.}$$

Gesucht Fe Atomgew. und Aequiv.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ KMnO₄, nach Reduction mittelst Zn und H₂SO₄

Gebraucht zur Oxydation: 10 cc $\frac{1}{10}$ KMnO₄

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so oxydiert nach der Prozentwertformel

$$\left(P = \frac{n}{10a} \text{ s. S. 12} \right)$$

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4 & = & 1\% \text{ Fe} \\ 10 \text{ cc } \quad \quad \quad & = & 10\% \text{ Fe.} \end{array}$$

V. Ferrosalze neben Ferrisalzen.

Hat man Ferroverbindungen neben Ferriverbindungen vor sich, und ist genötigt, festzustellen, wie viel von jeder der beiden Gruppen vorhanden ist, so bestimmt man erst das als Ferroverbindung vorhandene Eisen nach III, sodann wird das nun oxydierte Eisen und das von vornherein als Ferriverbindung vorhandene Eisen gemeinsam durch Zink reduziert nach IV, und dann der Gesamteisengehalt festgestellt. Subtrahiert man nun von dem Gesamteisengehalt das als Ferroverbindung vorhandene Eisen, so bleibt als Rest das als Ferriverbindung vorhandene Eisen. Die erhaltenen Eisenmengen lassen sich nach stöchiometrischen Regeln in die äquivalenten (gleichviel Eisen enthaltenden) Mengen von Ferro- bezügl. Ferrisalzen umrechnen.

Es folge als Beispiel:

Ferrum sulfuricum crudum.

Die vorliegende Waare sei in grösseren Stücken dunkelgrün, aussen verwittert, gelb und pulverig. Es sei die Aufgabe, festzustellen, wie viel unverändertes Ferrosulfat und wie viel basisches Ferrisulfat in diesem Salze vorhanden sei. —

Die Aufgabe zerfällt in 3 Teile: a) Feststellung des in Ferroverbindung vorhandenen Eisens; b) Bestimmung des Gesamteisengehaltes; c) Berechnung des als Ferrisalz vorhandenen Eisens und des Prozentsatzes der beiden Salze.

Ausführung I. Teil. Eine grössere Durchschnittsprobe wird gepulvert; von dem Pulver werden 5,6g abgewogen, in Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst, auf 100 cc verdünnt und von dieser Lösung 10 cc nach Zusatz v. 10 cc verdünnter Schwefelsäure und 50 cc Wasser mit $\frac{1}{10}$ KMnO₄ bis zur bleibenden Rötung titriert. Man habe hierzu 18,2 cc verbraucht; dies notiert man.

II. Teil. Die oxydierte Flüssigkeit enthält nun das Eisen des Ferrosalzes und des Ferrisalzes, sämtlich als Ferrisalz. Man reduziert Alles durch Zink und Schwefelsäure, wie in IV. und wenn Rhodankaliumlösung nur kaum noch gerötet wird, titriert man von neuem mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4 bis zur bleibenden Rötung. Hierzu seien 19,05 cc nötig.

Berechnung. **Ferr. sulfur. crudum.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen: 5,6 g Ferr. sulf. crud.

in verdünnte SO_4H_2 gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 5,6 g Ferr. sulf. crud.; hiervon

abgemessen 10 cc " " 0,56 g " " "

also in Arbeit genommen 0,56 g Ferr. sulf. crud.

= $\frac{1}{100}$ g-aeq. von Fe.

Gesucht Fe. Atom- und Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4 .

Ohne vorher. Reduktion zur Oxydation gebraucht 18,2 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4

Nach vorheriger " " " " 19,05 $\frac{1}{10}$ KMnO_4

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so oxydiert nach der Prozentformel (S. 12.)

1 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 = 1% Eisen.

18,2 cc " 18,2 % Eisen als Ferrosalz

19,05 cc " 19,05 % Gesamteisen.

Berechnung des Eisens als Ferro- und Ferrisalz.

Wir haben Gesamteisen 19,05 %

Eisen als Ferrosalz 18,20 %

also Eisen als Ferrisalz 0,85 %

Das Ferrosalz berechnen wir als $\text{Fe SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = 278$.

Das Ferrisalz, weil es wohl auf folgende Weise:

$6 [\text{Fe SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}] + \text{O}_3 = 42 \text{H}_2\text{O} + [2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3]$
entstanden ist, beziehen wir auf diese Formel

$2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 968$ und erhalten dadurch folgende Mengen:

$56:278 = 18,2:x; x = 90,35$ % Ferrosalz und

$56:\frac{968}{6} = 0,85:y; y = 2,45$ % Ferrisalz;

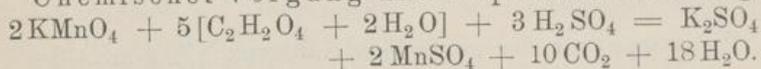
$100-92,8 = 7,2$ % Feuchtigkeit.

VI. Oxalsäure.

Oxalsäure wird durch KMnO_4 in saurer Lösung zu Kohlensäure oxydiert. Der Verlauf der Reaktion ist sehr glatt, so dass *Mohr* die Oxalsäure zur Urprüfung der Chamaeleonlösung benutzt hat. Die gleiche Reaktion kann zur massanalytischen Bestimmung des Calciums in seinen Salzen, im Trinkwasser und Kalkwasser benutzt werden, und soll deshalb hier Platz finden.

Ausführung I mit officineller Chamaeleon-Lösung. — Eine beliebige Menge von ungefähr 0,1g Oxalsäure wird auf ein tariertes Uhrglas gebracht und dem Gewichte nach genau bestimmt. Man löst in etwa 50cc Wasser, setzt 10cc verdünnte Schwefelsäure hinzu und erwärmt bis auf 60–70° C. Nun setzt man Chamaeleonlösung hinzu. Die Reduktion geht zunächst langsam vor sich, später aber plötzlich und wenige Tropfen unserer sehr dünnen Lösung genügen, um endlich eine deutliche Rötung der Flüssigkeit herbeizuführen.

Chemischer Vorgang und aequivalente Mengen.



$$316 \quad + \quad 630$$

$$31,6 \quad + \quad 63 \quad (= \quad 56 \text{ Fe.})$$

Die Aequivalente des Eisens und der Oxalsäure verhalten sich wie 56: 63 oder wie 8:9. Da nun 1 cc officineller Chamaeleonlösung 0,001772g Eisen oxydiert, so wird die durch 1 cc Chamaeleonlösung oxydierte Menge Oxalsäure

$$= \frac{0,001772 \times 9}{8} = 0,0019935 \text{ g sein.}$$

Berechnung. **Acid. oxalicum crudum.**

Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen: 0,1g Acid. oxalic. crud.

Gesucht $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 126. Aeq.-Gew. 63

Man titriert mit off. KMnO_4 Lösung.

Gebraucht zur Oxydation 48,6 cc off. KMnO_4 .

1 cc off. KMnO_4 Lös. oxydiert 0,0019935 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

48,6 cc " " " " $48,6 \times 0,0019935 \text{ g}$ "

$$= 0,09689 \text{ g}$$

0,1g Acid. oxalic. crud. enthält 0,09689g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

100g " " " " 96,89g "

$$= 96,89 \% \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Ausführung II mit $\frac{1}{10}$ Normal-Chamaeleonlösung. Man wägt von der gepulverten Substanz 1g mit möglicher Genauigkeit ab, löst die Säure in Wasser und füllt die Lösung mit Wasser auf 100 cc auf. Von dieser Lösung misst man 6,3 cc ab, setzt hierzu 50 cc Wasser und 10 cc verdünnte Schwefelsäure und erwärmt bis auf 60—70° C. Jetzt setzt man eine kleine Menge der $\frac{1}{10}$ Chamaeleonlösung hinzu, wartet mit dem weiteren Zusatz bis nach der Entfärbung der ersten Portion und fährt dann in dieser Weise fort, bis ein einfallender Tropfen endlich eine bleibende Rötung hervorbringt.

Chemischer Vorgang und aeq. Mengen siehe unter I.

Berechnung. **Acidum oxalicum crudum.**

Direkte Prozent-Bestimmung.

Abgewogen. 1,0 Acid. oxalic. cr.
 in Wasser gelöst und verdünnt, so dass
 1 cc Lösung enthalten 1,0 g Acid. oxalic., hiervon
 abgemessen 6,3 cc " 0,063 g "
 also in Arbeit genommen 0,063 g Acid. oxal. cr.
 $= \frac{1}{1000}$ g-aeq. v. $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.
 Gesucht $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ Mol.-Gew. 126. Aeq.-Gew. 63.
 Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$.
 Zur Oxydation gebraucht 9,7 cc $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$.
 Wägt man von der gegebenen Oxalsäure $\frac{1}{1000}$ g-aeq. des
 gesuchten Stoffes ab, so oxydiert nach der Prozentwertformel

$$\left(P = \frac{n}{10a} \text{ s. S. 12.} \right)$$

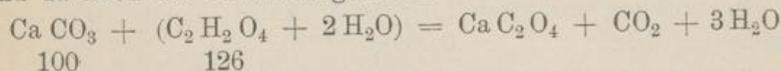
1 cc $\frac{1}{10}$ $KMnO_4 = 10\%$ $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.
 9,7 cc " = 97% "
 also enthält die gegebene Oxalsäure = 97% $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

VII. Calciumsalze.

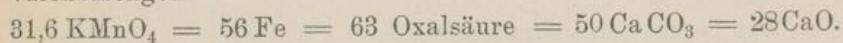
Da das Calcium aus seinen löslichen Verbindungen durch Oxalsäure und Ammoniak als oxalsaures Calcium gefällt wird, und da letzteres Salz unter Abscheidung von Oxalsäure durch Schwefelsäure zerlegt wird, so kann man indirekt durch Oxydation der Oxalsäure die Menge vorhandenen Calciums bestimmen. Diese Bestimmung kann eine direkte oder eine Restanalyse sein, je nachdem man entweder die an Calcium gebundene Oxalsäure misst, oder denjenigen Rest einer bestimmten Menge Oxalsäure bestimmt, der durch das Calcium nicht gebunden worden ist.

Je nach der Menge des vorhandenen Calciums sind die hierzu nötigen Hilfsmittel verschieden. Da es sich hier nur um Beispiele für die Methode handeln kann, wollen wir zwei bestimmte Fälle ins Auge fassen, nämlich die Bestimmung des Calciums im Kalkstein und die Bestimmung des Calciums im Wasser. Im ersten Falle haben wir eine relativ grosse, im zweiten eine relativ kleinere Menge Calciumsalz vor uns. Wir wollen im ersten Falle das Calcium als Oxalat fällen und die Oxalsäure direkt bestimmen, während wir im letzteren die durch Calcium nicht gefällte Oxalsäure durch eine Restanalyse feststellen wollen. Um uns vor der Operation einen Begriff zu machen, welche Quantitäten wir in Arbeit nehmen werden, stellen wir folgende Ueberlegung an:

Nach S. 98 oxydiert $31,6 \text{ KMnO}_4 = 56 \text{ Fe} = 63 \text{ Oxalsäure}$; und da nach der Zersetzungsformel



$63 \text{ Oxalsäure} = 50 \text{ Ca CO}_3 = 28 \text{ CaO}$ sättigen, so erhalten wir für die Oxydation mittelst Chamaeleonlösung folgende Aequivalenzmengen:



Da nun $100 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4 = 0,316 \text{ g KMnO}_4$ enthalten, so würden sie $0,63 \text{ g Oxalsäure} = 0,50 \text{ g Ca CO}_3$ anzeigen, oder umgekehrt: für $0,5 \text{ g}$ reines Ca CO_3 würden wir $100 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_4$, für $0,25 \text{ g Ca CO}_3$ also etwa $50 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KMnO}_3$ zur Oxydation gebrauchen. Die officinelle Lösung ist ungefähr $\frac{1}{3}$ so stark, als die Zehntelnormal-Lösung; sie eignet sich wohl zur Analyse des Wassers, nicht aber zur Kalksteinbestimmung; 50 cc derselben entsprechen etwa $0,08 \text{ g Ca CO}_3$. —

Hat man den Wirkungswert der officinellen Chamaeleonlösung auf Eisen bestimmt, so ergibt sich derselbe auf Calciumcarbonat, wie folgt:

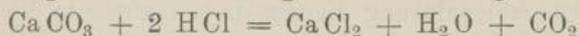
$$56:50 = 0,001772: x; x = \frac{0,001772 \cdot 50}{56} = 0,001491 \text{ g Ca CO}_3$$

Für CaO stellt sich wegen seines Aequivalentgewichts = 28 der Wert genau auf die Hälfte des Eisenwertes, also
 $1 \text{ cc KMnO}_4\text{-Lösung oxydiert } 0,000886 \text{ g CaO}.$

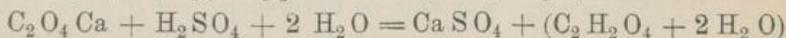
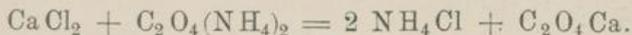
a) Kalkstein.

Ausführung. Der zu bestimmende Kalkstein wird gepulvert und von dem Pulver genau 1g abgewogen. Man übergießt es mit offizineller Salzsäure, löst es unter Erwärmung auf, verdünnt mit Wasser, versetzt die filtrierte heisse Lösung nach gehörigem Auswaschen des Filters mit Ammoniak bis zum geringen Ueberschuss und fällt sie durch eine Lösung von Ammoniumoxalat, bis kein Niederschlag mehr entsteht; dann lässt man den Niederschlag mindestens 3 Stunden sich absetzen. Nach dieser Zeit bringt man ihn ohne Verlust auf ein Filter, wäscht ihn und das Becherglas, in dem er gefällt wurde, mit ammoniakalischem Wasser so lange nach, bis das Waschwasser in Gypslösung keinen Niederschlag mehr erzeugt. Hierbei ist es nicht unbedingt notwendig, dass die letzten Spuren Calciumoxalat aus dem Becherglas entfernt werden, wenn sie nur mit ammoniakalischem Wasser gut gewaschen worden sind. Nun wird das Filter über einem 100cc-Kolben durchstochen, der Niederschlag mittelst verdünnter Schwefelsäure in den Kolben gespült, das Becherglas ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und alle diese sauren Flüssigkeiten nebst dem Filter in den 100cc = Kolben gebracht und die Flüssigkeit endlich zu 100cc aufgefüllt. Man lässt absetzen und nimmt von dieser Lösung 25cc = 0,25g Kalkstein = $\frac{1}{200}$ g-aeq. v. CaCO_3 zu einer Bestimmung. Die 25cc Lösung werden nun mit 25cc Wasser verdünnt, mit noch etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf 70–80° C. erwärmt und mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4 = Lösung bis zur bleibenden Rötung titriert.

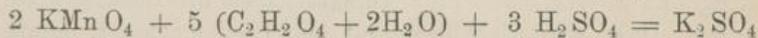
Der chemische Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus folgenden Gleichungen:



100

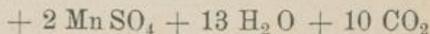


126



316

630



31,6

=

63 Oxals. = 50 CaCO_3 .

Berechnung.

Kalkstein.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 1 g Kalkstein
 als Oxalat gefällt, in H_2SO_4 gelöst und verdünnt, so dass
 100 cc Lösung entsprechen 1 g Kalkstein; hiervon
 abgemessen 25 cc „ entsprechend 0,25 g „ ; also
 in Arbeit genommen = 0,25 g Kalkstein =
 $\frac{1}{200}$ g-äq. v. $CaCO_3$.

Gesucht $CaCO_3$. Mol.-Gew. 100. Äq.-Gew. 50.Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$.Gebraucht zur Oxydation der Oxalsäure = 48,7 cc $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{200}$ g-äq. des
 gesuchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel

$$\left(P = \frac{n}{10a} \right) \text{ s. S. 12.}$$

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ } KMnO_4 = 0,005 \text{ g } CaCO_3 = 2\% \text{ } CaCO_3$$

$$48,7 \text{ cc } \text{ „ } = 48,7 \times 2 = 97,4\% \text{ } CaCO_3,$$

mithin enthielt der gegebene Kalkstein = 97,4 % $CaCO_3$.

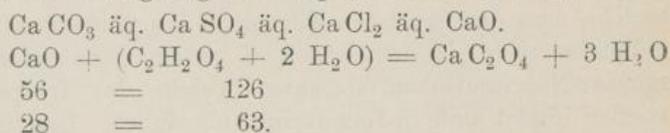
b) Calciumsalze im Brunnenwasser.

Hierzu bedient man sich am Besten ebenfalls der $\frac{1}{10}$ Chamäleonlösung, hat aber ausserdem eine $\frac{1}{10}$ Oxalsäurelösung nötig. Um Letztere darzustellen, wägt man genau 6,3 g reiner, lufttrockner Oxalsäure ab, welche auf Platinblech ohne Rückstand verdampfen muss. — Diese 6,3 g Oxalsäure löst man in Wasser und verdünnt die Lösung auf 1000 cc. — 50 cc dieser Lösung mit 15 cc verdünnter Schwefelsäure und mit 50 cc Wasser gemischt, auf 60–70° erwärmt, müssen genau 50 cc der $\frac{1}{10}$ Chamäleonlösung zur Rötung verbrauchen. Wird diese Oxalsäure-Lösung mit Sorgfalt bereitet, so kann sie als Titer-substanz für die Chamäleonlösung dienen, d. h. man kann die $\frac{1}{10}$ -Chamäleonlösung nach der Oxalsäurelösung stellen, weil die letztere sehr beständig ist.

Ausführung. Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 cc in einen 300 cc-Kolben gegeben, mit 50 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäurelösung und soviel Ammoniak versetzt, dass die Lösung alkalisch reagiert. Dann wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, damit sich das gebildete Calciumoxalat schneller absetze. Nach vollkommener Abkühlung, welche durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man mit destilliertem

Wasser bis zur Marke auf, lässt absetzen und nun werden von der Flüssigkeit 150 cc durch ein trockenes Filter abfiltriert; die absolut klare Flüssigkeit, welche 50 cc des ursprünglichen Wassers und 25 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure entspricht, versetzt man mit 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1 + 5), erwärmt bis auf 70 bis 80° C. und titriert nun mit $\frac{1}{10}$ Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rötung. Es seien hierzu 22,4 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 nötig gewesen.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



Berechnung. Kalkbestimmung (im Wasser.)

Einfache Restanalyse.

Abgemessen 100 cc Trinkwasser
mit Amm. oxal. gefällt und mit Wasser verdünnt, so dass
300 cc Mischung entsprechen 100 cc Trinkwasser; hiervon
abgemessen 150 cc „ entsprechend 50 cc Trinkwasser also
in Arbeit genommen 50 cc Trinkwasser
Gesucht Ca O. Mol.-Gew. = 56. Äq.-Gew. = 28.
Bis zum deutlichen Überschuss zugesetzt 25 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure.
Der Überschuss wurde gemessen durch $\frac{1}{10}$ KMnO_4 .
Verbraucht zur Oxydation überschüssiger $\frac{1}{10}$ Oxalsäure
= 22,4 cc $\frac{1}{10}$ KMnO_4 .
Überschüssig zugesetzte $\frac{1}{10}$ Oxalsäure = 25 cc
durch $\frac{1}{10}$ KMnO_4 oxydiert = 22,4 cc
also zur Fällung des Ca O gebraucht = 2,6 cc $\frac{1}{10}$ Oxals.
1000 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure fällt 2,8 g Ca O.
1 cc „ „ 0,0028 g Ca O
2,6 cc „ „ $2,6 \times 0,0028$ g
= 0,00728 g Ca O.
50 cc Trinkwasser enthalten 0,00728 g Ca O.
100 cc „ „ 0,01456 g Ca O.
100000 Teile „ „ 14,56 g Ca O.

III. Jodometrie.

Unter Jodometrie versteht man das Verfahren, einen Körper quantitativ zu bestimmen entweder durch diejenige Menge freien Jods, die er in eine Verbindung überführt, oder durch diejenige Menge Jod, die er aus einer Jodverbindung abscheidet. Für den ersten Fall benutzt man eine Zehntelnormal-Jodlösung, welche man dem gelösten Körper so lange zusetzt, als noch Jod gebunden wird; im letzteren Fall bedient man sich einer Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung, welche das freigewordene Jod wieder bindet und in Jodnatrium überführt. Um hierbei die geringsten Spuren freien Jods zu erkennen, wendet man mit Vorteil eine Stärke-Lösung an, die man in geringer Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit zusetzt.

Die hierbei auftretenden Vorgänge erscheinen bisweilen als Oxydationsprozesse, wenn Oxyde in höhere Oxyde verwandelt werden; so z. B. bei der Einwirkung von Jod auf Arsen- und Antimontrioxyd, oder arsenigsaure Salze, sowie auf schweflige Säure; — in umgekehrter Weise kann man von Reduktionsprozessen sprechen, wenn durch Verwandlung eines Ferrisalzes in Ferrosalz Jod freigemacht wird. Da indessen in all diesen Fällen das Jod nur eine indirekte Rolle spielt, und viele Wechselwirkungen vorliegen, in denen eine direkte Oxydation, d. i. Einführung von Sauerstoff, nicht nachweisbar ist, so erscheint der Vorgang häufig als Substitution, d. h. als Ersatz des Jods durch Chlor oder einen verwandten Körper. (s. u.)

Zur Ausführung jodometrischer Analysen bedürfen wir als Normallösungen einer Zehntelnormal-Jodlösung (Liq. Jodi volumetr. Ph. Germ. III) und einer Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung. (Liq. Natrii thiosulfurici volum. Ph. Germ. III). Da die geringsten Spuren freien Jods durch die eintretende Färbung nicht mit Sicherheit erkannt werden können, so ist auch noch ein Indikator nötig, wozu man filtrierte Stärkelösung gewählt hat, ein Reagens, welches durch die bei Anwesenheit freien Jods auftretende blaue Farbe bekannt ist. Saure Oxyde, wie As_2O_3 und Sb_2O_3 misst man in alkalischer Lösung, die meisten anderen Körper in neutraler oder saurer Lösung.

Darstellung der Normallösungen.

Die Pharm. Germ. III giebt für die Darstellung der Jodlösung folgende Vorschrift:

a) *Liquor Jodi volumetricus.*

Zehntel-Normaljodlösung.

12,7 g trocknen reinen Jods werden mit Hilfe von 20 g Kaliumjodid zum Liter in Wasser gelöst.

Zur Ausführung benutzt man gutes, grossblättriges Jodum resublimatum, und prüft es nach Angabe der Pharm. Germ. III. Hat es sich frei von Cyan, Brom und Chlor erwiesen und war es vollkommen flüchtig, so zerreibt man etwa 15 g desselben, und setzt das ausgebreitete Pulver etwa 2 Stunden in den Exsiccator über Schwefelsäure, um es zu trocknen. Dann wägt man hiervon genau 12,7 g ab, bringt es ohne Verlust in ein Becherglas, fügt 20 g Jodkalium (auf der Handwage gewogen) und 20 cc Wasser hinzu und löst. Unter diesen hier angegebenen Verhältnissen ist die Lösung in wenigen Minuten vollendet, während sie sich durch Zusatz von mehr Wasser bedeutend verzögert. Jetzt setzt man mehr Wasser hinzu, bringt die so verdünnte Lösung in einen Literkolben, spült das Becherglas mehrmals mit destilliertem Wasser nach und bringt die Spülwässer ebenfalls in den Literkolben. Endlich füllt man mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

NB. Vorteilhaft ist es, von dieser Lösung nicht mehr, als $\frac{1}{2}$ Liter darzustellen und sie in Glasstöpselgefässen, vor Licht geschützt, aufzubewahren. Die Einwirkung des Lichtes beschleunigt die Bildung kleiner Mengen von Jodwasserstoff.

Zur Darstellung der anderen Normallösung giebt die Pharm. Germ. III. folgende Vorschrift:

b) *Liq. Natrii thiosulfurici volumetricus.*

Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung.

24,8 g Natriumthiosulfat im Liter gelöst enthaltend.

Man verfährt am besten folgendermassen. Da die Krystalle des Natriumthiosulfats bisweilen etwas feucht sind, so nimmt man für 1 Liter Lösung etwa 26 g, und verdünnt die erhaltene Flüssigkeit so weit, dass je 23,6 cc derselben zur Entfärbung

von 0,3 g Jod (Pharm. Germ II), oder besser 20 cc der Flüssigkeit zur Entfärbung von 20 cc frisch dargestellter Zehntelnormaljodlösung gebraucht werden.

Die Ausführung der Urprüfung nach Angabe der Pharm. Germ. II. müsste folgendermassen geschehen:

Von dem bei Liq. Jodi volumetr. näher beschriebenen getrockneten Jod wägt man mehrere Portionen (etwa 5) von je 0,3 g ab und verwahrt sie zum jedesmaligen sofortigen Gebrauch zwischen 2 aufeinander passenden Uhrgläsern in der Klemme auf. Jede Portion wird auf Zusatz von etwa 1 g Jodkalium und wenig Wasser in Lösung gebracht, etwas verdünnt und mit der dargestellten Natriumthiosulfatlösung titriert. Bequemer ist es, wenn die vorhandene Zehntel-Normal-Jodlösung frisch ist, sich dieser zu bedienen, oder 1,27 g reinen trocknen Jods mit 2 g Jodkalium zu 100 cc aufzulösen und zu jeder Analyse 20 cc davon zu benutzen. — Man setzt nun zu dieser Jodlösung allmählich die Natriumthiosulfatlösung, bis die Farbe der Flüssigkeit weingelb geworden ist; darauf träufelt man etwas filtrierte Stärkelösung (s. u.) in die Flüssigkeit, die dadurch je nach der relativen Menge der Stärke und des freien Jods braun bis moosgrün wird, und nun titriert man die Lösung durch blaugrün, violett, kornblau bis farblos. Hierzu wird man bei Anwendung von 0,3 g Jod weniger, als 23,6 cc und bei Anwendung von 20 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung weniger, als 20 cc gebraucht haben. Man verdünnt deshalb die Thiosulfatlösung mit Wasser nach den bei Acidum hydrochl. volum. (S. 55) angegebenen Regeln, bis 23,6 cc derselben 0,3 g trocknen Jods oder 20 cc derselben genau 20 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung entfärben.

c) Jodzink-Stärkelösung.

Die Pharm. Germ. III. verlangt:

„Liq. Amyli cum Znco jodato

„4g Stärke, 20g Zinkchlorid und 100g Wasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, „bis das Stärkemehl fast vollständig gelöst ist. „Dann wird der erkalteten Flüssigkeit die farblose filtrierte Zinkjodidlösung, frisch bereitet „durch Erwärmen von 1g Zinkfeile mit 2g Jod und „10g Wasser, zugefügt, hierauf die Flüssigkeit zu „1 Liter ver „dünn und filtriert.“

Wenn in der Apotheke nicht grosser Vorrat von Zincum chloratum ist, so ist, besonders für kleinere Geschäfte, der Verbrauch von 20 g kryst. oder geschmolzenem Chlorzink nicht immer angenehm. Man kann deshalb auch folgendermassen verfahren:

10 g reines Zink oder 12 g reines Zinkoxyd werden mit 43,5 g officineller Salzsäure erwärmt, bis eine weitere Lösung nicht mehr stattfindet. Dann filtriert man, mischt 67 g Wasser und 4 g feingeriebene Stärke hinzu und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers bis zur Lösung der Stärke. — Hierzu fügt man die frisch bereitete filtrierte Jodzinklösung, bereitet aus 2 g Jod, 10 g Wasser und soviel Zink oder Zinkpulver, als gelöst wird und zur Bildung einer farblosen Flüssigkeit nötig ist. Endlich füllt man zum Liter auf, lässt absetzen und filtriert.

In dieser Flüssigkeit kann man 2 g Jodzink sehr gut durch 2 g Jodkalium ersetzen. Sie ist zwar sehr haltbar, lässt sich aber bei Jodtitrationen dann nicht verwenden, wenn die Flüssigkeit Carbonate oder Bicarbonate, wie bei Liq. Kalii arsenicosi, enthält. Das durch anwesende Carbonate gefällte Zinkcarbonat stört die Beobachtung des Uebergangs aus blau in farblos und umgekehrt. — Manche Autoren empfehlen den Zusatz von 10 g kryst. Ammoniumcarbonat zu 1 Liter Zehntel-Normalthiosulfatlösung, um sie haltbarer zu machen. In diesem Falle muss man ebenfalls von der Anwendung der Jodzinkstärkelösung als Indicator absehen.

Man bereitet eine **zinkfreie Stärke-Lösung** auf folgende Weise: Ein 60 g-Glas wird mit Korkstöpsel versehen, einige Stücke weisser Oblate hineingebracht, und endlich etwa 50 cc kochendes destilliertes Wasser aufgegossen und der Kork aufgesetzt. Man schüttelt, indem man Kork und Flaschenhals in die Hand nimmt, so lange heftig durch, bis die Oblate vollständig zerfallen ist. Dann filtriert man und gebraucht die erkaltete Flüssigkeit, da die blaue Jodstärke in heisser Lösung nicht gebildet wird.

A. Analysen, mit dem Auftreten freien Jods endigend.

I. Arsenige Säure.

Das Arsentrioxyd As_2O_3 in alkalischer Lösung oder eine alkalische Lösung eines arsenigsauren Salzes entfärben Jodlösung. Es entsteht zunächst Jodwasserstoff und Sauerstoff.

Letzterer verwandelt As_2O_3 in As_2O_5 oder das arsenigsaure Salz in arsensaures Salz, während die Jodwasserstoffsäure mit dem Alkalisalz Jodmetall bildet. Die Pharm. Germ. III benutzt diese Reaktion zur Prüfung von Acidum arsenicosum und Liquor Kalii arsenicosi.

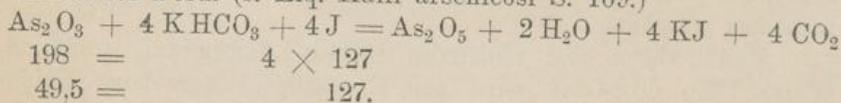
1. Acidum arsenicosum (As_2O_3).

Die Pharm. Germ. III. schreibt vor:

Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumcarbonat in 20 cc siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 cc verdünnt, so müssen 10 cc dieser Lösung, mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt, 10 cc Zehntel-Normaljodlösung entfärben.

Ausführung: Das genau abgewogene Arsenitrioxyd wird mit 1 g des Kaliumbicarbonats und mit etwa 1 g Wasser zum Kochen erhitzt; nach vollständiger Lösung setzt man 20 cc kaltes Wasser und den Rest von 2 g Kaliumbicarbonat hinzu, löst unter schwachem Schütteln und verdünnt schliesslich mit Wasser auf 100 cc. Hiervon werden 10 cc = 0,05 g As_2O_3 abgemessen und nach Zusatz einiger Tropfen zinkfreier Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung, welche sich in einer Glashahnbürette befindet, bis zur blauen Farbe titriert.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen in verkürzter Form (s. Liq. Kalii arsenicosi S. 109.)



Berechnung:

Acidum arsenicosum.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 0,5 g Acid. arsenicos.

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 0,5 g Acid. ars. hiervon

abgem. 10 cc " " 0,05 g " "

für 0,0495 = $\frac{1}{1000}$ g äq. v. As_2O_3 .

Gesucht As_2O_3 . Mol.-Gew. 198. Äq.-Gew. = 49,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ J.

Zur Oxydation verbraucht = 10 cc $\frac{1}{10}$ J.

$$\begin{array}{r} 198 : 4 = 49,5 \\ \hline 38 \\ \hline 21 \end{array}$$

Wenn man von der zu untersuchenden Substanz $\frac{1}{1000}$ g-äq. des gesuchten Stoffes abwägt, so oxydiert nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ J.} & = & 10\% \text{ As}_2\text{O}_3 \\ 10 \text{ cc } \text{ " } & = & 100\% \text{ " } \end{array}$$

demnach enthält das gegebene Acid. arsenicos. = 100% As_2O_3 .

2. Liq. Kalii arsenicosi.

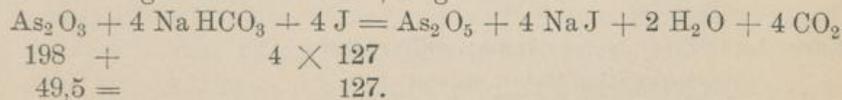
Die Pharm. Germ. III verlangt:

„5cc (der Lösung) mit 20 g Wasser, 1g Natriumbicarbonat und wenigen Tropfen Stärkelösung vermischt, müssen 10 cc Jodlösung entfärben; der weitere Zusatz v. 0,1 cc färbe bleibend blau.“

Ausführung: 5 cc der officinellen Lösung werden unter Zuhilfenahme einer Pipette möglichst genau abgemessen, 20 cc Wasser hinzugefügt und 1 g reines Natriumbicarbonat als feines Pulver zugegeben. Unter sanfter Bewegung des Becherglases löst man das Bicarbonat, setzt zinkfreie Stärkelösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung, welche sich in einer Giess- oder Glashahnbürette befindet, bis zur bleibenden Blaufärbung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Der chemische Vorgang ist hierbei ein ziemlich komplizierter, da metarsenigsäures Kalium in orthoarsensaures Salz übergeht; ausserdem wird noch orthoarsensaures Natrium und Jodnatrium gebildet. Da vom Liq. Kalii arsenicosi verlangt wird (Pharm. Germ. III), dass 100 Teile desselben 1 Teil As_2O_3 enthalten mögen, so ist es nicht nötig, auf die Einzelheiten des Vorgangs hier einzugehen, und es erweist sich als praktisch, von der Verwandlung des As_2O_3 , aus dem die Flüssigkeit hergestellt wird, zu As_2O_5 zu sprechen. Demnach lautet die vereinfachte Zersetzungformel, die klar und deutlich die sich umsetzenden Gewichtsmengen erkennen lässt, folgendermassen:



Bei der Herstellung einer alkalischen Lösung hat man zu bedenken, dass Hydrate (KOH, oder NaOH) Jod sofort, Carbonate das Jod aber verhältnismässig leicht zu Jodid und Jodat binden; deshalb wählt man vorteilhaft ein Bicarbonat, welches

in der Kälte an und für sich von Jod nicht zersetzt wird. Man muss dabei jedes stärkere Schütteln vermeiden, weil dadurch die Bicarbonatlösung zersetzt und Carbonat gebildet wird.

Berechnung: **Liq. Kalii arsenicosi.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen

5,0 cc Liq. Kalii arsenicosi.

4,95 g Liq. Kalii arsenicosi = $\frac{1}{10}$ g-äq. v. As_2O_3

Gesucht As_2O_3 . Mol.-Gew. = 198. Äq.-Gew. 49,5

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ J.

Zur Oxydation gebraucht 10,0 cc $\frac{1}{10}$ J.

Wägt man von der gegebenen Lösung $\frac{1}{10}$ g-äq. v. As_2O_3

ab, sooxydiert nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 21.)

1 cc $\frac{1}{10}$ Jod = 0,1% As_2O_3

10 cc $\frac{1}{10}$ Jod = 1% As_2O_3

Also enthält der vorliegende Liq. Kalii arsenicosi = 1% As_2O_3 .

II. Schweflige Säure H_2SO_3 und Schwefeldioxyd. SO_2 .

Die Pharm. Comm. d. d. Ap. V. prüft die käufliche Acidum sulfurosum auf ihren Gehalt an H_2SO_3 (bezügl. SO_2) wie folgt:

„Werden 4,1 g (4 ccm) der Säure auf 100 cc verdünnt, so müssen 10 cc dieser Flüssigkeit nach Zusatz von Stärkelösung mindestens 5 cc Zehntelnormaljodlösung bis zur bleibenden Bläuung verbrauchen, was einem Gehalt an mindestens 5% schwefliger Säure (3,9% Schwefeldioxyd) entspricht.“

Ausführung. Dieselbe ist in der Vorschrift genau enthalten. Die Beschaffenheit der Stärkelösung ist gleichgültig.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen ergeben sich aus folgender Gleichung:



$$82 = 2 \times 127$$

$$41 = 127$$

Berechnung: **Acidum sulfurosum.**

Abgewogen 4,1 g Acidum sulfuros.

mit Wasser verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 4,1 g. Acid. sulfuros.

hiervon abgemessen 10 cc Lösung enthalten 0,41 g Acid. sulfuros.

also in Arbeit genommen 0,41 g Acid. sulfuros.

= $\frac{1}{100}$ g aeq. von H_2SO_3 .

Gesucht H_2SO_3 Mol.-Gew. = 82. Aeq.-Gew. = 41.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung.

Verbraucht zur Oxydation 5 cc $\frac{1}{10}$ Jod.

Wenn man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g.-aeq. des gesuchten Stoffes abwägt, so oxydiert nach der Prozentwertformel $\left(P = \frac{n}{10a} \text{s. S. 12} \right)$

1 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung = $1\frac{1}{2}\%$ H_2SO_3 .

5 cc " = $5\frac{1}{2}\%$ "

also enthält die gegebene Acidum sulfuros.

= $5\frac{1}{2}\%$ H_2SO_3 .

Will man hieraus die Menge an SO_2 berechnen, die zur Bildung dieser H_2SO_3 eingeleitet worden ist, so erfährt man dies aus der Gleichung

$\text{H}_2\text{SO}_3 : \text{SO}_2 = 82 : 64 = 5 : x$; $x = 3,9\%$ SO_2 .

B. Analysen, bei denen freies Jod durch Thiosulfatlösung gebunden wird.

I. Freies Jod.

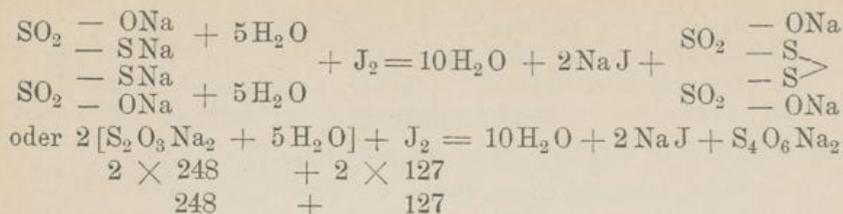
Freies Jod führt die Pharm. Germ. III auf als Jodum und als Tinctura Jodi. Sie stellt hieran folgende Anforderungen:

I. Jodum.

a) 0,2g Jod mit 0,5g Jodkalium in 50cc Wasser gelöst und mit Stärkelösung vermischt, müssen mindestens 15,6cc Zehntelnormalthiosulfat zur Entfärbung gebrauchen.

Ausführung. Man wägt mit möglicher Genauigkeit 1g Jod ab, bringt es mit 2,5 Jodkalium in einen 100 cc-Kolben und setzt etwa 3 cc. Wasser hinzu. Die Lösung ist in wenigen Minuten vollendet, dauert aber um so länger, je mehr Wasser man zur Lösung nimmt. Ist die Lösung vollständig, verdünnt man mit Wasser auf 100 cc und verwendet von dieser Lösung 20 cc, mit 30 cc Wasser verdünnt, zu einer Analyse. Man lässt von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Natriumthiosulfatlösung allmählich so viel zulaufen, dass die Flüssigkeit nur noch weingelb erscheint; dann setzt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert durch grün, glaugrün, violett, blau bis farblos.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Natriumthiosulfat und freies Jod setzen sich um zu Jodnatrium und Natriumtetrathionat. Das Jod entzieht 2 Molekülen Thiosulfat 2 At. Natrium, während die bleibenden Reste sich zu Tetrathionat vereinigen:



Man hat hierbei krystallisiertes Salz in Rechnung zu stellen, weil es krystallisiert abgewogen wird und sich nicht entwässern lässt.

Berechnung.

Jodum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 1 g Jod.

in Wasser + KJ gelöst und verdünnt, so dass
100 cc Lösung enthalten 1 g Jod; hiervon abgemessen
20 cc Lösung enthalten 0,2 g. Jod,
also in Arbeit genommen 0,2 g Jod.

Gesucht J. Atomgew. = Aeq. Gewicht = 127.

Man titriert mit $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gebraucht zur Bindung des Jods = 15,6 cc $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1000 cc $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ binden 12,7 g J.

1 cc	"	"	0,0127 g J.
15,6 cc	"	"	$15,6 \times 0,0127$ g
			= 0,19812 g J.

0,2 g Jod enthalten 0,19812 g J.

200,0 g " " 198,12 g J.

100 g " " 99,06 g J.

= 99,06% J.

b) die Pharm. Comm. des deutschen Apoth.-V. fordert:

„0,127 g Jod mit 0,3 g Jodkalium und 30 cc Wasser gelöst und mit Stärkelösung vermischt, müssen 9,85 bis 10 cc Zehntelnormalthiosulfatlösung zur Entfärbung gebrauchen.“ Ausführung ist der vorigen gleich, nur benutzt man zu einer Analyse nicht 20, sondern 12,7 cc der Lösung, entsprechend 0,127 g J.“

Berechnung.

Jodum.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 1 g Jod.

mit JK und Wasser gelöst und verdünnt, so dass
100 cc Lösung enthalten 1 g Jod; hiervon abgemessen
12,7 cc Lösung enthalten 0,127 g Jod
also in Arbeit genommen 0,127 g Jod

= $\frac{1}{1000}$ g-aeq. v. J.

Gesucht J. Atomgew. = Aeq.-Gew. = 172

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Gebraucht zur Bindung des Jods = 9,85—10 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{1000}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so bindet nach der Prozentwertformel (S. 12.)

1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 100% Jod

9,85—10 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 98,5—100% J.

II. Tinct. Jodi.

a) die Pharm. Germ. III verlangt:

„2 cc Jodtinktur müssen nach Zusatz von 25 cc Wasser, 0,5 g Kaliumjodid (und etwas Stärkelösung) nicht unter 12,1 cc Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung zur Bindung des Jods brauchen.“

Ausführung. Dieselbe ist in der Vorschrift der Pharmacopöe genau enthalten. Man titriert die braune Mischung durch grün, blaugrün, violett, blau bis farblos.

Berechnung.

Tinct. Jodi.

Einfache Bestimmung.

Abgemessen 2 cc Tinct. Jodi.

Gesucht J. At.-Gew. = Aeq.-Gew. = 127.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gebraucht zur Bindung des Jods 12,1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ binden 12,7 g J.

1 cc „ „ 0,0127 g J.

12,1 cc „ „ $12,1 \times 0,0127$ g J.

= 0,15367 g J.

2 cc Tinct. Jodi enthalten 0,15367 g J.

200 cc „ „ „ 15,367 g J.

100 cc „ „ „ 7,684 g J.

100 g (spec. Gewicht 0,896) enthalten $\frac{7,684}{0,896} = 8,57\%$ J.

b) Die Pharm. Comm. des deutschen Apotheker-V. fordert:

„1,27 g (1,4 cc) Jodtinktur müssen nach Zusatz von 25 cc Wasser, 0,3 g Jodkalium und etwas Stärkelösung 8,8—9,1 cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des Jods verbrauchen.“

Ausführung wie vorher, 1,4 cc werden mit der Pipette abgemessen.

Berechnung.

Tinkt. Jodi.

Direkte Prozentbestimmung.

Genau wie Jod (I. b.) nur mit folgendem Schluss:

Vogtherr, Massanalyse.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so bindet nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

$$\begin{aligned} 1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 1\% \text{ Jod} \\ 8,8-9,1 \text{ cc } \text{ " } &= 8,8-9,1\% \text{ Jod.} \end{aligned}$$

II. Chlor.

Die Bestimmung freien Chlors benutzt die Pharm. zur Prüfung des Chlorwassers.

Die Pharm. Germ. III fordert:

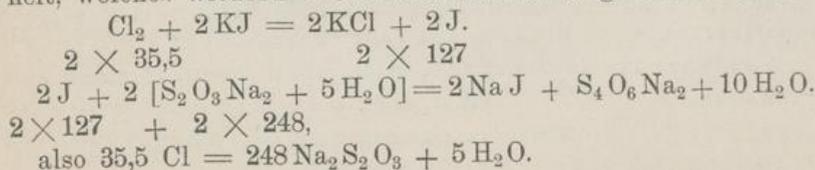
„Werden 25 g Chlorwasser in eine (mit Stärkelösung versetzte) Lösung von 1 g Jodkalium eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 28,2 cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Die Pharm. Comm. des deutsch. Apoth.-V. verlangt:

„Werden 35,5 g (cc) Chlorwasser in eine mit Stärkelösung versetzte Lösung von 1,5 g Jodkalium eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 40 cc Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung. Diese ist in beiden Fällen die gleiche. Das Chlorwasser wird abgewogen oder abgemessen. Zum Abmessen bedient man sich am besten des schmalen, hohen, in 0,2 cc eingeteilten Schüttelcylinders von 30 cc Inhalt, den Mylius zur Prüfung der Präparate vorgeschlagen hat. Dieser Cylinder kann eine ausserordentlich vielseitige Verwendung finden, und sollte in keinem Laboratorium fehlen. — Das abgemessene Chlorwasser bringt man zu 1,5 g Jodkalium, in Wasser gelöst, fügt eine kleine Menge Stärkelösung hinzu und titriert, durch die verschiedenen Farben über blau bis farblos.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Chlor setzt aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod in Freiheit, welches wiederum v. Natriumthiosulfat gebunden wird:



Berechnung.

Aqua chlorata.

a) Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen: 25 g Chlorwasser.

Gesucht Cl. At.-Gew. = Aeq.-Gew. = 35,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.Verbraucht zur Bindung des Jods = 28,2 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ binden 3,55 g Cl.

1 cc " " 0,00355 g Cl.

28,2 cc " " 28,2 · 0,00355 g Cl.

= 0,100110 g Cl.

25 g Chlorwasser enthalten 0,1001 g Cl.

100 g " " 0,400 g Cl.

= 0,4% Cl.

Aqua chlorata.

b) Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen 35,5 g Chlorwasser.

Gesucht Cl. Atomgew. = Aeq.-Gew. = 35,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods gebraucht man

40 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wenn man von der gegebenen Substanz 1g-aeq. des gesuchten Stoffes abwägt, so bindet nach der Prozentwertformel:

$$P = \frac{n}{10a} \quad (\text{s. Seite 12.})$$

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,01 \% \text{ Cl}$$

$$40 \text{ cc } \quad \quad \quad = 0,4\% \text{ Cl.}$$

also enthält das gegebene Chlorwasser = 0,4% Chlor.

III. Chlorkalk.

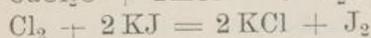
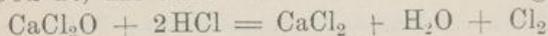
Die Prüfung des Chlorkalks ist eine Bestimmung freien Chlors, welches aus dem vorhandenen Calciumhypochlorit durch Salzsäure entwickelt wird.

Die Pharm. Germ. III verlangt:

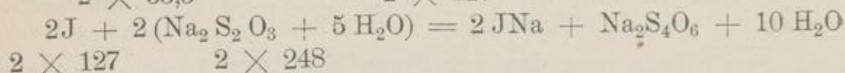
„0,5g Chlorkalk werden mit einer Lösung von 1g Kaliumjodid in 20g Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Die klare rotbraune Lösung soll zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 35,2 cc Zehntelnormal-Natriumthio-sulfatlösung erfordern.“

Ausführung. Man wägt 5 g Chorkalk ab, verreibt ihn fein mit wenig Wasser, so dass ein zarter gleichförmiger Brei entsteht. Diesen verdünnt man allmählich mit mehr Wasser, und spült alles Pulver in eine 100 cc-Flasche, die man schliesslich bis zur Marke mit destilliertem Wasser füllt. Die Flüssigkeit wird vor dem jedesmaligen Gebrauch tüchtig umgeschüttelt und von der trüben Lösung 10 cc mittelst eines Messkolbens abgenommen und in ein geräumiges, ungefähr 200 cc fassendes Becherglas entleert und mit 10 cc Wasser verdünnt. Zu diesem Gemisch setzt man 2 g Jodkalium und genau 20 Tropfen off. Salzsäure und lässt einige Minuten stehen. Dann titriert man mit Zehntelnormal-Natriumthiosulfat bis weingelb, setzt Stärkelösung hinzu und titriert nun über blau bis farblos.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Chorkalk und Salzsäure entwickeln Chlor unter Bildung von Chlorealcium; Chlor scheidet aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod ab, das durch Natriumthiosulfatlösung gemessen wird.



$$2 \times 35,5 \qquad \qquad \qquad 2 \times 127$$



$$2 \times 127 \qquad \qquad \qquad 2 \times 248$$

$$\text{also } 127\text{ J} = 248\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 35,5\text{ Cl.}$$

Berechnung. Calcaria chlorata.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 5 g Chorkalk

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 5 g Chorkalk,

hiervon abgemessen 10 cc „ „ 0,5 g „

also in Arbeit genommen 0,5 g Chorkalk.

Gesucht Cl. Atom-Gew. = Aeq.-Gew. = 35,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gebraucht zur Bindung des Jods = 35,2 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bindet 3,55 g Cl.

1 cc „ „ 0,00355 g Cl.

35,2 cc „ „ $35,2 \times 0,00355\text{ g} =$
0,12496 g Cl.

0,5 g Chorkalk enthalten 0,12496 g Cl.

500 g „ enthalten 124,96 g Cl

100 g „ „ 24,99 g Cl. d. i. = 25 % Cl

b) Die Pharm. Comm. d. d. A. V. fordert:

„3,55 g Chlorkalk werden mit Wasser angerührt und auf 100 cc verdünnt; 10 cc dieser trüben Mischung mit 1 g Jodkalium und darauf mit 10 Tropfen Salzsäure, sowie mit etwas Stärkelösung versetzt, müssen nicht weniger als 20 cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbrauchen.“

Ausführung: 3,55 g Chlorkalk werden auf einem Uhrglas genau abgewogen, im Porzellanmörser möglichst fein zerrieben, mit Wasser geschlämmt, so dass die ganze Verreibung einen 100 cc Kolben bis zur Marke füllt. Vor dem Gebrauch wird tüchtig umgeschüttelt und von der trüben Flüssigkeit rasch 10 cc in einem 10 cc-Kölbchen abgemessen. Man entleert in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt 1 g Jodkalium und 15 Tropfen (nicht 10 Tropfen) Salzsäure hinzu und titriert die Lösung mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zuerst bis hellgelb, dann nach Zusatz von Stärkelösung über blau in farblos.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen wie vorher.
Berechnung. **Calcaria chlorata.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 3,55 g Chlorkalk

in Wasser verrieben und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 3,55 g Chlorkalk,

hiervon abgemessen 10 cc „ enthaltend 0,355 g „
also in Arbeit genommen 0,355 g „

= $\frac{1}{100}$ g-aeq. v. Cl.

Gesucht Cl. Atom.-Gew. = Aeq.-Gew. = 35,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Zur Bindung des Jods gebraucht = 20 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wenn man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes

abwägt, so bindet nach der Prozentwertformel $\left(P = \frac{n}{10a} \text{ s. S. 12.} \right)$

1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 1 % Cl

20 cc „ = 20 % Cl

also enthält der gegebene Chlorkalk = 20 % Cl.

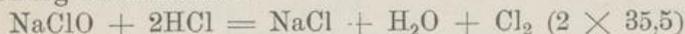
IV. Bleichflüssigkeiten.

Genau wie eine wässrige Anreibung von Chlorkalk verhalten sich die Bleichflüssigkeiten, von denen die 1. deutsche Pharmacopöe den Liq. Natri chlorati aufgenommen hatte. Diese Bleichflüssigkeiten haben je nach ihrer Darstellung eine verschiedene Zusammensetzung und je nach ihrer Verwendung einen verschiedenen Wirkungswert. Die Pharmacopöe forderte früher 0,5 % wirksamen Chlors, während durch Einleitung von Chlor in eine kalte Natriumcarbonatlösung eine Lösung mit 3 und mehr % wirksamen Chlors gewonnen werden kann. Die Bestimmung des Chlors ist beinahe dieselbe, wie im Chlorkalk.

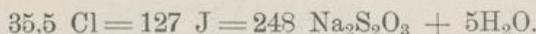
Ausführung. In einen 100 cc-Kolben wägt man 35,5 g der Bleichlösung, verdünnt auf 100 cc und nimmt von dem Gemisch 10 cc zu einer Analyse. Man versetzt die Flüssigkeit mit 1 g Jodkalium und 20 Tropfen Salzsäure und titriert nach Zusatz einer kleinen Menge Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis farblos.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Die Menge des wirksamen Chlors hängt von der Menge des vorhandenen Hypochlorits ab, welches neben Chlormetall den Hauptbestandteil der Bleichflüssigkeiten bildet. Als nebensächliche Bestandteile finden sich je nach der Darstellung Natrium- oder Kaliumhydrat, -carbonat oder -bicarbonat. Die Entwicklung freien Chlors lässt sich deshalb auf folgende einfache Gleichung zurückführen.



35,5 g Chlor setzt 127 g Jod in Freiheit, welches durch 248 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ gebunden wird; daher sind wiederum äquivalent:



Berechnung. Liq. Natri chlorati.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 35,5 g Liq. Natr. chlorati
mit Wasser verdünnt, so dass
100 cc Lösung enthalten 35,5 g Liq. Natri chlorati.
hiervon abgemessen 10 cc Lösung enthalten 3,55 g „
also in Arbeit genommen 3,55 g Liq. Natri chlorati
= $\frac{1}{10}$ g-aeq. v. Cl.

Gesucht Cl At.-Gew. = Aeq.-Gew. = 35,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gebraucht zur Bindung des Jods = 5 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{10}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so bindet nach der Prozentwertformel

$$\left(P = \frac{n}{10a} \text{ s. S. 12.} \right)$$

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,1 \% \text{ Cl}$$

$$5 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,5 \% \text{ Cl,}$$

also enthält der gegebene Liq. Natri chlorati

$$= 0,5 \% \text{ wirksamen Chlors.}$$

V. Ferrichlorid.

Kommt Ferrichlorid mit Jodmetallen zusammen, so zersetzt es diese unter Abscheidung freien Jods und unter Bildung von Ferrochlorid und Chlormetall. Diese Reaktion vollzieht sich schon in der Kälte, vollständiger und schneller aber bei Anwendung höherer Temperatur. Die Pharm. Germ. III benutzt dieselbe zur Bestimmung des Eisengehaltes einiger Eisenpräparate; auch die Pharm. Comm. d. d. Ap. V. hat sie aufgenommen, wenn gleich ihre Bestimmungsmethoden veränderte sind. Die einfachste Verwendung findet der Vorgang zur Prüfung von

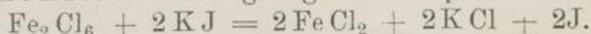
Ammonium chloratum ferratum.

Die Pharm. Germ. III. fordert:

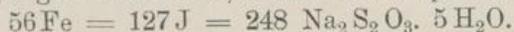
„10 cc einer wässerigen Lösung, welche 5,6 g des Salzes in 100 cc enthält, werden nach Zusatz von 3 cc Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nahezu erkaltet, mit 0,3 g Kaliumjodid versetzt, darauf $\frac{1}{2}$ Stunde in einem mit Glasstopfen versehenen Gefäße bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme bei Seite gestellt; dann müssen nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung 2,5—2,7 cc Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.“

Ausführung. Diese ist in der Vorschrift genau angegeben. Zur Digestion bedient man sich eines mit Glasstöpsel versehenen Pulverglases von etwa 100 cc Rauminhalt, welches man bei gelinder Wärme einfach mit dem Glasstopfen verschlossen, bei höherer Temperatur mit Bindfaden überschnürt, benützt. — Auch sind im Handel besondere Digestionsflaschen zu haben, die für diese Operationen indessen entbehrlich sind. — An Stelle der Jodzinkstärkelösung kann natürlich auch gewöhnliche Stärkelösung Verwendung finden. Die Titration kann sofort im Digestionsgefäß vorgenommen werden.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.



56 Fe setzen 127 Jod in Freiheit, welches durch 248 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5 H_2O gebunden wird; daher sind äquivalent



Berechnung. Ammon. chlorat. ferrat.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 5,6 g Amm. chlor. ferrat.
 in Wasser gelöst und verdünnt, so dass
 100 cc Lösung enthalten 5,6 g Amm. chlor. ferr.
 hiervon abgemessen 10 cc " " 0,56 g "
 also in Arbeit genommen 0,56 g "

$$= \frac{1}{100} \text{ g-aeq. von Fe.}$$

Gesucht Fe. At.-Gew. = Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Gebraucht zur Bindung des Jods = 2,7 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des ge-
 suchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel

$$\left(P = \frac{n}{10a} \right)$$

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1\% \text{ Fe.}$$

$$2,7 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2,7\% \text{ Fe.}$$

also enthielt das gegebene Amm. chlor. ferr.
 = 2,7% Fe.

VI. Liq. Ferri. acetici.

Das basische Ferriacetat, der Bestandteil des officinellen Liq. ferri acetici, geht bei Behandlung mit Salzsäure in Ferrichlorid über und kann als solches zur Bestimmung des Eisens nach der eben besprochenen Methode verwandt werden.

1) Die Pharm. Germ. III stellt die Forderung:

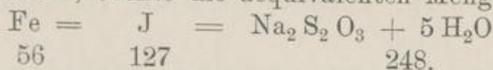
„2 cc werden, mit 1 cc Salzsäure versetzt, mit 20 cc Wasser verdünnt und hierauf, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im verschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen. Diese Mischung soll nach dem Erkalten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 18,5 bis 19,5 cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfat verbrauchen.“

Ausführung. Diese ergibt sich unmittelbar aus der Vorschrift. Als Indikator beim Titrieren dient auch Stärkelösung, welche man hinzusetzt, nachdem man die Flüssigkeit bis weingelb bereits entfärbt hat.

Chemischer Vorgang und aequivalente Mengen.

Ferriacetat und Salzsäure geben Ferrichlorid und Essigsäure.
 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_4 + 6 \text{HCl} = \text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2.$

Die Zersetzung des Eisenchlorids durch Jodkalium ist auf Seite 119 erläutert, ebenso die aequivalenten Mengen:



Berechnung. **Liq. Ferri acetici.**

Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen 2 cc Liq. Ferri acet.

Gesucht Fe. Atom.-Gew. = Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$.

Gebraucht zur Bindung des Jods = 19 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$.

1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ zeigen an 5,6 g Fe.

1 cc " " 0,0056 g Fe

19 cc " " $19 \times 0,0056 \text{ g} = 0,1064 \text{ g Fe}$

2 cc Liq. Ferri acet. enthalten 0,1064 g Fe

200 cc " " 10,64 g Fe

100 cc " " 5,32 g Fe

100 g (sp. Gew. 1,089) = $\frac{5,32}{1,089} = 4,88 \text{ g Fe}$

2) Anmerkung. Wollte man die Analyse in eine direkte Prozentbestimmung verwandeln, so würde man 5,6 g = 5,15 cc zu 100 cc verdünnen und von dieser Lösung 10 cc mit 10 Tropfen Salzsäure und 0,3 g Jodkalium digerieren und später diese Flüssigkeit titrieren.

Jeder gebrauchte cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ zeigt, da wir $\frac{1}{100}$ g-aeq. abgewogen haben, nach der Formel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12) 1 % Fe an; man würde im vorliegenden Falle nahezu 5 cc zur Bindung des ausgeschiedenen Jods gebrauchen.

VII. Ferrum citricum oxydatum.

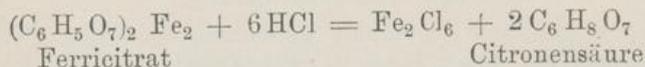
Die Analyse dieses Salzes ist der des Ferriacetats in allen Teilen ähnlich. Die Pharm. Germ. III fordert:

„0,5 g Eisencitrat werden in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser in der Wärme gelöst und 1 g Kaliumjodid zugesetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigender Wärme im geschlossenen

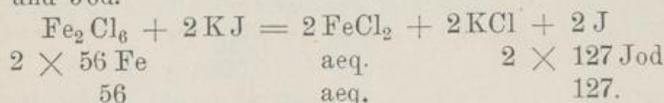
Gefäße eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung. Dieselbe ist in der Vorschrift genau enthalten.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.
 Ferricitrat und Salzsäure geben Ferrichlorid und Citronensäure:



Ferrichlorid und Jodkalium geben Ferrochlorid, Chlorkalium und Jod.



Berechnung:

Ferrum citricum oxydatum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 0,5 g Ferr. citric. oxyd.

Gesucht Fe. Atom.-Gew. = Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃.

Gebraucht zur Bindung des Jods 17,5 cc $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃.

1000 cc $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃ zeigen an 5,6 g Fe

1 cc $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃ „ „ 0,0056 g Fe

17,5 cc $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃ „ „ 17,5 × 0,0056 g =
= 0,09800 g Fe

0,5 g Ferr. citr. oxyd. enthält 0,098 g Fe

500 g „ „ „ enthalten 98 g Fe

100 g „ „ „ enthalten 19,6 g Fe

= 19,6 0/0 Fe.

VIII. Ferrum oxydatum saccharatum.

Dieses Präparat enthält eine chemische Verbindung von Eisen, Natrium und Zucker, das Natriumferrisaccharat, vermischt mit Zucker. Man war früher der Meinung, dass der vorhandene Zucker der Bildung von Eisenchlorid durch Salzsäure, oder der nachfolgenden Abscheidung des Jods aus Jodkalium hinderlich

sei; aus diesem Grunde liess man den Zucker durch Verkohlung zerstören und dann das Eisen in Eisenchlorid überführen.

1. Von diesem Standpunkte aus fordert die Pharm. Germ. II.:

„2 g des Präparats werden unter Luftzutritt bis zur Zerstörung des Zuckers geglüht. Der Rückstand werde zerrieben, wiederholt mit heisser Salzsäure ausgezogen und das Filtrat nach Zusatz einiger Krystalle Kaliumchlorat bis zur völligen Oxydation des Eisens und Beseitigung des Chlors erhitzt. Nach dem Erkalten und Zusatz von 1 g Jodkalium werde die Flüssigkeit in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt. 10,0—10,7 cc der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung müssen alsdann nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.“

2. Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass die Anwesenheit des Zuckers beim Titrieren ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat ist. Von dieser Erfahrung ausgehend, stellt für

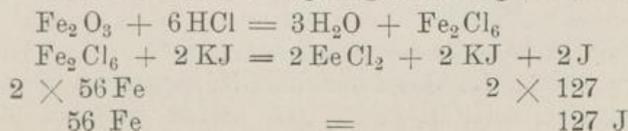
Ferrum oxydatum saccharatum

a) die Pharm. Germ. III. die Forderung:

1 g werde mit 5 cc Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 cc Wasser verdünnt, und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme in geschlossenem Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5,0—5,3 cc der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Ausführung. Diese ist in der Vorschrift genau angegeben; die Digestion findet im Wasserbade statt; als Indikator dient Jodzinkstärkelösung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:



Berechnung: **Ferrum oxydatum saccharatum.**

Einfache Bestimmung:

Abgewogen 1 g Ferr. oxyd sacch.

Gesucht Fe. Atomgew. = Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.Gebraucht zur Bindung des Jods = 5,3 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigen an 5,6 g Fe

1 cc " " " 0,0056 g Fe

5,3 cc " " " $5,3 \times 0,0056$ g Fe

= 0,02968 g Fe

1 g Ferr. oxydat. sacch. enthält 0,02968 g Fe

100 g " " " enthalten 2,968 g Fe

= 2,968 % Fe.

b) Die Pharm. Comm. des deutschen Ap.-Vereins giebt folgende Vorschrift:

0,56 g des Präparats, in einer Stöpselflasche mit 3 cc Salzsäure übergossen, nach vollzogener Lösung mit 20 cc Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,3 g Jodkalium wohlverschlossen eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt, müssen nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung 2,8 bis 3 cc der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods gebranchen.

Ausführung. Hat man 0,56 g des Pulvers genau abgewogen und in das S. 119 besprochene Digestionsglas gebracht, so verfährt man nun ebenso, wie bei Liq. ferri acetici.

Berechnung. **Ferr. oxydatum saccharatum.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen 0,56 g Ferr. oxyd. sacch.

$$= \frac{1}{100} \text{ g-aeq. v. Fe.}$$

Gesucht Fe. Atomgew. = Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.Gebraucht zur Bindung des Jods = 2,8—3 cc. $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab,

so zeigt an nach der Prozentwertformel $\left(P = \frac{n}{10a} \right)$ S. 12

1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 1 % Fe

2,8—3 cc " = 2,8—3 % Fe

also enthält das gegebene Ferr. oxydat. sacch.

= 2,8—3 % Fe.

IX. **Ferr. carbon. saccharatum.**

Die Pharm. Germ. II. vertritt auch hier denselben Standpunkt, wie bei Ferr. oxydat. sacch.; sie nimmt an, dass der

Zucker von wesentlichem Einfluss auf das jodometrische Resultat sei. Die Pharm. Germ. III. und die Forderungen der Pharmacop.-Commission d. deutsch. Ap.-Vereins lassen den Zuckergehalt des Präparats unberücksichtigt.

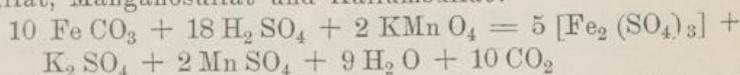
1. Pharm. Germ. III. schreibt vor:

1 g werde in 10 cc. verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Rötung und darauf mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme eine halbe Stunde lang im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann nach dem Erkalten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 17,8 cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

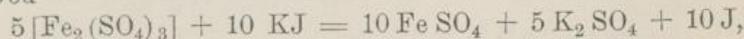
Ausführung. Man löst das Präparat in einem Becherglas in Schwefelsäure und setzt Kaliumpermanganatlösung (1:1000) hinzu bis zur sehr schwachen Rötung; hierzu sind 55—60 cc nötig; dann bringt man die Flüssigkeit in die Stöpselflasche und digeriert mit 1 g KJ. Nach Verlauf von 1/2 Stunde setzt man Stärkelösung hinzu und titriert mit 1/10 Natriumthiosulfat bis farblos.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Ferrocyanat, Schwefelsäure und Kaliumpermanganat geben Ferrisulfat, Mangansulfat und Kaliumsulfat:



Ferrisulfat und Jodkalium geben Ferrosulfat, Kaliumsulfat und freies Jod



also sind:

10 Fe	äq.	10 J
Fe	äq.	J
56	äq.	127

Berechnung: **Ferr. carbonic. saccharatum.**

Einfache Bestimmung:

Abgewogen und in Arbeit genommen 1 g Ferr. carb. sacch.

Gesucht Fe. At.-Gew. = Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit 1/10 Na₂S₂O₃.

Gebraucht zur Bindung des freien Jods = 17 cc.

1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ binden 5,6 g Fe
 1 cc " " 0,0056 g Fe
 17 cc " " $17 \times 0,0056 =$
 $= 0,0952$ g Fe

1 g Ferr. carbon. sacch. enthält 0,0952 g Fe
 100 g " " 9,52 g Fe
 $= 9,52\%$ Fe.

2. Die Pharm. Comm. des d. Ap.-V. stellt an das Präparat folgende Forderung:

„0,56 g des Präparats werden in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche in 5 cc. verdünnter Schwefelsäure in der Wärme klar gelöst, nach völligem Erkalten mit volumetrischer Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Rötung und dann nach eingetretener Entfärbung mit 1 g Jodkalium versetzt. Die Mischung wird eine Stunde in gelinder Wärme hingestellt. Es müssen nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung 9,5–10 cc des Zehntelnormal-Natriumthiosulfat zur Bindung des freien Jods verbraucht werden“.

Ausführung ist in dem Vorstehenden genau enthalten.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen siehe sub. 1.

Berechnung.

Ferr. carbon. sacch.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen = 0,56 g Ferr. carb. sacch.

$$= \frac{1}{100} \text{ g-äq. v. Fe.}$$

Gesucht Fe. Atomgew. = Aeq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Zur Bindung des freien Jods gebraucht = 9,5–10 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wenn man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-äq. des gesuchten Stoffes abwägt, so zeigt an nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1\% \text{ Fe}$$

$$9,5-10 \text{ cc Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9,5-10\% \text{ Fe.}$$

Demnach enthielt das gegebene Ferrocacbonat
 $= 9,5-10\%$ Eisen.

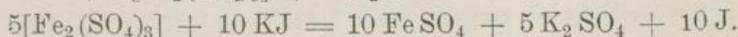
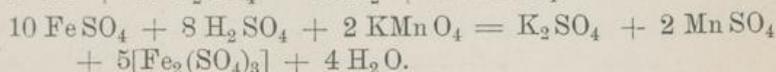
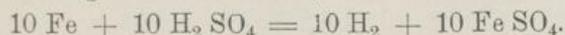
X. Metallisches Eisen.

Dasselbe Prinzip, welches uns die Untersuchung des Ferr. carb. sacch. ermöglichte, benutzen die Pharm. Germ. III und die Pharm. Comm. d. deutsch. Ap.-V. zur Bestimmung metallischen Eisens.

1) Die Pharm. Germ. III giebt hierzu folgende Vorschrift:
 „1g gepulvertes Eisen werde in etwa 25 cc verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100 cc verdünnt. 10 cc dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganat bis zur schwachen bleibenden Rötung versetzt, nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, mit 2g 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 cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung. Auch hier ist die Ausführung bis in die Einzelheiten vorgeschrieben. Zu 10 cc Eisenlösung, welche 0,1 g Eisen enthalten, wird man 55–60 cc offizineller Kaliumpermanganatlösung verbrauchen. Das Digerieren geschieht im 40° warmen Wasserbade.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:
 Eisen und Schwefelsäure geben Ferrosulfat und Wasserstoff; Ferrosulfat bildet mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat Mangansulfat, Kaliumsulfat und Ferrisulfat; Ferrisulfat und Jodkalium geben Ferrosulfat, Kaliumsulfat und freies Jod.



10 Fe	äq.	10 J.
Fe	äq.	J.
56	äq.	127.

Berechnung.

Ferrum pulveratum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 1 g Ferr. pulv.

in H_2SO_4 gelöst und mit Wasser verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 1 g Ferr. pulv., davon in Arbeit

genom. 10 cc „ „ 0,1 g Ferr. pulv.

Gesucht Fe Atomgew. = Äq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Gebraucht zur Bindung des Jods = 17,5 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigen an 5,6 g Fe

1 cc " " " 0,0056 g Fe

17,5 cc " " " $17,5 \times 0,0056$ g Fe

= 0,098 g Fe

0,1 g Ferr. pulv. enthält 0,098 g Fe

100 g " " enthalten 98,00 g Fe = 98% Fe.

2) Die Pharm. Comm. d. d. Ap.-Ver. fordert:

„Werden 0,56 g des Eisenpulvers in 15 cc verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 100 cc verdünnt, so müssen 10 cc dieser Flüssigkeit, mit Kaliumpermanganat bis zur vorübergehend bleibenden Rötung versetzt, und nach eingetretener Entfärbung mit 1 g Jodkalium in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt, nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung mindestens 9,8 cc Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods gebrauchen.“

Ausführung. Dieselbe ist in der Vorschrift deutlich angegeben.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen: Siehe unter X 1.

Berechnung.

Ferr. pulveratum.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 0,56 g Ferr. pulv.

in H_2SO_4 gelöst und mit Wasser verdünnt, so dass

100 cc der Lösung enthalten 0,56 g Ferr. pulv, hiervon

abgemessen 10 cc " " " 0,056 g Ferr. pulv.

also in Arbeit genommen = 0,056 g Ferr. pulv.

= $\frac{1}{1000}$ g-äq. v. Fe.

Gesucht Fe Atomgew. = Äq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Gebraucht zur Bindung des Jods = 9,8 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{1000}$ g-äq. des gesuchten Stoffes

ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. Seite 12)

1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 10% Fe

9,8 cc " = 98% Fe.

Demnach enthält das gegebene Eisenpulver = 98% Fe.

XI. Ferrum reductum.

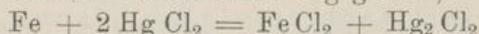
Auch hier wird im Wesentlichen die vorhin besprochene Methode befolgt. Die Vorschrift der Pharm. Germ. III lautet folgendermassen:

J. Jannak.

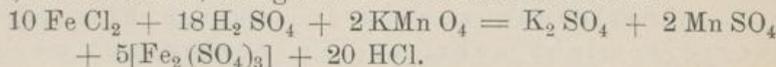
1g werde mit 50cc Quecksilberchloridlösung während einer Stunde im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100cc aufgefüllt und filtriert. 10cc des Filtrats werden zunächst mit 10cc verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung versetzt, und nach eingetretener Entfärbung, welche auch durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, 1g Kaliumjodid zugegeben. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäße eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Entfärbung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16cc der Zehntelnormal-Natriumthiosulfat-Lösung verbraucht werden.

Die Ausführung ist wiederum genau vorgeschrieben. Zur Oxydation von 10cc der Lösung sind ungefähr 50cc der officinellen Kaliumpermanganatlösung nötig; die Digestion findet im 40° warmen Wasserbade statt.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen: Eisen wird durch Quecksilberchlorid in Ferrochlorid verwandelt; die Oxyde des Eisens werden nicht angegriffen;



Ferrochlorid, Schwefelsäure und Kaliumpermanganat geben Ferrisulfat, Kaliumsulfat, Mangansulfat und freie Salzsäure.



Die Abscheidung des Jods durch Ferrisulfat ist aus X. ersichtlich, ebenso dass 56 Fe äq. 127 J.

Berechnung.

Ferrum reductum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 1g Ferr. reductum

mit Hg Cl₂ zersetzt und mit Wasser verdünnt, so dass

100cc Lösung enthalten 1g Ferr. reductum; hiervon in

Arb. gen. 10cc " " 0,1g Ferr. reductum.

Gesucht Fe. Atomgew. = Äq.-Gew. = 56.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 Gebraucht zur Entfärbung von ausgeschiedenem Jod
 = 16 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 1000 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigen an 5,6 g Fe
 1 cc " " " 0,0056 g Fe
 16 cc " " " $16 \times 0,0056$ g Fe
 = 0,0896 g
 0,1 g Ferr. reductum enthält 0,0896 g Fe
 100 g " " enthalten 89,6 g Fe = 89,6 % Fe.

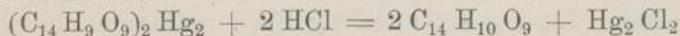
XII. Mercurotannat.

Das Mercurotannat (Hydrargyrum tannicum) ist neuerdings als äusserliches und innerliches Arzneimittel aufgenommen worden. Da es mit sehr verschiedenem Quecksilbergehalt, je nach der Darstellung, erhalten werden kann, so ist eine Bestimmung dieses Gehaltes wünschenswert. Die Pharm. Comm. d. d. Ap.-V. fordert folgendes:

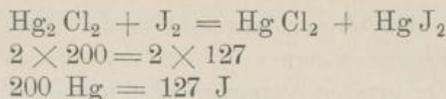
„Lässt man 0,5 der Verbindung mit 1g Salzsäure und 5g Weingeist unter öfterem Umschütteln einige Zeit in Berührung, wäscht das entstandene Quecksilberchlorür durch zweimaliges Aufgiessen von je 200g Wasser und Absetzenlassen aus, setzt nun 15cc Zehntelnormaljodlösung zu und titriert nach erfolgter Lösung (und nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung) das noch vorhandene freie Jod mit Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung zurück, so dürfen hierzu von letzterer nicht mehr, als 5cc verbraucht werden, was einem Minimalgehalt von 40 Proz. Quecksilber entspricht.“

Die Ausführung ist auch hier bis ins Einzelne genau angegeben.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen: Mercurotannat und Salzsäure geben Tannin (Galläpfelgerbsäure) und Mercurchlorid:



Mercurchlorid und Jod giebt Mercurichlorid und Mercurijodid; Mercurijodid ist in der Mercurichloridlösung löslich.



Man setzt einen Ueberschuss an Jodlösung hinzu und misst den Rest von ungebundenem Jod durch $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$. Wir haben deshalb eine Restanalyse vor uns, und zwar eine Restanalyse mit direkter Prozentbestimmung (Muster IV), sofern 0,5 g als 0,0025 g-äq. von Hg betrachtet werden kann.

Nach der S. 12 erläuterten Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ entspricht jeder cc der $\frac{1}{10}$ Normallösung $= \frac{0,1}{0,025} = 4,0 \%$ anzeigt.

Berechnung.

Hydrarg. tannicum.

Abgewogen und in Arbeit genommen = 0,5 g Hydr. tann.
= 0,0025 g-äq. v. Hg.

Gesucht Hg Atomgew. = Äq.-Gew. = 200

Bis zum deutlichen Ueberschuss zugesetzt = 15 cc $\frac{1}{10}$ J

Der Ueberschuss wurde gemessen durch $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$

Verbraucht zur Entfernung überschüssiger $\frac{1}{10}$ J =
5 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$

Überschüssig zugesetzte $\frac{1}{10}$ Jodlösung = 15 cc

Durch $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ entfernt = 5 cc

also durch $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ gebunden = 10 cc

Wägt man von der gegebenen Substanz 0,0025 g-äq. des gesuchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentformel $P = \frac{n}{10a}$

(s. S. 12).

1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ = 40,0 Hg

10 cc " = 400 Hg.

Mithin enthält das gegebene Hydr. tannic.

= 400 Hg

e) Jodometrische Destillationsanalysen.

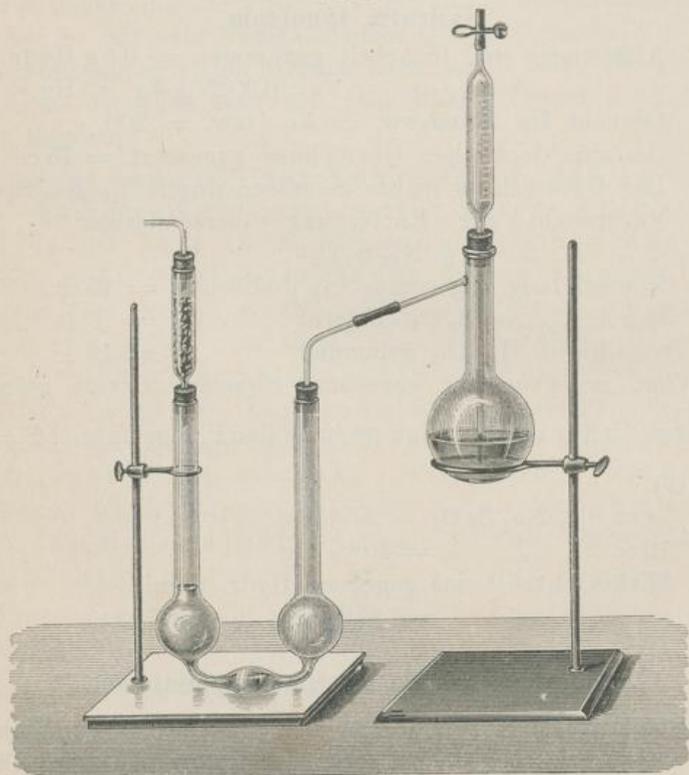
Unter diesem Namen lassen sich eine Reihe von Bestimmungen vereinigen, bei denen Jod oder Chlor frei wird. Beide Halogene werden in eine vorgelegte Lösung von etwa 2 g Jodkalium geleitet, in der sich Jod auflöst, Chlor dagegen Jod abscheidet, welches in Lösung geht. Die hierdurch analysierten

Körper werden also durch das von ihnen direkt oder indirekt frei gemachte Jod gemessen.

Die hierzu benutzten Apparate sind verschieden konstruiert:

Die in einem kleinen Kolben entwickelten Chlor- oder Joddämpfe leitet man durch eine mit Kugel versehene Röhre in die vorgelegte Jodkaliumlösung. Dieselbe befindet sich nach *Bunsen* in einer mit dem Bauche nach oben gekehrten Retorte, deren Hals nach Vorschlägen v. *Fresenius* ebenfalls wieder zweimal kugelförmig erweitert ist. *Mohr* bringt die Jodkaliumlösung in einen schmalen hohen Cylinder, der durch Wasser abgekühlt wird; an dessen Stelle kann endlich vorteilhaft eine mit 3 kugeligen Erweiterungen versehene Uförmige Röhre, die ebenfalls

Fig. 18.



gekühlt wird, treten (Fig. 18). Man erhitzt, bis sich grüne Chlor- oder violette Joddämpfe nicht mehr entwickeln, und löst

schliesslich, ohne die Flamme von dem Kolben zu nehmen, den Kolben von dem Gasleitungsrohr. Nur auf diese Weise ist ein Zurücksteigen der Flüssigkeit und somit ein Verlust zu vermeiden. Bei dem Apparat Fig. 18 entfernt man die Flamme und saugt, ohne die Kautschuckverbindung zu lösen, längere Zeit Luft durch den Apparat, nachdem man den Quetschhahn über dem Entwicklungsgefäss geöffnet hat. Die jodhaltige Jodkaliumlösung bringt man dann in ein Becherglas, spült Gasleitungsrohr und Vorlage mit Wasser gut aus, und titriert unter Beihilfe von Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Die auf diese Weise zu bestimmenden Stoffe sind u. A. Manganhyperoxyd MnO_2 , Kaliumchlorat KClO_3 , Kaliumjodat KJO_3 , Kaliumchromat und -dichromat K_2CrO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. — Die Behandlung aller dieser Stoffe ist die gleiche, eben geschilderte.

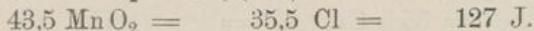
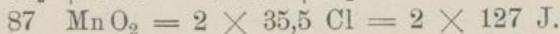
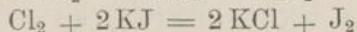
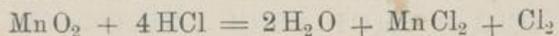
Wir wählen als Beispiel

XIII. Manganhyperoxyd.

Ausführung. Man wägt 0,435 g Braunstein ab, nachdem man eine grössere Menge in ein grobes und eine kleine Portion davon in ein sehr feines Pulver verwandelt hat. Das Pulver wird in dem kleinen Entwicklungskolben, in den es ohne jeden Verlust gebracht werden muss, mit etwa 5 cc off. Salzsäure und etwas Wasser erhitzt, bis kein grünes Gas sich mehr entwickelt, und die Flüssigkeit im Kölbchen hellgelb erscheint. Die braune jodhaltige Lösung der Vorlage wird nun in ein Becherglas gegeben, der Kolben und das Gasleitungsrohr mit Wasser nachgespült und endlich das freie Jod durch $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in früher angegebener Weise (S. 111) titriert.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Manganhyperoxyd MnO_2 giebt mit Salzsäure Chlor, welches aus Jodkalium freies Jod abscheidet.



Berechnung.

Kaliumchlorat.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 1 g chlorathaltigen Salzgemisches,
in Wasser gelöst und verdünnt, so dass
100 cc Lösung enthalten 1 g Salzgemisch;
hiervon gen. 20,4 cc Lösung, enthaltend 0,204 g Salzgem.
= $\frac{1}{100}$ g-aeq. von KClO_3

Gesucht KClO_3 Mol.-Gew. = 122,5 g-Aeq.-Gew. 20,4.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Gebraucht zur Bindung des Jods = 25 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel:

$$P = \frac{n}{10a} \text{ (s. S. 12.)}$$

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 10\% \text{ KClO}_3$$

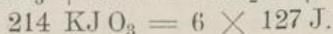
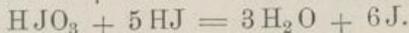
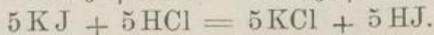
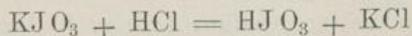
$$25 \text{ cc } \quad \quad \quad = 25\% \quad \quad \quad "$$

also enthielt das gegebene Salzgemisch = 25% KClO_3 .

XV. Kaliumjodat.

Das Kaliumjodat (jodsaures Kalium) kann als Verunreinigung des Jodkaliums vorkommen und es kann der Wunsch entstehen, seine Menge zu bestimmen. Mit dem, das Kaliumjodat enthaltenden Salzgemisch verfährt man genau, wie bei Kaliumchlorat S. 134 angegeben ist. Da das Aeq.-Gew. des Kaliumjodats 35,67 ist, so löst man 3,567 g auf 100 cc, und benutzt von dieser Lösung 10 cc enthaltend 0,3567 g Salz = $\frac{1}{100}$ g-aeq. v. KJO_3 .

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:
Jodsaures Kalium und Salzsäure geben Chlorkalium und Jodsäure; Jodkalium und Salzsäure geben Chlorkalium und Jodwasserstoff; Jodsäure und Jodwasserstoff geben Wasser und Jod:



Berechnung.

Kaliumjodat.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 3,567 g des gegebenen Salzgemisches,
in Wasser gelöst und verdünnt, so dass
100 cc Lösung enthalten 3,567 g Salzgemisch;
hiervon gen. 10 cc Lösung, enthaltend 0,3567 g Salzgem.
= $\frac{1}{100}$ g-aeq. v. KJ O_3

Gesucht KJ O_3 . Mol.-Gew. = 214. Aeq.-Gew. = 35,67.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gebraucht zur Entfernung des Jods = 20 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel:

$$\left(P = \frac{n}{10a} \text{ Seite 12.} \right)$$

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1\% \text{ KJ O}_3$$

$$20 \text{ cc } \quad \quad \quad = 20\% \quad \quad \quad "$$

also enthielt das gegebene Salzgemisch = 20% KJ O_3 .

XVI. Kaliumbromat.

Das Kaliumbromat (bromsaure Kalium) kann das Bromkalium verunreinigen und wird genau so bestimmt, wie Kaliumjodat. Die Untersuchung unterscheidet sich nur durch folgende Daten von der vorigen

Aequivalente Mengen: 27,83 $\text{K Br O}_3 = 127 \text{ J}$.

Abgewogene Menge 2,783 g Salzgemisch gelöst auf 100 cc.

Hiervon in Arbeit genommen

10 cc = 0,2783 g Salzgemisch.

Je 1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigt dann an 1% K Br O_3 .

XVII. Kaliumchromat und Kaliumdichromat.

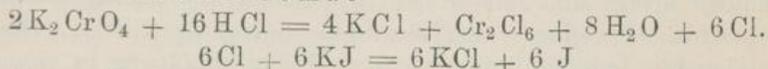
Die Salze der Chromsäure geben mit Salzsäure Chlor, welches aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod frei macht. Letzteres kann durch $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gemessen werden.

Die Bestimmung kann durch Destillation geschehen, ist aber bequemer und schneller ausführbar durch Digestion im Glasstöpselgefäß, wobei die Reaktion sich in kürzester Zeit vollzieht. Es entsteht hierbei neben braunem Jod grünes Chromichlorid, welches die Endreaktion indessen nicht im geringsten stört. — Man verdünnt in einem möglichst weiten Becherglase die

braune Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zunächst, bis die Farbe der Lösung grün geworden ist. Jetzt setzt man Stärkelösung zu, wodurch die Farbe blaugrün wird. Jeder Tropfen der Thiosulfatlösung ist nun durch eine helle Stelle zu erkennen, bis plötzlich die blaugüne Nüance verschwindet und einer blassgrünen Platz macht. Ein einfallender Tropfen der Normallösung ruft jetzt keine Veränderung mehr hervor.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

a) für Kaliumchromat

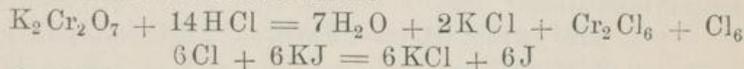


$$2 \times 194 \text{ K}_2\text{CrO}_4 = 6 \times 127 \text{ J.}$$

$$64,67 \text{ „} = 127 \text{ J.}$$

Man wird hierbei 6,467 g auf 100 cc lösen und zu jedem Versuche 10 cc Lösung 0,6467 g Salzmasse verwenden.

b) für Kaliumdichromat



$$294 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 6 \times 127 \text{ J.}$$

$$49 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 127 \text{ J.}$$

In diesem Falle sind also 4,9 g der Salzmasse auf 100 cc zu lösen, und von dieser Lösung 10 cc = 0,49 g Salzmasse zu jedem Versuche zu benutzen.

Berechnung.

Kaliumdichromat.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 4,9 des Salzgemisches,

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 4,9 g Salzgemisch,

davon gen. 10 cc Lösung, enthaltend 0,49 g Salzgemisch.

$$= \frac{1}{100} \text{ g-aeq. v. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7.$$

Gesucht $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Mol.-Gew. = 294. Aeq.-Gew. = 49.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Gebraucht zur Bindung des freien Jods = 54 cc $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{100}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1\% \text{ v. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$54 \text{ cc „} = 54\% \text{ „}$$

also enthielt das gegebene Salzgemisch = 54% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

IV. Fällungs-Analysen.

Als Fällungsanalysen bezeichnet man solche, bei denen auf Zusatz der Normallösung zur untersuchenden Substanz ein Niederschlag entsteht. Das Ende der Operation fällt bald mit dem Aufhören der Fällung, bald mit dem ersten Auftreten eines Niederschlages zusammen. Methoden, die mit der Bildung eines Niederschlages verbunden sind, dienen zur Bestimmung vieler Stoffe; aber wenige nur sind es, die wir in den Kreis unserer Betrachtung ziehen werden, da nur fünf von der Pharmacopöa Germanica III aufgenommen worden sind. Einige andere, die wir noch anfügen wollen, können dem jungen Gehülfen nützen, wenn er sie vorkommenden Falls ausführen kann.

Bestimmungen mit Silbernitrat.

Silbernitrat fällt eine grosse Anzahl von Körpern, meist in neutraler Lösung. Die Niederschläge ballen sich gewöhnlich stark zusammen, so dass man durch heftiges Schütteln eine beinahe klare Flüssigkeit über dem Niederschlage erzeugen kann; in dieser erkennt man leicht die Entstehung einer neuen Trübung, wenn man abermals eine kleine Menge Silberlösung hinzusetzt. Noch leichter gelangt man zur Endreaktion durch Anwendung eines Indikators.

Die hierzu verwandten Normallösungen sind

- a) *Zehntelnormal-Silbernitratlösung*, Liquor Argenti nitrici volumetricus und
- b) *Zehntelnormal-Chlornatriumlösung*, Liquor Natrii chlorati volumetricus;

und als Indikator benützt man eine 10⁰/₁₀ige Kaliumchromat-lösung.

Darstellung der Normallösungen.

a) *Zehntelnormal-Silbernitratlösung.*

Liquor argenti nitrici volumetricus. $\frac{1}{10}$ g-aeq. = 17,0 g geschmolzenes reines Silbernitrat (Argent. nitricum fusum) werden mit möglichster Genauigkeit abgewogen. Man wendet etwa 16 g in Stangen und das zu 17 g fehlende in feinem Pulver an. Das Salz kommt ohne den geringsten Ver-

lust in einen Literkolben, und wird in etwa 200 cc Wasser gelöst. Endlich wird bis zur Marke aufgefüllt, nachdem die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat. Bei gewissenhafter Ausführung dieser Vorschrift bedarf die Lösung einer Urprüfung nicht.

b) Zentelnormal-Chlornatriumlösung.

Liq. Natrii chlorati volumetricus.

Anstatt $\frac{1}{10}$ g - aeq. = 5,85 g Chlornatrium wägt man 6 g ab, und löst es zu einem Liter auf. Das Chlornatrium muss rein, besonders säurefrei sein und kann vorher einige Zeit über Schwefelsäure oder im Dampftrockenapparat bei 100—110° getrocknet werden. Die Lösung wird dann, nach den bei Acid. hydrochloricum volumetricum angegebenen Regeln, soweit verdünnt, dass 10 cc dieser Lösung von genau 10 cc der volumetrischen Silberlösung vollständig ausgefällt werden. Um dies zu erkennen verfährt man in folgender Weise, die zugleich für die meisten hier besprochenen Silbernitrat-Analysen massgebend ist:

20 cc der eben bereiteten Chlornatriumlösung giebt man in eine Glasstöpselflasche von etwa 100 cc Inhalt, setzt einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und titriert unter beständigem starken Umschütteln mit der Zehntelnormal-Silbernitratlösung, welche sich in einer Glashahnbürette befindet, bis die citronengelbe Flüssigkeit eine bleibend orangegelbe Farbe angenommen hat. — Jeder einfallende Tropfen der Silberlösung erzeugt eine dunkelrote Fällung von Silberchromat (chromsaurem Silber), welche sich mit Chlornatrium, so lange solches noch vorhanden, umsetzt zu weissem unlöslichen Chlorsilber und gelbem löslichen Natriumchromat. Ist auf diese Weise alles Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen, so bleibt beim nächsten Tropfen Silbernitratlösung die rote Farbe des chromsauren Silbers bestehen und färbt die gelbe Flüssigkeit orangegelb. — Da die Chlornatriumlösung stärker ist, als sie sein soll, so wird man mehr, als 20 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ zur Beendigung der Fällung gebrauchen, sagen wir 20,5 cc. Demnach sind je 20 cc der Chlornatriumlösung um 0,5 cc zu verdünnen. Das Weitere ergibt sich aus der bei Acidum hydrochloricum volumetricum angeführten Rechnung.

c) die Kaliumchromatlösung, die hier als Indikator dient, stellt man durch Auflösen von 1 Teil reinen gelben chromsauren Kaliums in 9 Teilen Wasser dar. Hat man gelbes chrom-

saures Kalium nicht zur Hand, so erhält man eine Lösung von gleicher Beschaffenheit durch Auflösen von 1,5 g reinen roten Kaliumdichromats in einem Gemisch von 10 cc Wasser und 10 cc Normalkalilauge.

I. Chlormetalle.

Chlormetalle in wässriger Lösung geben mit Silbernitratlösung einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber. In dem Masse, als der Chloridgehalt der Flüssigkeit abnimmt, kann durch heftiges Schütteln im Stöpselglas die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar erhalten werden, so dass man mit Leichtigkeit erkennen kann, ob ein einfallender Tropfen Silberlösung noch einen Niederschlag hervorbringt oder nicht. Hierbei kann die Lösung neutral oder schwach sauer sein, darf aber natürlich keine Salzsäure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure enthalten.

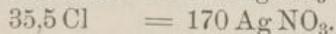
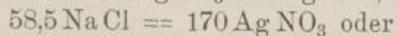
Benutzt man Kaliumchromat als Indikator, so muss die Lösung neutral sein; sie darf höchstens schwach alkalisch sein.

Ausführung. Man hat zunächst zu überlegen, ob der Gehalt der vorliegenden Substanz an Chlormetall 30 % übersteigen werde oder nicht; sodann, ob das Chlorid als solches bestimmt werden soll, oder nur das in den Chloriden enthaltene Chlor. — Bei hohem Chlor- bzw. Chloridgehalt wägt man $\frac{1}{100}$ g-aeq., bei niederem Gehalt aber $\frac{1}{10}$ g-aeq. des Chlors bez. des Chlorids ab, löst dasselbe zu 100 cc auf und benützt zu jeder Bestimmung 10 cc dieser Lösung, welche im ersten Falle also $\frac{1}{1000}$ g = aeq., im letzteren $\frac{1}{100}$ g = aeq. enthalten. Hierzu setzt man einige Tropfen Kaliumchromat und titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃, bis die citronengelbe Farbe in orangegelb umschlägt.

a) Chlornatrium.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Nehmen wir in der Lösung Chlornatrium an, so gestaltet sich die Umsetzung, wie folgt:



Berechnung: **Chlornatrium.**

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 0,585 g des Salzgemisches

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 0,585 g d. Salzg.

hierv. genommen 10 cc „ „ enthaltend 0,0585 g „
 = $\frac{1}{1000}$ g-aeq. v. NaCl.

Gesucht: NaCl Mol.-Gew. = Aeq.-Gew. = 58,8.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃.Gebraucht zur Fällung des NaCl = 9,5 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{1000}$ g aeq. des
 gesuchten Stoffes ab, so fällt nach der Prozentwertformel

1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ = 10 % NaCl,

9,5 cc „ = 95 % NaCl,

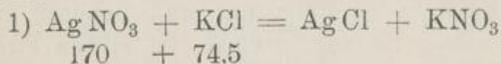
mithin enthielt das gegebene Salzgemisch = 95 % NaCl.

b) Chloride in Wasser

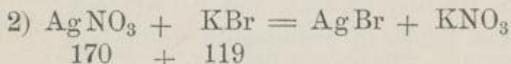
siehe S. 180.

II. Chloride neben Bromiden.

Ebenso wie Chloride, werden auch Bromide durch Silbernitrat gefällt; die nachfolgenden Gleichungen ergeben das Uebereinstimmende des Vorgangs, aber auch den Unterschied beider Prozesse, der darin besteht, dass dieselbe Menge Silbernitrat eine kleinere Menge Chlormetall und eine grössere Menge Brommetall fällt, z. B.



oder 17,0 + 7,45



oder 17,0 + 11,9.

Nun sind aber 17,0 g AgNO₃ = 1000 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung und man kann daher das Resultat auch so fassen:

1000 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ fällen 7,45 g KCl und

„ „ „ 11,9 g KBr.

Will man aus Gemischen beider die Componenten bestimmen, so muss die gegebene Substanz durch Trocknen oder andere geeignete Behandlung von allen fremden Bestandteilen (Wasser, Salzen etc.) vollständig befreit werden.

Ist nun das zu untersuchende Salz soweit gereinigt, dass es nur noch Chlorid und Bromid enthält, so löst man entweder eine beliebige Menge oder einen bestimmten Teil des Gramm-äquivalents eines der beiden Stoffe in Wasser und titriert mit Zehntelnormal-Silbernitratlösung, unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator, wie bei den Chloriden beschrieben worden ist. (s. S. 141). Aus dem bis zur bleibenden Rötung verbrauchten Volumen der Silberlösung berechnet man die Menge eines der beiden Stoffe, wie unten die Rechnung ergeben wird, gerade so, als ob es sich nur um eine einfache Bestimmung dieses Stoffes handelte. Welchen von beiden Componenten man zur ersten Berechnung wählt, ist vollständig gleichgültig, wenn man beliebige Gewichtmengen abgewogen hat. Benutzt man zur Bestimmung aber Gramm-äquivalente des einen Stoffes, dann muss man die Prozente desjenigen zuerst berechnen, dessen Gramm-äquivalent man abgewogen hat. Nun bemerkt man folgendes:

1. Hat man zum Ausgang das Chlorid gewählt, dessen Äquivalentgewicht das kleinere ist, so erreicht der scheinbare Prozentgehalt an Chlorid 100% nicht.
2. Ist man dagegen vom Bromid ausgegangen, dessen Äquivalentgewicht das grössere ist, so wird der scheinbare Prozentgehalt von 100% Bromid überschritten.
3. Es findet also bei Gemischen stets eine Differenz zwischen 100 und dem gefundenen Prozentsatz statt, welche man bestimmt.
4. Da auch die Äquivalentgewichte von einander verschieden sind, so stellt man auch deren Differenz fest. Aus den beiden Differenzen lässt sich nun die Menge des zweiten Stoffes berechnen.

Der Prozentsatz des gesuchten Stoffes ergibt sich aus folgender Proportion. Es verhält sich:

Differenz der Aeq.-Gew.: Aeq.-Gew. des gesuchten Stoffes
 = Prozentdifferenz von 100% : dem gesuchten Prozentsatz.

Benutzen wir zur Klarstellung ein Beispiel der Pharmakopöe:

0,3 g getrocknetes Bromkalium sollen zur bleibenden Rötung höchstens 25,4 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung brauchen.

Diese Menge $\frac{1}{10}$ AgNO₃ zeigt, auf KBr berechnet (s. u.), 100,75% KBr an. Nun würde es falsch sein, wollte man den Ueberschuss von 0,75% KBr auf KCl umrechnen und diesen

Wert zu 100% KBr zurechnen. Das gäbe ein Salz, das mehr als 100% Substanz enthielte, und das hat keinen Sinn. Ueberlegt man aber, dass das Aeq.-Gew. des KBr = 119 um 44,5 grösser ist, als das Aeq.-Gewicht des KCl = 74,5, so ist leicht erkennbar, dass der scheinbare Ueberschuss von 0,75% KBr auf Rechnung des um 44,5 höheren Aeq.-Gew. des KBr zu setzen ist. In der That wächst denn auch bei zunehmendem Gehalt an KCl dieser scheinbare Ueberschuss an KBr in dem Masse, dass er sich für je 74,5 Gew.-T. KCl um 44,5 Gew.-T. vermehrt.

Eine scheinbare Zunahme von 44,5 Gewichtsprozenten KBr weist also auf das Vorhandensein von 74,5 Gewichtsprozenten KCl hin, also erkennt man aus einer scheinbaren Zunahme von 0,75 Gewichtsprozenten KBr den thatsächlichen Gehalt von KCl aus der Proportion:

$$44,5 : 74,5 = 0,75 : x$$

Differenz des Aequiv.-Gew. von KCl u. KBr	Aequiv.- Gew. d. KCl	scheinbarer Ueberschuss	Vorhandenes KCl.
---	----------------------------	----------------------------	---------------------

100 Teile Salz mögen enthalten a Gewt. KBr und x Gewt. KCl, dann ist

$$1) a + x = 100.$$

Zur Fällung dieser Gewichtsmengen seien n cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ nötig gewesen, also

$$2) a + x = n \cdot \frac{1}{10} \text{ AgNO}_3.$$

Berechnet man die n cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ auf reines Bromkalium, so entsprechen (nach der Pharmacopoe)

$$10 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ AgNO}_3 = 100,75\% \text{ KBr} = a + x + 0,75 \text{ KBr, also}$$

3) $a + x + 0,75 \text{ KBr} = n \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ AgNO}_3$;
dann folgt ferner aus 2) und 3)

$$4) x + 0,75 \text{ KBr} = x \text{ KCl.}$$

Diese beiden Gewichtsmengen von KBr und KCl sind also äquivalent und verhalten sich zu einander, wie die Äquivalente von KBr und KCl, also

$$119 : 74,5 = x + 0,75 : x; \text{ daraus folgt}$$

$$119 x = 74,5 x + 74,5 \cdot 0,75 \text{ oder}$$

$$44,5 x = 74,5 \cdot 0,75 \text{ und daraus die Proportion:}$$

$$44,5 : 74,5 = 0,75 : x.$$

Differenz der Aeq.-Gew.: Aeq.-Gew. des gesuchten Stoffes =
Proz. Differenz von 100%: x % des ges. Stoffes.

Hieraus berechnet sich

$$x = 1,26\% \text{ als Gehalt an KCl}$$

$$a = 100 - 1,26 = 98,74\% \text{ als Gehalt an KBr.}$$

Genau dasselbe Resultat erhält man, wenn man von dem KCl ausgeht und die ganze Salzmenge als reines KCl berechnet und das KBr sucht. Hier mögen einige Daten folgen:

Hielte man die 0,3 g für KCl, so fällen

$$25,4 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ AgNO}_3 = 63,08\% \text{ KCl.}$$

$$\text{Die Differenz von } 100\% = 36,92\%$$

$$\text{Die Differenz der Aeq.-Gew. von KCl u. KBr} = 44,5.$$

Das gesuchte KBr ergibt sich aus der Proportion:

$$44,5 : 119 = 36,92 : x; x = 98,73\% \text{ KBr.}$$

Beide Resultate differieren nur um 0,01%. Benutzt man in all diesen Fällen Zehntel oder Hundertstel von Grammäquivalenten der gegebenen Substanz, so erhalten wir bei Wahl des Stoffes mit höherem Aequivalentgewicht sofort die Ueberschüsse über 100% und haben nur noch die letzte Proportion und somit nur eine einzige Rechnung nötig.

Die Pharm. Germ. III benutzt diese Bestimmungsmethode zur Prüfung der Bromide des Kaliums, Natriums und Ammoniums auf den Gehalt an Chloriden.

a) Bromkalium und Chlorkalium.

1) Die Pharm. Germ. III fordert:

„10 cc einer wässrigen Lösung, welche 3 g des scharfgetrockneten Salzes in 100 cc Wasser enthält, dürfen, nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung, bis zur bleibenden Rötung nicht mehr als 25,4 cc der Zehntelnormal-Silbernitratlösung verbrauchen.“

Ausführung. Ungefähr 5 g officinellen Bromkaliums werden zu einem feinen Pulver zerrieben, in einer Porzellanschale ausgebreitet, im Luftbade bei 110° etwa eine Stunde lang getrocknet, dann in den Exsiccator (über Schwefelsäure) zum Abkühlen gestellt und schliesslich gewogen. Dann erhitzt man nochmals eine Viertelstunde, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt wiederum. Diese Operationen setzt man der Reihe nach so lange fort, bis zwei auf einander folgende Wägungen gleiche Gewichte ergeben. Von dem so getrockneten Salz wägt

man 3 g ab, löst es in Wasser zu 100 cc und nimmt von dieser Lösung 10 cc = 0,3 g Bromkalium in Arbeit. Man setzt einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃-Lösung bis zur bleibenden Rötung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Diese ergeben sich aus den entsprechenden Formeln auf S. 144.

Aequivalentsdifferenz KBr — KCl = 119 — 74,5 = 44,5.

Berechnung.

Kaliumbromid und Kaliumchlorid.

Einfache Differenzbestimmung.

Abgewogen 3 g Kalium bromatum off.

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

100 cc Lösung enthalten 3 g Kalium bromatum

hierv. abgemessen 10 cc " " 0,3 g " "

also in Arbeit genommen 0,3 g Kalium bromatum.

Gesucht I. KBr, Mol. = Aeq.-Gew. 119,

II. KCl, Mol. = Aeq.-Gew. 74,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃

Gebraucht zur Fällung des KCl und KBr = 25,4 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

1000 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ fällen 11,9 g KBr

1 cc " " 0,0119 g KBr

25,4 cc " " 0,30226 g KBr.

0,3 g Kalium bromat. scheinen zu enthalten 0,30226 g KBr

300 g " " " " " 302,26 g "

100 g " " " " " 100,75 g "

Der Prozentgehalt über 100% beträgt 0,75%. Er weist auf KCl und steht in direktem Verhältnis zu der gesuchten Menge des KCl, gerade so, wie die Differenz der Äquivalente zum Äquivalent des KCl; also

$$44,5 : 74,5 = 0,75 : x ; x = 1,26\% \text{ KCl}$$

$$100 - 1,26 = 98,74\% \text{ KBr.}$$

2) Noch einfacher gestaltet sich die Rechnung, wenn man an Stelle der beliebig gewählten 0,3 g des Bromkaliums $\frac{1}{1000}$ g-aeq. v. KBr abwägt. Macht man eine Lösung von 2 g Bromkalium auf 200 cc Wasser und nimmt von dieser Lösung 11,9 cc zu einer Bestimmung, so enthalten diese 11,9 cc = 0,119 g Bromkalium. Die Berechnung gestaltet sich dann folgendermassen:

Berechnung.

Bromkalium und Chlorkalium.

Differenzanalyse mit direkter Prozentbestimmung.

Abgewogen 2 g Bromkalium

in Wasser gelöst und verdünnt, so dass

200 cc Lösung enthalten 2 g Bromkalium

hierv. genommen 11,9 cc " " 0,119 g "
 = $\frac{1}{1000}$ g-aeq. v. KBr.

Gesucht I. KBr, Mol. = Aeq.-Gew. = 119.

" II. KCl, Mol. = Aeq.-Gew. = 74,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

Gebraucht zur Fällung des Salzes: 10,1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

Wägt man von der gegebenen Substanz $\frac{1}{1000}$ g-aeq. des gesuchten Stoffes ab, so zeigt an nach der Prozentwertformel:

1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ = 10%₀ KBr

10,1 cc " 101%₀ KBr.

Demnach würde das gegebene Bromkalium enthalten 101%₀ KBr.

Der Prozentgehalt über 100%₀ g beträgt 1%₀.

Er weist auf KCl hin und steht in direktem Verhältniss zu der gesuchten Menge des KCl, ebenso wie die Differenz der Äquivalentgewichte zum Äquivalentgewicht des KCl, also:

44,5 : 74,5 = 1 : x; x = 1,67%₀ KCl

und 100 - x = 98,33%₀ KBr.

b) Bromnatrium und Chlornatrium.

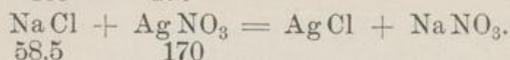
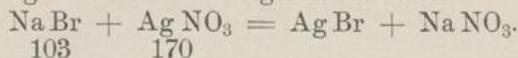
Die Pharm. Germ. III. verlangt:

„10cc einer Lösung (3g = 100cc) des bei 100° getrockneten Natriumbromids dürfen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromat bis zur bleibenden Rotfärbung nicht mehr als 29,3cc der Zehntelnormal-silberlösung verbrauchen.“

Ausführung: Man führt den Versuch genau so aus, wie bei der Bestimmung des Kaliumbromids. Nachdem das Salz nach den dort gegebenen Regeln getrocknet ist, wägt man davon 3g mit möglichster Genauigkeit ab und verfährt weiter nach Vorschrift der Pharmacopöe.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Beide ergeben sich aus folgenden Formeln:



Aequivalentsdifferenz $103 - 58,5 = 44,5$.

Berechnung:

Natriumbromid und Natriumchlorid.

Einfache Differenzbestimmung.

Abgewogen 3 g off. Natrium bromatum
in Wasser gelöst und verdünnt, sodass
100 cc Lösung enthalten 3 g Natr. bromat. hiervon
genom. 10 cc Lösung enthaltend 0,3 g Natr. bromat.
also zur Analyse verwandt 0,3 g Natr. bromat.
Gesucht I Na Br, Mol. = Aeq. Gew. = 103.
" II Na Cl, Mol. = Aeq. Gew. = 58,5.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

Zur Fällung verbraucht 29,3 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

1000 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ fällen 10,3 g Na Br.

1 cc	"	"	0,0103 g	"
29,3 cc	"	"	$29,3 \times 0,0103 = 0,30179$ g	Na Br.
0,3 g	Natr. bromat.	würden enthalten	0,30179 g	Na Br
300 g	"	"	301,79 g	"
100 g	"	"	100,56 g	"

Der Prozentsatz über 100 beträgt 0,56 %

Er weist auf Na Cl hin und steht in demselben Verhältnis zu der gesuchten Menge Na Cl, wie die Differenz der Atomgewichte von Na Br und Na Cl zu dem Atomgewicht des Letzteren, also

$$\begin{array}{l} 44,5 : 58,5 = 0,56 : x; \quad x = 0,74\% \text{ Na Cl.} \\ 100 - x \qquad \qquad \qquad = 99,26\% \text{ Na Br.} \end{array}$$

2. Auch hier gewährt das Abwägen von Teilen des Gramm-äquivalents grosse Vorteile. Man löst 2 g scharf getrockneten Salzes zu 200 cc, und wendet hiervon 10,3 cc = 0,103 g = $\frac{1}{1000}$ g-äq. Na Br. — Braucht man zur Fällung 10,05 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃, so würden diese 100,5 % Na Cl anzeigen. Der Prozentüberschuss 0,5 auf Na Cl umgerechnet, giebt nach der Gleichung $44,5 : 58,5 = 0,5 : x$; $x = 0,66\% \text{ Na Cl}$; $100 - x = 99,34\% \text{ Na Br}$.

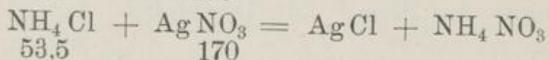
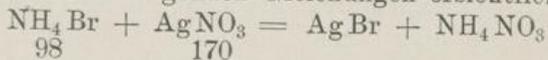
c) Ammoniumbromid und Ammoniumchlorid.

Die Pharm. Germ. III verlangt:
 „10cc einer Lösung (3g:100cc) des bei 100° getrockneten Ammoniumbromids in 100cc Wasser dürfen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 30,9cc Zehntel-Normalsilberlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.“

Ausführung. Auch hier werden 5g des Salzes scharf getrocknet, wie S. 145 angegeben ist; hiervon werden 3g möglichst genau abgewogen, zu 100cc in Wasser gelöst und davon 10cc titriert, wie oben des Näheren beschrieben ist.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Beide sind aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Differenz der Äquivalentgewichte von NH_4Br und NH_4Cl ist $98 - 53,5 = 44,5$.

Berechnung.

Ammoniumbromid und Ammoniumchlorid.

Einfache Differenzbestimmung.

Abgewogen 3g off. Ammon. bromatum
 in Wasser gelöst und verdünnt, so dass
 100cc Lösung enthalten 3g Ammon. bromat. Hiervon
 genom. 10cc " " 0,3g " "
 also zur Analyse verwandt 0,3g Ammon. bromat.
 Gesucht I NH_4Br . Mol. = Äq.-Gew. = 98.
 " II NH_4Cl . Mol. = Äq.-Gew. = 53,5.
 Man titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO_3 .
 Gebraucht zur Fällung und Rötung = 30,9cc $\frac{1}{10}$ AgNO_3
 100cc $\frac{1}{10}$ AgNO_3 fällen 9,8g NH_4Br .
 1cc " " 0,0098g "
 31,1cc " " $31,1 \times 0,0098 \text{g} = 0,30282 \text{g}$ NH_4Br
 0,3g Ammon. bromat. würden enthalten 0,30282g NH_4Br
 300g " " " " 302,82g NH_4Br
 100g " " " " 100,94g NH_4Br
 Der Prozentsatz über 100 beträgt 0,94g. — Er weist auf NH_4Cl hin und steht in demselben Verhältnis zu der Gesamtmenge

vorhandenen Chlorammoniums wie die Äquivalentsdifferenz zum Äq.-Gew. des Chlorammoniums, also

$$44,5:53,5 = 0,94:x; \quad x = 1,13\% \text{ NH}_4\text{Cl.}$$

$$100-x = 98,87\% \text{ NH}_4\text{Br.}$$

Will man auch hierbei das Grammäquivalent des Bromammoniums benützen, so löst man, wie vorher, 2g des scharf getrockneten Salzes zu 200cc Wasser, nimmt hiervon 9,8cc und titriert; braucht man zur Fällung 10,1cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃, so würden diese 101,0% NH₄Br anzeigen. Der Prozentüberschuss betrage 1,0% und gäbe auf Chlorammon. verrechnet, nach dem Ansatz

$$44,5:53,5 = 1,0:x; \quad x = 1,18\% \text{ NH}_4\text{Cl.}$$

$$100-x = 98,82\% \text{ NH}_4\text{Br.}$$

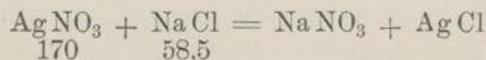
Es möge hier noch darauf hingewiesen werden, dass die Anwendung des Grammäquivalents zwar die Rechnung sehr vereinfacht, dass sie aber auch durch die Anwendung der sehr kleinen Mengen des Salzes an Genauigkeit der Methode der Pharmacopöe nachsteht. Wollte man $\frac{1}{100}$ g-äq. abwägen, so würde die Methode genauer, aber der Verbrauch der Normallösung würde 100cc übersteigen. Immerhin genügt auch die Abwägung von $\frac{1}{1000}$ g-äq., insofern eine Differenz von 0,1% NH₄Cl mehr oder weniger ohne wesentlichen Einfluss auf die Güte des Präparates ist.

III. Silbernitrat.

Silbernitrat kann man, wenn die Lösung neutral oder sauer ist, durch direkte Fällung mit Zehntel-Normal-Chlornatrium Lösung bestimmen. Man bringt die Lösung des Silbersalzes in ein mit Glasstopfen versehenes Schüttelglas und lässt ganz allmählich die Chlornatrium-Lösung hinzufliessen. Nach jedesmaligem Zusatz einiger Tropfen wird tüchtig durchgeschüttelt. Der Niederschlag ballt sich zusammen und die überstehende Flüssigkeit wird um so klarer, je mehr die Titration sich ihrem Ende nähert. Schliesslich gelingt es, genau zu erkennen, ob ein einfallender Tropfen Chlornatriumlösung noch eine Trübung hervorbringt oder nicht.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

Silbernitrat und Chlornatrium geben Natriumnitrat und Chlorsilber.



Berechnung:

Argentum nitricum c. Kalio nitrico.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen } 1 g Argent. nitr. c. Kal. nitr.

Gesucht AgNO_3 . Mol.-Gew. = Äq.-Gew. = 170.

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ NaCl.

Gebraucht zur Fällung des Silbers = 19,9 cc $\frac{1}{10}$ NaCl.

1000 cc $\frac{1}{10}$ NaCl fällen 17,0 g AgNO_3

1 cc " " 0,017 g AgNO_3

19,9 cc " " $19,9 \times 0,017 \text{ g} =$

0,3383 g AgNO_3

1 g Arg. nitr. c. Kal. nitr. enthalten 0,3383 g AgNO_3

100 g " " " 33,83 g "

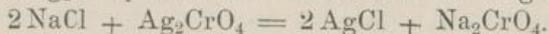
2. In vieler Hinsicht bequemer ist eine indirekte Bestimmung durch eine Restanalyse unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator. Besonders durch die leichte Erkennung der Endreaktion hat sie einen grossen Vorzug vor der direkten Bestimmung. Sie ist von der Pharm. Germ. III. für die Silberbestimmung im Argentum nitricum c. Kalio nitrico benutzt worden, und ist die einzige Restanalyse, die diese Pharm. aufgenommen hat.

Die Pharm. Germ. III. fordert für

Argentum nitricum cum Kalio nitrico:

„Wird 1g des Präparats in 10g Wasser gelöst und mit 20cc Zehntelnormal-Natriumchloridlösung und 10 Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt, so darf nur 0,5–1cc Zehntelnormal-Silbernitratlösung zur Rötung der Flüssigkeit verbraucht werden.“

Ausführung: Nachdem 1g des Präparats in 10cc Wasser gelöst und mit 20cc $\frac{1}{10}$ NaCl-Lösung und 5 Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt worden ist, schüttelt man das Glas, am besten ein weisses Arznei- oder Glasstöpselglas, tüchtig durch und setzt nun tropfenweise unter beständigem Umschütteln $\frac{1}{10}$ AgNO_3 -Lösung zu. Jeder einfallende Tropfen erscheint kirschrot, geht aber beim Umschütteln sofort in weiss über, so lange noch NaCl in der Flüssigkeit vorhanden ist. Das NaCl und das Ag_2CrO_4 zersetzen sich nämlich in folgendem Sinne:



Erst nachdem auch die letzte Spur von NaCl in AgCl verwandelt ist, bleibt die kirschrote Farbe des Ag_2CrO_4 stehen und färbt den Niederschlag und somit die ganze Flüssigkeit orange-gelb. Damit ist die Operation beendet.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen siehe sub 1.

Berechnung.

Argent. nitricum cum Kalio nitrico.

Einfache Restbestimmung.

Abgewogen und in Arbeit genommen 1 g Arg. nitr. c. Kal. nitr.
Gesucht AgNO_3 . Mol. = Aeq.-Gew. = 170.

Bis zum deutlichen Ueberschuss zugesetzt 20 cc $\frac{1}{10}$ NaCl.

Der Ueberschuss wurde gemessen durch $\frac{1}{10}$ AgNO_3 .

Verbraucht zur Entfernung überschüssiger $\frac{1}{10}$ NaCl =

1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO_3 .

Überschüssig zugesetzte $\frac{1}{10}$ NaCl-Lösung = 20 cc

Hiervon durch $\frac{1}{10}$ AgNO_3 entfernt = 1 cc

also durch das gegebene Silberpräparat gefällt = 19 cc.

1000 cc $\frac{1}{10}$ NaCl fällen 17,0 g AgNO_3

1 cc " " 0,017 g AgNO_3

19 cc " " $19 \times 0,017$ g AgNO_3

= 0,323 g AgNO_3

1 g Arg. nitr. c. Kal. nitr. enthält 0,323 g AgNO_3

100 g " " " " 32,3 g AgNO_3 .

Benutzt man zur Analyse anstatt 1 g des Präparats $\frac{1}{100}$ g-aeq. v. AgNO_3 = 1,7 g, so wird man in dem vorliegenden Falle 32,3 cc $\frac{1}{10}$ NaCl zur Fällung nötig haben. Man würde dann zu dem in 10 cc Wasser gelösten Salze $\frac{1}{10}$ NaCl = Lösung im gemessenen Ueberschuss setzen, d. h. so lange, bis keine Fällung mehr eintritt. Hierzu würden 35 cc genügen. Der Ueberschuss würde dann mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung zurückzumessen sein, wozu 2,7 cc nötig wären. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen erhielten wir folgende

Berechnung.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 1,7 g Arg. nitr. c. Kal. nitr.

= $\frac{1}{100}$ g-aeq. von AgNO_3 .

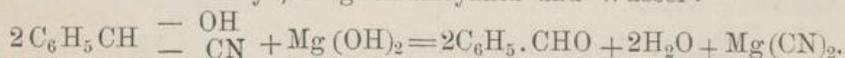
Gesucht AgNO_3 Mol.-Gew. = Aeq.-Gew. = 170.

Ausführung. Obgleich die Ausführung der Prüfung in allen Einzelheiten genau beschrieben zu sein scheint, so haben nachträgliche Versuche doch eine Anzahl von Handgriffen gelehrt, die eine sichere und rasche Bestimmung des Blausäuregehaltes ermöglichen. — Zunächst handelt es sich um die Herstellung der **Magnesiumhydratflüssigkeit**. Dieselbe erhält man am einfachsten indem man 2 g chlorfreie gebrannte Magnesia mit 50 cc Wasser zu einem gleichmässigen Brei anreibt und denselben vor dem Gebrauch einige Tage stehen lässt, damit das MgO sich in Mg(OH)₂ verwandele. Zu jeder Prüfung benutzt man 3 cc dieser Mischung nach vorherigem tüchtigem Umschütteln und lässt dieselbe auf das Bittermandelwasser 15—30 Minuten einwirken.

Noch schneller wirkt **Kubel's Magnesiumhydroacetatflüssigkeit**, welche man erhält, wenn man 10 g chlorfreie Magnesia mit 25 cc 30%iger Essigsäure und 100 cc Wasser zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit enthält eine Verbindung: Mg(C₂H₃O₂)₂ + 3Mg(OH)₂. Bei Anwendung dieses Gemisches bedarf es keiner halbstündigen Einwirkung; vielmehr kann die Titration sofort erfolgen. — An Indikator-Lösung verwende man nicht mehr, als höchstens 2 Tropfen auf 80 cc Flüssigkeit, weil dadurch der Farbenwechsel sicherer erkannt wird. Die zu untersuchende Mischung bringt man in ein hohes Becherglas von 300 cc Inhalt, oder in ein etwa 200—250 cc fassendes Glasstöpselschüttelglas.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

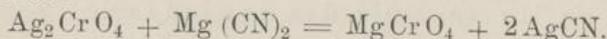
Benzaldehyd-Cyanhydrin wird durch Magnesiumhydrat zersetzt in Benzaldehyd, Magnesiumcyanid und Wasser:



Silbernitrat und Kaliumchromat geben rotes Silberchromat und farbloses Kaliumnitrat.

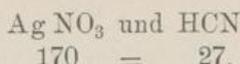


Silberchromat und Magnesiumcyanid geben Magnesiumchromat und Cyansilber:



Ist alles Cyanmagnesium im Cyansilber verwandelt, so färbt der nächste Tropfen durch Bildung von Silberchromat die Flüssigkeit rötlich. Aus der letzten Formelgleichung ergibt

sich, dass 1 Ag sich mit 1 CN verbindet, also dass sich zersetzen und äquivalent sind



Berechnung.

Aqua Amygdalarum amararum.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgewogen 27 g Aq. Amygd. amar. = 1 g-äq. v. HCN.

Gesucht HCN. Mol.-Gew. = Äq.-Gew. = 27

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ Ag NO₃

Gebraucht zur Fällung der Blausäure = 11,1 cc $\frac{1}{10}$ Ag NO₃

Wägt man von der gegebenen Substanz 1 g-äq. des gesuchten Stoffes (HCN) ab, so fällt nach der Prozentwertformel

$$(P = \frac{n}{10a} \text{ s. S. 12}).$$

$$1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Ag NO}_3 = 0,01 \% \text{ HCN}$$

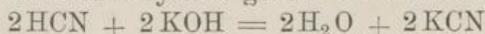
$$11,1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Ag NO}_3 = 0,111 \% \text{ HCN}$$

2) Pharm. Germ. III giebt folgende Prüfungsvorschrift:

„10 cc Bittermandelwasser, mit 90 cc Wasser verdünnt, versetze man mit 5 Tropfen Kalilauge und mit einer Spur Natriumchlorid und füge unter fortwährendem Umrühren so lange Zehntelnormal-Silbernitratlösung hinzu, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten ist. Es müssen hierzu mindestens 1,8 cc Zehntelnormal-Silbernitratlösung erforderlich sein.“

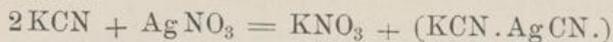
Ausführung. Man verfährt genau nach der Vorschrift der Pharmacopöe; als Chlornatrium benutzt man die officinelle Zehntelnormal-Lösung und verbraucht auf 100 cc Flüssigkeit etwa 10 Tropfen. Sind die Flüssigkeiten gemischt, so lässt man die Silberlösung zufließen, bis man das Eintreten einer weissen Trübung bemerkt, während man von oben durch die farblose Masse hindurch gegen eine matte schwarze Fläche, etwa gegen den Einband eines Buches oder ein Blatt dunklen Papiers, schaut. Der Eintritt der Trübung beendet die Reaktion.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Blausäure und Kaliumhydrat geben Wasser und Cyankalium:

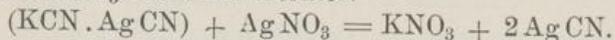


Cyankalium und Silbernitrat geben zunächst keine Fällung, in-

dem sich Kaliumnitrat und lösliches Kaliumsilbercyanid bilden:



Es bindet also 1 Mol. Silbernitrat unter Beihülfe von Kaliumhydrat 2 Cyangruppen, entsprechend 2 Mol. Cyanwasserstoff zu einer löslichen Verbindung, welche durch einen weiteren Tropfen Silbernitrat gefällt wird, durch Bildung von unlöslichem Cyan-silber und KNO_3 nach der Formel:



Sobald also der Niederschlag erscheint, ist ein Tropfen über die zur Bildung von Kaliumsilbercyanid nötige Silbernitratmenge verbraucht worden, und unmittelbar vor der Endreaktion war aller Cyanwasserstoff zu Kaliumsilbercyanid gelöst worden. Aus der Bildung dieser Verbindung ergibt sich, dass

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Mol. AgNO}_3 & \text{genau} & 2 \text{ Mol. HCN} \\ 170 & & = 2 \times 27 = 54 \end{array}$$

gebunden haben, also sind hier, **abweichend v. früher**,
170 AgNO_3 äq. 54 HCN.

Berechnung:

Aqua Amygdalarum amararum.

Einfache Bestimmung.

Abgemessen 10 cc Aq. Amygd. amar.

Gesucht HCN Mol.-Gew. 27. Äq.-Gew. 54

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO_3

Verbraucht bis zur Fällung v. $\text{AgCN} = 1,8 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ AgNO}_3$

1000 cc $\frac{1}{10}$ AgNO_3 binden 5,4 g HCN

1 cc " " 0,0054 g "

1,8 cc " " $1,8 \times 0,0054 \text{ g}$ "

= 0,00972 g "

10 cc Aq. Amygdal. am. enthalten 0,00972 g HCN

100 cc " " " enthalten 0,0972 g "

100 g (spec. Gew. 0,955) " enthalten $\frac{0,0972}{0,955} \text{ g}$ "

= 0,1018 % HCN

Schlussbemerkungen.

Bei allen diesen Bestimmungs- und Berechnungsweisen drängen sich uns folgende Schlussbetrachtungen auf: Die massanalytischen Prüfungen der Pharm. Germ. III gehen von Gewichts- oder Volumenmengen aus, die bei Revisionen leicht und bequem abgewogen bez. abgemessen werden können. Diese Mengen müssen ein bestimmtes Volumen der Normallösung brauchen, wenn das Präparat die nötige Stärke besitzt. Wird nicht soviel Normallösung verbraucht, als vorgeschrieben war, so ist das Präparat mangelhaft. Hier handelt es sich also nur darum, dass wir die Forderungen der Pharm. verstehen lernen. Erfüllt werden sie meist vorher durch genaue Befolgung gegebener Vorschriften. —

In gewissen Fällen aber, wie z. B. beim Bittermandelwasser, ist von der Pharm. die bestimmte Forderung gestellt, dass das Medikament genau eine gewisse Menge wirksamen Stoffes enthalte, nicht mehr und nicht weniger, so dass selbst kleine Abweichungen zu korrigieren sind. In solchem Falle muss die titrimetrische Bestimmung nicht nur dazu dienen, dass der Revisor sich rasch von der Beschaffenheit des Präparats überzeugen kann, sondern sie muss auch dem Defektar die Mittel an die Hand geben, durch eine bequeme Methode den Prozentgehalt genau und schnell zugleich ermitteln zu können. In solchem Falle ist die direkte Prozentbestimmung an ihrem Platze.

Eine solche, wie die Vorschrift zur Prüfung des Bittermandelwassers nach der letzten Pharm. (Germ. II) zeigt, giebt nicht nur ohne Rechnung den Prozentgehalt an, sondern sie lässt auch auf den ersten Blick und zwar ebenfalls ohne Rechnung, erkennen, in welchem Verhältnis eine zu starke Flüssigkeit verdünnt werden muss. Und das ist für den Defektar von wesentlichem Werte. Wenn also auch in den meisten Fällen schnelles und bequemes Arbeiten bei Revisionen als leitendes Motiv bei der Aufstellung der Pharm.-Vorschriften gutgeheissen werden muss, so sind doch solche Ausnahmefälle, wie der hier aufgeführte, wohl zu berücksichtigen, umsomehr, als die direkte Prozentbestimmung meist nicht mehr Umstände im Abmessen beansprucht, als eine einfache Bestimmung.

A n h a n g.

I. Untersuchung des Trinkwassers.

Die hier folgende Untersuchung des Trinkwassers ist eine abgekürzte und soll dem jungen Pharmazeuten nur die Möglichkeit verschaffen, Untersuchungen auszuführen, wie sie im täglichen Leben oft vom Apotheker verlangt werden und die keine vollständige Analyse der Bestandteile des Wassers, sondern nur ein Urtheil darüber abgeben sollen, ob das Wasser ein brauchbares Trinkwasser ist oder nicht.

Anforderungen an ein gutes Trinkwasser.

Ein Trinkwasser, welches der Gesundheit des Menschen zuträglich sein soll, muss zunächst frei sein von Keimen, die im Menschen selbst Krankheiten erzeugen können. Es darf ferner nicht allzuviel feste Bestandteile enthalten, obgleich deren Anwesenheit dem Trinkwasser den erfrischenden Geschmack verleiht, der es vorteilhaft vor dem reinen destillierten Wasser und dem Regenwasser auszeichnet. Ein gutes Trinkwasser darf keine oxydierbaren Substanzen organischer oder anorganischer Natur enthalten, also namentlich auch kein Ammoniak und keine salpetrigsauren Salze, weil alle Reduktionsmittel dem Blute leicht Sauerstoff entziehen und dadurch als Gifte wirken. Während man also von einem guten Trinkwasser verlangen muss, dass es Ammoniak und Nitrite überhaupt nicht enthalte, der Gehalt an oxydierbaren organischen Substanzen aber ein möglichst geringer sei, so hat man für den Gehalt an anderen Substanzen gewisse Grenzwerte festgestellt, die von guten Trinkwässern nicht überschritten werden sollen (s. u.). Die Untersuchung des Trink-

wassers zerfällt. wie jede Analyse, in einen qualitativen und einen quantitativen Teil; der erstere muss dem letzteren vorgehen und beginnt mit der

A. Probenahme des Wassers.

Das zu untersuchende Wasser wird entweder vom Auftraggeber überbracht, oder der Untersuchende schöpft es selbst.

Wird das Wasser gesandt, so achte man darauf, dass die Flaschen mit heissem Wasser, Sand- und Papierschnitzeln gehörig gereinigt und mit dem zu untersuchenden Wasser wiederholt ausgespült seien. Zum Verschluss müssen neue, noch ungebrauchte Korke benutzt werden. — Schöpft man selbst das Wasser, so verwende man womöglich Glasstöpselflaschen, die mit Wasser, Sand und Papier wie vorher gereinigt, dann erst mit reiner Schwefelsäure, darauf mit destilliertem Wasser, endlich mit dem zu prüfenden Wasser wiederholt ausgespült werden. Flaschen von farblosem Glase, z. B. sog. weisse Verpackungsflaschen, sind hierzu sehr empfehlenswert und nicht teuer (1 Ltr. Inhalt, Deckelstöpsel, 10 St. = 4,50 *M*) und gestatten, sich sofort über Klarheit und Farbe des Wassers ein Urteil zu bilden.

Hat man nun Pumpen- oder Wasserleitungswasser zu untersuchen, so pumpt man erst einige Eimer voll ab, oder lässt ebensoviel ablaufen, ehe man die Probeflasche ausspült und füllt. Hat man dagegen einen offenen Brunnen oder eine Quelle vor sich, so bindet man einen starken Bindfaden und einen sauberen Stein an den Flaschenhals und schöpft das Wasser, ohne es zu trüben, $\frac{1}{4}$ –1 m unterhalb des Niveaus, damit die Unreinigkeiten der Oberfläche von der Probe entfernt bleiben. Ist endlich das zu untersuchende Wasser Bach- oder Flusswasser, so muss man, event. unter Anwendung sehr flacher Gefässe, die Sache so einzurichten suchen, dass das Wasser möglichst wenig durch Schlamm getrübt werde. Das geschöpfte Wasser wird sofort auf seine Temperatur geprüft, welche in allen Jahreszeiten möglichst nahe 15°C. sein soll.

B. Qualitative Untersuchung des Wassers.

Die qualitative Untersuchung des Wassers hat sich hauptsächlich auf folgende Stoffe zu erstrecken:

1. Mikroskopischer Befund.
2. Farbe und Klarheit.

3. Geruch und Geschmack.
 4. Freie und halbgebundene Kohlensäure.
 5. Sulfate.
 6. Chloride.
 7. Nitrate.
 8. Nitrite.
 9. Ammoniak und Ammoniumsalze.
 10. Calciumsalze.
 11. Magnesiumsalze.
 12. Oxydierbare organische Stoffe.
- Seltener hat man zu prüfen auf Phosphorsäure, Eisensalze, Bleisalze und Schwefelmetalle.

Gang der Analyse.

Man kann das Wasser in vorhin angedeuteter Reihenfolge untersuchen. Da indessen manche Reaktion einer gewissen Zeit zum Absetzen bedarf, so ist es vorteilhaft, die Resultate zwar in der vorhin besprochenen Aufeinanderfolge zu notieren, die Proben aber nach einander in folgender Weise vorzunehmen:

I. Prüfung auf Ammoniak (Vorbereitung).

100 cc Wasser werden in einem Messcylinder oder einem ähnlichen hohen, schlanken Glase mit 1 cc ammonfreier 15⁰iger Natronlauge und 2 cc reiner konzentrierter Natriumcarbonatlösung gemischt, um Calcium- und Magnesiumsalze abzusecheiden. Man stellt die Flüssigkeit bis zur vollständigen Klärung bei Seite.

II. Prüfung auf Calciumsalze.

50 cc Wasser werden in einem Becherglas mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit ca. 5 cc Ammoniumoxalatlösung (1 = 20) vermischt und zum Absetzen des entstehenden Niederschlages von Calciumoxalat bei Seite gestellt.

III. Prüfung auf oxydierbare organische Substanzen.

150—200 cc Wasser werden in einem *Erlenmeyer*'schen Kolben (s. S. 33) mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 = 1000) versetzt, zum Kochen erhitzt und etwa 10 Minuten im Sieden erhalten. Oxydierbare Substanzen bedürfen mehr, als einiger Tropfen der

Kaliumpermanganatlösung, damit die rote Farbe auch nach 10 Minuten anhaltendem Sieden erhalten bleibe.

Ohne das Ende dieser Erscheinungen abzuwarten, schreitet man sofort zu

IV. Prüfung der Farbe und Klarheit.

Man bringt das Wasser, wenn es sich nicht etwa schon in einer weissen Flasche befindet, in ein hohes Becherglas. Die Farbe prüft man beim Hindurchschauen gegen ein Blatt weissen Schreibpapiers; dagegen blickt man zur Prüfung der Klarheit von oben hinein gegen einen dunklen Untergrund z. B. gegen schwarzes Papier. Der Boden erscheint dann bei klarem Wasser glänzend schwarz, bei grösserer oder geringerer Trübung mehr oder weniger grau. Vergleiche mit reinem destilliertem Wasser sind sehr zu empfehlen und sehr lehrreich.

V. Prüfung des Geschmacks und Geruchs.

Der Geschmack des Wassers ergibt sich durch einfaches Kosten des frisch geschöpften Wassers; den Geruch dagegen erkennt man am Besten beim Erwärmen des Wassers auf 50—60° C. Schwefelwasserstoff, Leuchtgas- oder Theergehalt, dumpfiger Geruch u. dgl. treten alsdann deutlicher hervor. Natürlicher Weise sind diese Prüfungen sehr von dem Empfindungsvermögen des Einzelnen abhängig, also mehr oder weniger individuell.

VI. Prüfung auf freie und gebundene Kohlensäure.

50 cc Wasser und 50 cc klares filtriertes Kalkwasser werden in einem verschliessbaren Kolben gemischt und verschlossen sich selbst überlassen. Freie Kohlensäure, sowie gelöste Carbonate trüben das Kalkwasser in kurzer Zeit, unter Abscheidung von Calciumcarbonat.

VII. Prüfung auf Sulfate.

Etwa 50 cc Wasser werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Chlorbaryum- oder Baryumnitratlösung versetzt. Es entsteht sofort eine Trübung oder nach kurzer Zeit eine krystallinische Fällung von Baryumsulfat.

VIII. Prüfung auf Chloride.

Etwa 50 cc Wasser werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung vermischt. Gelöste Chloride erzeugen eine weisse Trübung oder einen weissen käsigen Niederschlag

von Chlorsilber. Trübung wie Niederschlag verschwinden auf Zusatz von Ammoniak und färben sich am Licht schwarzblau.

IX. Prüfung auf Nitrate.

a) In eine, mit reiner Schwefelsäure gereinigte und mit destilliertem Wasser ausgespülte, dann getrocknete kleine Porzellanschale bringt man 1 cc des zu untersuchenden Wassers, setzt einige kleine Krystalle Diphenylamin $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hinzu und lässt nun aus einer Messpipette erst 0,5 cc, dann nochmals 0,5 cc konzentrierter Schwefelsäure rasch hinzufließen. Bei grösseren Mengen von Nitraten tritt schon nach dem ersten, bei geringen Mengen erst nach dem zweiten Schwefelsäurezusatz Bläuung ein, die mit der Zeit zunimmt.

b) 10 cc Wasser werden mit 10 cc konz. reiner salpetersäurefreier Schwefelsäure versetzt, umgeschüttelt und der Mischung so lange Indigotinlösung (s. u. S. 181) zugesetzt, bis eine meergrüne Farbe entsteht; sind hierzu mehr als 5 cc der Lösung nötig, so enthält das Wasser Nitrate in umso grösserer Menge, je mehr Indigotinlösung verbraucht worden war.

X. Prüfung auf Nitrite.

Etwa 50 cc des Wassers werden in einem hohen Reagenzglas mit 20—30 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gemischt und 1 cc Jodzinkstärkelösung hinzugegeben. In gleicher Weise bringt man in einen zweiten Cylinder 50 cc destilliertes Wasser, gemischt mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung. Das destillierte Wasser bleibt mindestens 15 Minuten farblos; nitrihaltiges Wasser aber bläut sich schon früher, je nach der Menge des vorhandenen Nitrits.

XI. Prüfung auf Ammoniak.

(Ausführung.) Hat sich in dem sub I besprochenen Glase der Niederschlag von CaCO_3 von der Flüssigkeit getrennt und ist die letztere klar geworden, so hebe oder giesse man etwa 30—50 cc der klaren Lösung ab, bringe sie, ohne sie vorher zu filtrieren, in ein Reagierglas, und versetze sie mit etwa 10 Tropfen von *Nessler'schem* Reagenz; Anwesenheit von Ammoniak oder Ammoniumsalzen erkennt man, je nach dem Grade der Verunreinigung, durch hochgelbe oder orangegelbe Färbung, in grossen Mengen sogar durch orangebraunen Niederschlag in der Flüssigkeit. Vergleichsproben mit destilliertem Wasser sind sehr empfehlenswert.

Nesslers Reagens erhält man durch Auflösen von 5 g KJ in 5 cc Wasser und Zusatz von soviel kochend heiser 5%iger HgCl_2 -

Lösung (ca. 40 g), bis ein bleibender, Niederschlag entsteht. Hierauf lässt man absetzen und verdünnt die filtrierte Lösung mit 45 g Kalilauge von 33% und destilliertem Wasser auf 100 cc.

XII. Prüfung auf Magnesiumsalze.

Nachdem sich bei dem sub II beschriebenen Versuche das Calciumoxalat abgesetzt hat, filtrierte man die klare Flüssigkeit und versetzt sie mit Natriumphosphatlösung. Entsteht sofort oder nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag ($\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$), so sind Magnesiumsalze vorhanden.

Seltener geforderte chemische Prüfungen sind noch folgende:

XIII. Prüfung auf Eisen.

Geringe Mengen Eisensalze sind im Wasser durch den Geschmack nicht zu erkennen. Solch kleine Mengen setzen sich meist beim Kochen neben Calciumcarbonat, und zwar in Form von Ferrihydrat zu Boden. Man giesst, nachdem man ca. 300 cc Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht hat, das Klare von dem Absatz ab, löst den letzteren in etwas reiner Salzsäure und setzt zu der Lösung etwas Rhodankalium oder Ferrocyankalium hinzu. Bei Anwesenheit von Eisen- bzw. Ferriverbindungen entsteht durch Rhodankalium eine rote Färbung von Ferrirhodanid, durch Ferrocyankalium eine dunkelblaue Fällung von Ferriferrocyanid.

XIV. Prüfung auf Bleisalze.

Blei kann in Form von Bleicarbonat durch die Kohlensäure des Wassers in Lösung erhalten werden; es kann demnach dieses Salz Bestandteil des Wasserleitungswassers sein, welches lange in Bleiröhren gestanden hat. Man säure eine grössere Menge Wasser mit Essigsäure an und versetze sie mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum deutlichen Geruch; entsteht ein dunkelbrauner oder schwarzer Niederschlag, so sammelt man denselben, wäscht ihn aus, und löst ihn zur genaueren Erkennung in wenig Salpetersäure und versetzt die beinahe klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Anwesenheit von Bleisalzen erkennt man dann sicher durch einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, der dann durch einige Tropfen Schwefelwasserstoffwassers geschwärzt werden muss.

XV. Prüfung auf Schwefelwasserstoff.

Seine Anwesenheit macht sich nicht selten schon durch den Geruch bemerkbar. Zu seinem Nachweise benützt man die nach I vorbereitete Flüssigkeit. Man versetzt einen Teil derselben

mit alkalischer Bleiacetatlösung oder mit etwas Natronlauge und einer frisch bereiteten Lösung eines Körnchens Nitroprussidnatrium in Wasser. Im ersten Fall entsteht bei Anwesenheit von H_2S eine braune Trübung von Schwefelblei; während Nitroprussidnatrium durch die kleinsten Mengen von Schwefelnatrium schön violett gefärbt wird.

XVI. Mikroskopische Prüfung des Wassers.

In neuerer Zeit hat man grossen Wert auf die mikroskopische, besonders auch die bakteriologische Prüfung des Wassers gelegt, und hat durch Züchtung der entwickelungsfähigen Keime festzustellen vermocht, ob und wieviel gesundheitsschädliche Organismen in 1 cc des Wassers enthalten waren. Die hiezu nötigen Arbeiten erfordern aber eine grosse Geschicklichkeit und Einrichtungen, die jungen Pharmaceuten selten zu Gebote stehen. Aus diesem Grunde stehen derartige Arbeiten auch ausserhalb des Rahmens unserer Uebungen und es empfiehlt sich, auch hier zunächst von der Besprechung derselben abzusehen. Mögen vielmehr die jungen Anfänger der rein chemischen Seite der Wasseruntersuchung um so grössere Aufmerksamkeit und Fleiss zuwenden.

C. Quantitative Untersuchung des Wassers.

Natürlicherweise ist man im Stande, alle Bestandteile des Wassers, feste wie gasförmige, im Wasser der Menge nach zu bestimmen, doch sind viele dieser Bestimmungen für gewöhnliche Untersuchungen überflüssig. Wir werden daher nur einige derselben hier in Betracht ziehen, und zwar die Bestimmung 1. des Abdampfrückstandes, 2. der organischen oxydierbaren Substanzen, 3. der Härte, 4. des Calciums und des Magnesiums, 5. der Schwefelsäure, 6. des Chlors, 7. der Salpetersäure, 8. der salpetrigen Säuren, 9. des Ammoniaks. Die vorhandene Menge eines jeden Stoffes kann entweder ganz genau dem Gewichte nach bestimmt werden oder man kann nur feststellen, ob der Höchstgehalt, den man für gutes Trinkwasser vereinbart hat, überschritten wird oder nicht. Meist wird man hiermit ausreichen, um so mehr, als hierdurch qualitative und quantitative Untersuchung vereinigt werden kann; trotzdem soll auch die genaue quantitative Bestimmung hier besprochen werden, weil sie unter Umständen verlangt werden kann und dem jungen Pharmaceuten Veranlassung zu analytischen Uebungen giebt.

I. Bestimmung des Abdampfrückstandes.

500 cc Wasser werden in einem Kolben abgemessen und unter allmählichem Zusatz in einer gewogenen Platin-, Nickel- oder Porzellanschale auf dem Dampfbade oder über freier Flamme eingetrocknet. Wendet man freies Feuer an, so muss man die Schale so hoch über der Flamme anbringen, dass ein Aufwallen der Flüssigkeit nicht eintritt. Bringt man zwischen Flamme und Schale ein oder zwei horizontale Drahtnetze an, so ist dieses Aufwallen noch weniger zu befürchten und man kann die Schale der Flamme näher bringen, als ohne die Drahtnetze. Vorteilhaft ist es, unmittelbar über die Schale einen Trichter mit der Öffnung nach unten aufzuhängen, dessen Durchmesser den der Schale um etwa 2 cm übertrifft. Man schützt dadurch die Schale vor Staub und beschleunigt durch die eintretende Luftcirculation die Verflüchtigung der Flüssigkeit. Ist allmählich alles Wasser in der Schale vereinigt und zur Trockne verdampft worden, so trocknet man den Rückstand mindestens eine Stunde bei 100°. Dies gelingt am besten in einem Trockenschrank mit doppelten Wänden, zwischen denen sich Wasserdampf von 100° befindet. Fehlt ein solcher, so bedeckt man die Schale mit einer Glasplatte und erhitzt sie eine Stunde lang über lebhaft siedendem Dampfbade. Darauf lässt man unter einer Glocke über Schwefelsäure abkühlen und wägt dann.

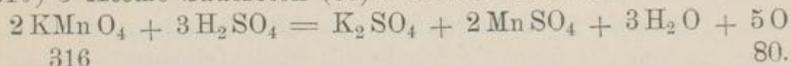
Der mittlere Gehalt guten Trinkwassers an festen Stoffen beträgt 50 Teile in 100,000 Teilen, d. i. 0,25 g in 500 cc, jedoch enthält Wasser aus der Muschelkalkformation oft viel mehr, ohne dass man es deshalb beanstanden kann, weil Dörfer und kleinere Orte dieser Gegenden anderes Wasser nicht beschaffen können. Ein Pumpenwasser aus Weimar enthielt 127,6 Tl. in 100000 Tl., Wasserleitungswasser zu Weimar enthält 39,4 Tl. bei 100° getrockneten Rückstand in 100000 Teilen.

II. Bestimmung der im Wasser vorhandenen organischen (oxydierbaren) Substanz.

Alle organischen Substanzen verbrennen, wenn sie an der Luft erhitzt werden. Die meisten von ihnen werden durch starke Oxydationsmittel in CO_2 , H_2O und andere einfache Verbindungen zerlegt. Deshalb kann man sowohl durch Verbrennung als auch durch Oxydation die Menge organischer Körper im Wasser feststellen.

Annähernd kann man den Gehalt an organischen Stoffen im Abdampfückstand durch Glühen desselben und durch den eingetretenen Gewichtsverlust bestimmen, doch ist diese Bestimmungsart mit mannigfachen Fehlerquellen behaftet, da u. A. grosse Mengen fester Bestandteile auch Wasser hygroskopisch oder als Krystallwasser zurückhalten und in der Hitze verlieren können, oder unter Umständen CO_2 entbinden.

Einen sicheren Schluss auf den Gehalt eines vorliegenden Wassers an organischer Substanz gewährt nur das Verhalten des Wassers gegen Oxydationsmittel. Je mehr Sauerstoff es zur Oxydation bedarf, um so nachteiliger wird es auf den Organismus wirken, und deshalb bestimmt man die Menge des Sauerstoffs oder des denselben abgebenden Kaliumpermanganats, welche zur Oxydation der organischen Stoffe eines bestimmten Quantums Wasser nötig sind. Die Bestimmung beruht auf der Thatsache, dass KMnO_4 bei Gegenwart von H_2SO_4 leicht Sauerstoff an oxydierbare Stoffe abgibt; und zwar entwickeln 2 Mol. KMnO_4 (316) 5 Atome Sauerstoff (80) nach der Formel:



Eine Kaliumpermanganatlösung hiezu bereitet man durch Auflösen von 0,3 g KMnO_4 in 1 Liter oder durch Verdünnen von 1 Teil der officinellen Lösung mit 2 Teilen Wasser. Zu ihrer Prüfung benützt man $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure, erhalten durch Auflösen von 0,63 g chemisch reiner lufttrockener Oxalsäure zu 1 Liter Wasser oder 0,315 g zu 500 cc. Zur Prüfung misst man 10 cc dieser Oxalsäurelösung in ein Becherglas, fügt 50 cc destilliertes Wasser und 5 cc verdünnte Schwefelsäure (5=1) hinzu und erhitzt bis beinahe zum Kochen. Dann lässt man aus einer Glashahnbürette so lange von der verdünnten KMnO_4 -Lösung hinzufliessen, bis die entstehende Rötung nach 5 Minuten langem Kochen nicht wieder verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten cc notiert man; sie enthält 0,00316 g KMnO_4 oder giebt 0,00080 g Sauerstoff ab; in unserem Falle enthielten

$$11,6 \text{ cc } \text{KMnO}_4\text{-Lösung} = 0,00316 \text{ g } \text{KMnO}_4.$$

Die Ausführung der Operation ist folgende:*)

*) *Tiemann und Gaertner*, chemische und mikroskop.-bakteriol. Wasseruntersuchung.

50 cc Wasser werden mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure (5=1) und 5 cc einer Kaliumpermanganatlösung (von ungefähr 0,3 g KMnO_4 auf 1 Liter) versetzt und 10 Minuten lang im Kochen erhalten. Alsdann setzt man 5 cc $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäure hinzu, erhitzt bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung und lässt, nachdem diese eingetreten ist, so lange von der zuerst verwandten KMnO_4 -Lösung hinzuzufliessen, bis wieder eine schwache Rötung eingetreten ist, die nach 5 Minuten langem Kochen noch nicht verschwunden ist. — Hierzu seien 1,4 cc KMnO_4 -Lösung verbraucht worden.

Berechnung.

Abgemessen 50 cc Wasser (der Weimar'schen Wasserleitung)

Gesucht: KMnO_4 , nötig zur Oxydation.

(11,6 cc KMnO_4 -Lösung seien = 10 cc $\frac{1}{100}$ Oxalsäure = 0,00316 g KMnO_4)

Bis zum deutlichen Ueberschuss wurden zugesetzt

1. KMnO_4 -Lösung 5 cc KMnO_4

2. $\frac{1}{100}$ Oxals. 5 cc = 5,8 cc "

Ueberschuss der Oxalsäure gemessen durch 1,4 cc "

Im Ganzen zugesetzte KMnO_4 -Lösung = 6,4 cc KMnO_4

Durch 5 cc $\frac{1}{100}$ Oxalsäure reduciert = 5,8 cc "

also durch organische Substanzen zersetzt = 0,6 cc "

11,6 cc KMnO_4 -Lösung enthalten 0,00316 g KMnO_4

0,6 cc " " " " $\frac{0,00316 \cdot 0,6}{11,6}$

= 0,000164 g "

50 cc Wasser bedürfen zur Oxydation = 0,000164 g KMnO_4

100 cc " " " " = 0,000328 g "

100000 Teile " " " " 0,328 Teile "

Gutes Trinkwasser soll zur Oxydation organischer Stoffe nicht mehr verbrauchen, als auf

100000 Teile Wasser = 0,8–1 Tl. KMnO_4 .

IIIa. Bestimmung der Härte nach Clark.

Unter der Härte eines Wassers versteht man die darin gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, welche mit Seifenlösung unlösliche Calcium- und Magnesiumseife liefern. Man unterscheidet:

1. temporäre oder schwindende Härte, d. s. die durch freie Kohlensäure aufgelösten Calcium- und Magnesiumcarbonate, welche durch Kochen des Wassers grösstenteils gefällt werden;

2. bleibende Härte, d. h. die gelösten Chloride, Sulfate und Nitrate des Ca und Mg.

3. Die Gesamthärte, d. i. die Summe beider.

Man misst die Härte durch eine spirituöse Seifenlösung von bekanntem Wirkungswert und drückt die gefällten Mengen Calcium- und Magnesiumseifen durch die äquivalente Menge Ca O aus. Diese Mengen von Ca O werden als Grade bezeichnet, und zwar ist

$$\begin{aligned} 1 \text{ deutscher Härtegrad} &= 1 \text{ Teil Ca O in } 100000 \text{ T. Wasser} \\ &= 0,001 \text{ g Ca O in } 100 \text{ g Wasser.} \end{aligned}$$

Herstellung der Seifenlösung.

a) *Bereitung der Seife.* 150 g Bleipflaster werden auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 40 g fein zerriebenen reinen Kaliumcarbonats zusammengerührt und solange erhitzt, bis eine vollständig gleichartige Masse daraus entstanden ist. Diese Masse wird noch heiss wiederholt mit 90%igem Weingeist ausgezogen, die Auszüge nach dem Absetzen filtriert, der Weingeist abdestilliert und die Seife im Dampfbade getrocknet. 20 g dieser Seife löst man zu 1000 cc in Weingeist von 56 Vol. % Alkohol, spec. Gewicht 0,922 bei 15° C. Diese Lösung wird gegen eine Baryumchlorid- oder Baryumnitratlösung gestellt, so dass 45 cc Seifenlösung = 12 mg Ca O oder die äquivalente Menge Baryumsalz in 100 cc Wasser fällen.

Hierzu bereitet man eine

Baryumlösung, aus 0,559 g reinen, bei 100° getrockneten Baryumnitrats, oder aus 0,523 g lufttrocknen, reinen Baryumchlorids ($\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$) auf 1000 cc destillierten Wassers.

Man kann zu gleichem Zwecke eine konz. Lösung von käuflichem **gefälltem** Gyps in Wasser verdünnen; da aber der Gehalt derselben an Ca SO_4 mit der Temperatur schwankt, so benützt man für 1000 cc Lösung

145,0 cc	gesättigte Gypslösung	von	15° C
142,5 cc	"	"	18° C
140,2 cc	"	"	22,5° C.

100 cc einer der so bereiteten Lösungen enthalten von jedem Salze so viel, als 12 mg Ca O äquivalent sind.

b) Titerstellung der Seifenlösung. 100 cc einer der eben beschriebenen Lösungen bringt man in ein 200 cc-Stöpselglas und bezeichnet das Niveau der Flüssigkeit durch einen Feilstrich oder einen schmalen, aufgeklebten Papierstreifen. Nun lässt man aus einer Bürette allmählich von der Seifenlösung hinzufliessen, indem man nach jedesmaligem Zusatz von $\frac{1}{2}$ —1 cc tüchtig umschüttelt. Man fährt in dieser Weise fort, bis ein Tropfen einen feinblasigen Schaum bildet, der wenigstens 5 Min. im Wesentlichen unverändert stehen bleibt. — Man wird hierzu weniger, als 45 cc nötig haben, z. B. 20 cc und nun verdünnt man je 20 cc auf 45 cc mit Weingeist von 56 Vol. $\frac{0}{10}$, nach den Regeln, die auf S. 53 u. f. für die Stellung der Lösungen angegeben ist. Mit der fertigen Lösung führt man dann in gleicher Weise noch eine Untersuchung aus, um sich zu überzeugen, dass 100 cc einer der oben beschriebenen Lösung auch wirklich genau 45 cc Seifenlösung zur Schaumbildung bedürfen.

Ausführung der Untersuchungen.

1. Bestimmung der Gesamthärte.

Hierzu kann man Wasser von weniger als 12 deutschen Härtegraden ohne weiteres verwenden; härteres Wasser wird im Verhältnis von 50 + 50, von 20 + 80 oder von 10 + 90 cc mit destilliertem Wasser vermischt. In sehr ungünstigen Fällen muss man sogar 1 cc Brunnen-Wasser mit 99 cc destilliertem Wasser vermischen und in diesem Falle ist die Unsicherheit der Methode ziemlich gross, besonders wenn bei hoher Härte die Hälfte davon durch Magnesiumsalze bedingt wird. (Ein Brunnenwasser aus Weimar zeigte 41^o Gesamthärte, wovon 22^o durch Magnesium, 19^o durch Calcium verursacht wurden.) Um nun ein Urteil zu gewinnen, wie weit die Verdünnung vorzunehmen sei, mischt man 20 cc Wasser mit 6 cc Seifenlösung (nach *Kubel-Tiemann*) und schüttelt tüchtig um; dann wird

1. das Wasser nicht verdünnt, wenn nur eine Trübung entsteht.

2. Man verdünnt, wenn mehr oder minder dicke, an die Oberfläche steigende Flocken entstehen, und zwar um so stärker (10 + 90), je dicker die Flocken sind.

3. Im vorliegenden sehr ungünstigen Falle wurde 1 + 99 verdünnt; die Mischung des Wassers mit Seifenlösung sonderte einen schnell nach oben steigenden Niederschlag ab, wurde bald klar, war aber mit einem grossblasigen zähen Schaum bedeckt, der selbst nach 2 Stunden noch nicht verschwunden war.

Bei der Ausführung der Härtebestimmungen werden nun 100 cc vermischtes oder unvermisches Brunnenwasser in ein gut gereinigtes 200 cc-Stöpselglas gegeben, und diesem unter häufigem Umschütteln die Seifenlösung, erst in grösseren Mengen, später kubikcentimeterweise, endlich tropfenweise zugesetzt, bis ein Schaum entsteht, der kleinblasig ist und, im Wesentlichen unverändert, mindestens 5 Minuten stehen bleibt. Ist dieser Schaum nach längerer Zeit verschwunden, so erscheint er beim Schütteln wieder.

Enthält ein Wasser viel Magnesiumsalze, so erscheint der Schaum wie mit einer Fetthaut überzogen, und bleibt auch wohl beinahe 5 Minuten stehen; ist er aber dann teilweise verschwunden, so zerfällt er vollständig beim Schütteln und erscheint nicht wieder. Die hierdurch entstehende Unsicherheit kann nur durch starke Verdünnung einigermassen beseitigt werden; auch kann man durch Uebung sein Urtheil schärfen, so dass in den meisten Fällen die Methode schnell zum Ziele führt und hinreichend genaue Resultate liefert.

Die Anzahl der verbrauchten Anzahl Seifenlösung berechnet man mit Hilfe nachstehender Tabelle von *Faisst & Knaus*, und multipliziert die erhaltenen Härtegrade, je nach dem Verdünnungsverhältnis mit 2, 5, 10 od. s. f.

Tabelle von *Faisst* und *Knauss*, die der verbrauchten Menge Seifenlösung entsprechenden Härtegrade enthaltend.

Seifenlösung	Härtegrad	Seifenlösung	Härtegrad	Seifenlösung	Härtegrad
3,4 cc	= 0,5°	11,3 cc	= 2,5°	22,6 cc	= 5,5°
5,4 cc	= 1,0°	13,2 cc	= 3,0°	24,4 cc	= 6,0°
7,4 cc	= 1,5°	15,1 cc	= 3,5°	26,2 cc	= 6,5°
9,4 cc	= 2,0°	17,0 cc	= 4,0°	28,0 cc	= 7,0°
0,1 cc	= 0,025°	18,9 cc	= 4,5°	29,8 cc	= 7,5°
		20,8 cc	= 5,0°	31,6 cc	= 8,0°
		0,1 cc	= 0,026°	0,1 cc	= 0,0277

Seifenlösung	Härtegrad	Seifenlösung	Härtegrad
33,3 cc	= 8,5°	43,4 cc	= 11,5°
35,0 cc	= 9,0°	45,0 cc	= 12,0°
36,7 cc	= 9,5°	<hr/>	
38,4 cc	= 10,0°	0,1 cc	= 0,031°
40,1 cc	= 10,5°		
41,8 cc	= 11,0°		
<hr/>			
0,1 cc	= 0,0294°		

Beispiel. Ein Brunnenwasser, 10 cc auf 100 cc verdünnt, brauchte zur Schaumbildung 10,5 cc Seifenlösung.

Berechnung: 10,5 cc Seifenlösung	= 9,4 + 1,1 cc.
9,4 cc	" = 2°
1,1 cc	" = 0,286° (11 × 0,026)
<hr/>	
10,5 cc	" = 2,286°
10 cc Wasser haben	2,286° Härte
100 cc Wasser haben	22,86° Härte.

2. Bestimmung der bleibenden Härte.

200 cc Wasser werden in einen Kolben gebracht; das Niveau wird durch einen aufgeklebten schmalen Papierstreifen bezeichnet und das Wasser zum Kochen erhitzt. Unter wiederholtem Ersatz des verdampften Wassers durch destilliertes kocht man $\frac{1}{2}$ Stunde lang; nach dieser Zeit lässt man abkühlen und absetzen. Die Carbonate des Magnesiums und Calciums, welche die sog. halbgebundene Kohlensäure gelöst hielt, setzen sich ab und können durch Filtration abgeschieden werden. Das abgekochte, auf sein ursprüngliches Volumen aufgefüllte und filtrierte Wasser prüft und titriert man wie vorher mit Seifenlösung, indem man das Wasser, wenn nötig, noch mit destilliertem Wasser vermischt, wie S. 169 besprochen wurde.

Beispiel. 20 cc des obigen gekochten Wassers wurden auf 100 cc verdünnt und bildeten Schaum mit 10,6 cc Seifenlösung.

Berechnung. 10,6 cc Seifenlösung	= 9,4 + 1,2 cc
9,4 cc	" = 2°
1,2 cc	" = 0,312 (= 12 × 0,026)
<hr/>	
10,6 cc	" = 2,312°
20 cc Wasser enthalten	2,312° Härte
100 cc Wasser enthalten	11,56° Härte.

3. Bestimmung der schwindenden (temporären) Härte.

Dieselbe ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamthärte und bleibender Härte:

Obiges Wasser ergibt

Gesamthärte = 22,86°

bleibende Härte = 11,56°

schwindende Härte = 11,30°

Wässer, die nur sehr geringe Reaktion auf Chloride, Sulfate und Nitrate ergeben, haben sehr geringe, oder keine bleibende Härte; dieselbe zu bestimmen, erscheint dann überflüssig.

Wasserleitungswasser der Stadt Weimar

enthält 12,2° Gesamt-Härte

2,786° bleibende Härte.

IIIb. Härtebestimmung nach Hehner, modifiziert von Vogtherr.

Enthält ein Wasser viel Magnesiumsalze, so ist die Härtebestimmung mit Seifenlösung sehr ungenau, so dass viele Chemiker vorziehen, von derselben abzusehen und dafür Calcium und Magnesium gewichtsanalytisch zu bestimmen. (Siehe Reichardt, Beurteilung von Trinkwasser IV. Aufl. S. 158.)

Sehr vorteilhaft bedient man sich hier der von mir modifizierten *O. Hehner'schen* Methode. Dieselbe besteht darin, dass die gelösten Carbonate durch eine sehr verdünnte Schwefelsäure, die Sulfate dagegen durch eine Restbestimmung nach dem Fällen mit Natriumcarbonat bestimmt werden. *Hehner* wandte eine Schwefelsäure von 0,98 g H_2SO_4 in 1 Ltr. und eine Natriumcarbonatlösung von 1,06 g Na_2CO_3 in 1 Ltr. an. Dies waren zwar Hundertstelnormal-Lösungen, waren aber sehr verdünnt und ergaben sog. französische Grade (Milligramme $CaCO_3$ in 100 cc) welche erst durch Multiplikation mit 0,56 in deutsche Grade (Milligramme CaO in 100 cc) verwandelt werden mussten.

Da die Arbeit der Herstellung die gleiche ist, wählte ich stärkere Lösungen, welche sofort deutsche Grade anzeigen und bequemer zu handhaben sind, als die von *Hehner*. Meine Lösungen sind folgende:

I. Natriumcarbonatlösung: 1,8929 g Na_2CO_3 in 1 Ltr. — 1 cc fällt 1 mg CaO aus 100 cc Wasser. 1,8929 g reines, frisch geglühtes Natriumcarbonat (s. S. 54) werden zu 1000 cc Flüssigkeit gelöst.

II. Schwefelsäurelösung: 1,75 g H_2SO_4 in 1 Ltr. 1 cc sättigt 1 mg CaO in 100 cc Wasser. Man verdünnt 1 cc officinelle reine konzentr. Schwefelsäure zu 1 Ltr. und stellt sie auf die Lösung I, so dass 20 cc der einen genau 20 cc der anderen sättigen.

III. Indikator: Phenacetolin in Alkohol gelöst 1:100; auf 100 cc Flüssigkeit nimmt man 10–20 Tropfen Indikatorflüssigkeit. Dieselbe wird durch lösliche Carbonate violettrot, durch Säuren und saure Salze citronengelb. Man titriert, in beinahe kochender Lösung, bis der einfallende Tropfen eine Farbenveränderung nicht mehr hervorbringt. —

Zur Titerstellung werden 20 cc Natriumcarbonatlösung mit 80 cc destilliertem Wasser gemischt, die Mischung bis nahe zum Kochpunkt erhitzt, mit ca. 10 Tropfen Phenacetolinlösung gefärbt und mit Schwefelsäure titriert. Man notiert die verbrauchten cc der letzteren und verdünnt sie nach S. 55 so, dass je 20 cc Natriumcarbonatlösung durch 20 cc der Schwefelsäure neutralisiert werden.

1) *Bestimmung der gelösten Carbonate (temporäre oder schwindende Härte.)*

100 cc Wasser werden bis nahe dem Kochpunkte erhitzt und mit etwa 10 Tropfen Phenacetolin gefärbt. Man lässt von der angegebenen Schwefelsäure zufließen, bis die Farbe nicht mehr verändert wird. Die verbrauchten cc Schwefelsäure zeigen schwindende Härte an. Weimarisches Wasserleitungswasser brauchte 11,5 cc jener Schwefelsäure; es enthielt 11,5⁰ schwindende Härte. Sehr hartes Pumpenwasser aus Weimar zeigte 22,5⁰ schwindende Härte.

2) *Bestimmung der gelösten Sulfate, Chloride etc. (bleibende Härte.)*

100 cc Wasser werden mit 25 cc oder einer so grossen bestimmten Menge Natriumcarbonatlösung vermischt, dass die Flüssigkeit alkalisch reagiert dann das Gemisch zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand wird mit Wasser aufgenommen, in einem 100 cc-Kolben filtriert; das Filter wird mit Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Man verdünnt auf 100 cc, erhitzt in einem Becherglas bis nahe dem Siedepunkte färbt mit Phenacetolin und titriert das noch unzersetzte Na_2CO_3 durch obige Schwefelsäure.

Sehr hartes Pumpenwasser Weimar's brauchte hierzu:

7,3 cc H_2SO_4 .

Berechnung. 7,3 cc H_2SO_4 sättigen 7,3 cc Na_2CO_3

100 cc wurden versetzt mit 25 cc Na_2CO_3

7,3 cc H_2SO_4 sättigten 7,3 cc „

Sulfate und Chloride waren also gefällt durch 17,7 cc Na_2CO_3

17,7 cc Na_2CO_3 = 17,7° bleibende Härte.

wir fanden also 22,5° schwindende Härte

17,7° bleibende Härte

daher 40,2° Gesamthärte.

Weiche Wässer sind im Allgemeinen den harten Wässern vorzuziehen. Die letzteren eignen sich gut als Trinkwasser, nicht aber zum Kochen, Waschen oder zum Speisen der Dampfkessel. Auch die meisten Gewerbe müssen auf möglichst weiches Wasser in ihrem Betriebe sehen.

IV. Calcium und Magnesium.

Die Salze dieser beiden Metalle begleiten sich stetig. Das Calcium kann mass- oder gewichtsanalytisch bestimmt werden; für Magnesium hat man nur eine gewichtsanalytische Methode, doch kann man den Magnesiumgehalt auch aus der Menge des Calciums und der Gesamthärte berechnen. Bei der Wahl der Methode verfähre man nach folgenden Prinzipien: Handelt es sich nur um eine Kalkbestimmung, wobei man gelegentlich die Menge des Magnesiums mit erfahren möchte, so bestimme man das Calcium massanalytisch und berechne hieraus und aus der Härte den Magnesiumgehalt. — Will man aber das Magnesium mit möglichster Genauigkeit bestimmen, so ist man genötigt, vorher das Calcium abzuscheiden und in diesem Falle erspart man Arbeit, wenn man das abgeschiedene Calciumoxalat glüht und wägt. Dann also tritt für beide Stoffe die gewichtsanalytische Methode in ihre Rechte, wenn sie auch zeitraubender ist als die massanalytische.

1. Massanalytische Bestimmungen von Calcium und Magnesium.

A. Bestimmung des Calciums.

Hierzu bedarf man

- a) einer $\frac{1}{10}$ normalen Oxalsäure
- b) einer Chamaeleonlösung, welche auf die Oxalsäure gestellt ist.

Um die Zehntelnormal-Oxalsäure darzustellen, wägt man genau 3,15 g reiner, lufttrockner Oxalsäure ab, welche auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand verdampfen muss. Diese 3,15 g Oxalsäure löst man in Wasser und verdünnt die Lösung auf 500 cc.

Als Chamaeleonlösung benützt man am Besten die offizielle, durch Auflösen von 1,0 g KMnO_4 zu 1000 cc; diese Lösung wird nach ihrem Wirkungswert auf die $\frac{1}{10}$ normale Oxalsäure bestimmt, wie folgt:

20 cc der Oxalsäurelösung werden in ein Becherglas gegeben, mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure und mit 50 cc Wasser vermischt und die Flüssigkeit auf 70–80° C. erwärmt; dann lässt man aus einer Giess- oder Glashahnbürette Chamaeleon-Lösung zufließen, bis die Flüssigkeit schwach, aber bleibend rötlich gefärbt wird. Die hierzu nötigen cc Chamaeleonlösung notiert man; sie betragen in einem bestimmten Falle 64,2 cc,

also 32,1 cc KMnO_4 oxydierten 10 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure.

Ausführung der Analyse.

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 cc in einen 250 cc-Masskolben gebracht, mit 25 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure und mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Lösung alkalisch reagiert. Darauf wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, damit das gebildete Calciumoxalat sich schneller absetze. Ist dies geschehen, so kühlt man ab, was durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann. Darauf füllt man den Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Marke, lässt absetzen und nun werden von der Flüssigkeit 70 cc (= 28 cc des untersuchten Wassers und 7,0 cc zur Fällung verwandter $\frac{1}{10}$ Oxalsäure) durch ein trocknes Filter abfiltriert. Diese 70 cc Lösung bringt man in einen geräumigen Kolben, setzt 10 cc verdünnter Schwefelsäure hinzu, erhitzt auf 70–80° C. Dann lässt man Chamaeleonlösung zufließen, bis die schwach rote Farbe bei wenigstens 10 Minuten langem Erhitzen nicht wieder verschwindet.

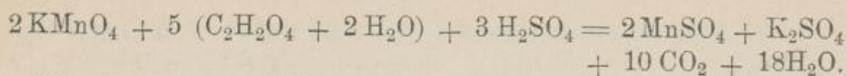
Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen:

CaCO_3 äq. CaSO_4 äq. CaCl_2 äq. CaO .

$\text{CaO} + (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}) = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

56 aeq. 126

28 aeq. 63.



316 aeq. 630

31,6 aeq. 63.

Beispiel. 70 g Filtrat = 28 g eines so behandelten Brunnenwassers brauchten 16,4 cc off. KMnO_4 -Lösung.

Berechnung. **Kalk im Wasser.**

Restanalyse mit direkter Prozentbestimmung.

Abgemessen 100 cc Trinkwasser

mit 25 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure u. Ammoniak gefällt und verdünnt, so dass 250 cc Lösung enthalten 100 cc Trinkwasser und 25 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure; davon abgemessen 70 cc Lösung = 28 cc Trinkwasser und 7 cc $\frac{1}{10}$ Ox.

also in Arbeit genommen 28 cc Trinkwasser

= $\frac{1}{10}$ g-aeq. von CaO.

Gesucht CaO. Mol.-Gew. 56. Aeq.-Gew. 28.

Bis zum deutlichen Ueberschuss zugesetzt 25 cc $\frac{1}{10}$ Oxals.

Der Ueberschuss wurde gemessen durch KMnO_4 (32,1 cc

= 10 cc $\frac{1}{10}$ Oxals.

Verbraucht zur Oxydation überschüssiger $\frac{1}{10}$ Oxalsäure

= 16,4 cc KMnO_4 .

Ueberschüssig zugesetzte $\frac{1}{10}$ Oxalsäure = 7 cc

Durch 16,4 cc KMnO_4 wurden oxydiert $\frac{16,4 \cdot 10}{32,1} = 5,11$ cc

also durch CaO gefällt = 1,89 cc

Misst man von dem gegebenen Wasser 1 g-äq. von CaO ab,

so fällt nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12)

1 cc $\frac{1}{10}$ Oxalsäure = 0,01 % CaO

1,89 cc „ = 0,0189 % CaO

also enthält das untersuchte Wasser in

100 g = 0,0189 g CaO

100000 T. = 18,9 T. CaO.

b) Bestimmung des Magnesiums als MgO durch Differenzrechnung.

Zieht man den Gehalt eines Wassers an CaO von der Gesamthärte ab, so bleibt ein Teil der Härte übrig, der von MgO herrührt. Diese Menge ist aber zunächst durch die äquivalente Menge CaO ausgedrückt und geht durch Multiplikation mit $\frac{5}{7}$ oder 0,7143 in MgO über nach der Formel

$\text{CaO}:\text{MgO} = 56:40 = 1:0,7143.$

In einem uns vorliegenden Falle beträgt
 die Gesamthärte (s. S. 174) = 40,2 Teile CaO in 100000 T.
 das Calciumoxyd (s. oben) = 18,9 Teile CaO in 100000 T.
 Rest 21,3 Teile CaO
 21,3 Teile CaO ist = $21,2 \times 0,7143 = 15,93$ Teile MgO in
 100000 T. Wasser.

2. Gewichtsanalytische Methode.

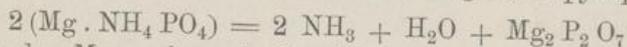
Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums benutzt man von Wasser unter 20 Härtegraden 1000 cc, von härterem Wasser 500 cc, welche nach Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction auf ungefähr 150 g eingedampft werden. Die Flüssigkeit wird dann mit Chlorammoniumlösung und mit Ammoniak versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen, um Ferri- und Aluminiumhydrat abzusecheiden. Ist ein Niederschlag entstanden, so filtriert man diesen ab und fängt das Filtrat in einem *Erlenmeier'schen* Kolben auf, der bei 250 cc einen angeklebtem Papierstreifen als Marke trägt. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit Ammoniumoxalatlösung, so lange noch eine Fällung entsteht; dann füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um und lässt absetzen und erkalten. Nachdem man nun nochmals das Volumen der Flüssigkeit geprüft hat, filtriert man 200 cc der klaren Flüssigkeit ab und stellt sie zur Bestimmung des Magnesiums zur Seite. Den Rest der Flüssigkeit filtriert man in ein besonderes Gefäss und bringt schliesslich den Niederschlag selbst aufs Filter, wäscht den Kolben mittelst einer Federfahne mit wenig Wasser und sammelt auch diese Flüssigkeit ohne Verlust auf dem Filter. Ist die Flüssigkeit abgelaufen, so süsst man den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, bis Lakmuspapier nicht mehr gebläut wird. Man lässt abtropfen und trocknet das Filter im Trockenschrank. Dann löst man den Niederschlag über einem Bogen Glanzpapier von dem Filter, schüttet ihn in einen Porzellan- oder Platintiegel, verbrennt das Filter in einer Platinspirale und glüht Niederschlag und Filterasche schwach. Nach etwa 10 Minuten lässt man erkalten, befeuchtet den Tiegelinhalt mit Ammoniumcarbonatlösung, um etwa gebildetes Ca O in Ca CO₃ zu verwandeln, und trocknet wiederum im Dampfbade vorsichtig ein und glüht nochmals schwach; dann lässt man über Schwefelsäure erkalten und wägt. Hat man das Gewicht notiert, so wird nochmals befeuchtet, getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten über Schwefel-

säure gewogen. Dann zieht man das Gewicht des Tiegels von dem Gesamtgewicht ab, und berechnet den Rest, der aus CaCO_3 besteht, auf CaO durch Multiplication mit 0,56, nach dem Verhältnis: $\text{CaCO}_3 : \text{CaO} = 100 : 56 = 1 : 0,56$.

Beispiel: Das uns vorliegende Wasser ergab aus
 500 cc Wasser = 0,165 g CaCO_3 = $0,165 \times 0,56 = 0,0924$ g CaO .
 100 cc „ = 0,0185 g CaO
 100000 Teile Wasser = 18,5 Teile CaO .

2. Bestimmung des Magnesiums.

Die vorhin zurückgestellten 200 cc Lösung, welche 400 cc Wasser entsprachen, werden mit viel Ammoniak (10%) und schliesslich mit Natriumphosphatlösung im Ueberschuss versetzt. Man lässt 12 Stunden absetzen und bringt dann zunächst die klare Flüssigkeit, zuletzt den Niederschlag aufs Filter, löst den an den Wandungen des Becherglases haftenden Niederschlag mit einer Federfahne ab und bringt ihn ebenfalls aufs Filter, welches man mit ungefähr $2\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak so lange auswäscht, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure übersättigt, durch AgNO_3 -Lösung kaum mehr verändert wird. Dann wird das Filter durch Pressen zwischen Filtrierpapier ein wenig getrocknet, jedoch nicht vollständig, weil es sich sonst weniger gut veraschen lässt, darauf bringt man es mit dem Niederschlag in einen tarierten Porzellantiegel, und glüht den Niederschlag nach Verbrennung des Filters, erst schwach, dann stärker, schliesslich etwa 5 Minuten lang auf einem kleinen Gebläse. Der feuchte Niederschlag besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat ($\text{Mg} \cdot \text{NH}_4 \text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$); durch Glühen verliert er Ammoniak und Wasser und hinterlässt Magnesiumpyrophosphat



aus dem das Magnesium als Oxyd durch Multiplication mit 0,36 berechnet wird:

$$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 : 2 \text{MgO} = 222 : 80 = 1 : 0,36.$$

Beispiel: Das uns vorliegende Wasser ergab aus
 200 cc Lösung = 400 cc Wasser = 0,1821 g $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ = 0,0656 g MgO
 100 cc „ = 0,0164 g MgO
 100000 Teile Wasser = 16,4 Teile MgO .

V. Bestimmung der Schwefelsäure.

Man bestimmt die Schwefelsäure als $\text{SO}_3 = 80$.

a. Annähernd erhält man den Gehalt an SO_3 durch Rechnung aus der bleibenden Härte des Wassers, wenn die Reaction auf Chloride und Nitrate sehr gering ist. — Die bleibende Härte repräsentiert dann diejenige Menge CaO , welche mit SO_3 verbunden CaSO_4 giebt, dieses war nach dem Kochen des Wassers in Lösung geblieben; es verhält sich also

$$\text{CaO} : \text{SO}_3 = 56 : 80 = 1 : 1,43$$

deshalb multipliziere man die bleibende Härte mit 1,43 und erhält dadurch annähernd die Menge des vorhandenen SO_3 .

Beispiel: Bleibende Härte eines Wassers = 11,56°

$$\begin{aligned} \text{SO}_3 \text{ (ohne Berücksichtigung von Cl und N}_2\text{O}_5) &= 1,43 \times 11,56 \\ &= 16,53 \text{ Teile } \text{SO}_3 \text{ in } 100\,000 \text{ Teilen Wasser.} \end{aligned}$$

b) Genau erhält man die Schwefelsäure gewichtsanalytisch durch Fällen des Wassers mit BaCl_2 . 300 cc Wasser werden mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, zum Kochen erhitzt, und darauf mit heisser verdünnter Chlorbaryumlösung (1:40) gefällt, so lange noch eine Vermehrung des entstehenden Niederschlages wahrgenommen werden kann. Alsdann setzt man noch eine kleine Menge kalte konzentriertere Lösung hinzu und lässt erkalten und absetzen. Man bringt nun zuerst die Flüssigkeit aufs Filter, indem man dieselbe an einem Glasstab herablaufen lässt, kocht den im Glas zurückbleibenden Niederschlag einige Male mit destilliertem Wasser aus und bringt ihn schliesslich ohne Verlust, unter Zuhilfenahme einer Federfahne auch aufs Filter. Man lässt abtropfen, presst das Filter zwischen grobem Filtrierpapier ziemlich trocken und bringt es in einen tarierten Porzellan- oder Platintiegel, verbrennt es und glüht den Tiegelinhalt, bis er rein weiss ist. Dann lässt man erkalten und wägt sofort. Der Rückstand besteht aus Baryumsulfat (BaSO_4) = 233 und ergiebt den Gehalt an SO_3 nach dem Verhältnis.

$$233 : 80 = 1 : x; x = 0,3433.$$

Man hat deshalb nur das Gewicht des Rückstandes mit 0,3433 zu multiplizieren, um die darin enthaltene Menge SO_3 zu erhalten.

Weimar's Wasserleitungswasser ergab aus
 300 cc Wasser = 0,0154 g BaSO₄
 = 0,00529 g SO₃
 100 cc Wasser = 0,001763 g SO₃
 100 000 Teile = 1,763 T. SO₃

Ein Pumpenwasser ergab
 aus 300 cc Wasser = 0,2393 g BaSO₄
 in 100,000 Teilen = 27,39 T. SO₃.

Gutes Trinkwasser soll nicht mehr als 8–10 Teile SO₃ in 100 000 Teilen enthalten.

VI. Bestimmung des Chlors.

a) 50 oder 100 cc Wasser werden mit 2–3 Tropfen gelber Kaliumchromatlösung (K₂CrO₄) versetzt und mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃-Lösung bis zur rotgelben Farbe titriert.

1 cc verbrauchter $\frac{1}{10}$ AgNO₃ fällt 0,00355 g Cl. Um den Chlorgehalt von 100 000 Teilen Wasser zu finden, multipliziert man die Anzahl der verbrauchten cc Silberlösung mit 7,1, wenn man 50 cc, oder mit 3,55, wenn man 100 cc Wasser in Arbeit genommen hatte.

b) Wendet man statt 50 cc Wasser 58,5 cc (= 1 g-äq. v. NaCl) an, so zeigt 1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃ = $\frac{1}{10000}$, also in 10 000 Teilen Wasser 1 Teil Chlornatrium an; die zehnfache Menge der verbrauchten cc Silbernitratlösung also die in 100 000 Teilen Wasser enthaltene Menge Chlornatrium.

Leitungswasser aus Weimar brauchte

zu 100 cc Wasser = 0,3 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃.
 enthielt also = 0,3 × 3,55 Teile Cl
 = 1,065 Teile Cl in 100 000 Teilen Wasser.

Pumpenwasser aus Weimar verlangte zur Fällung

in 58,5 cc Wasser = 1,1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃
 enthielt also in 100 000 Teilen Wasser = 11 Teile NaCl.

Gutes Trinkwasser soll nicht mehr, als 2–3 Teile Chlor, entsprechend 3,3–5 Teilen Kochsalz in 100 000 Teilen enthalten.

VII. Bestimmung der Salpetersäure.

Die Bestimmung der Salpetersäure beruht auf der Entfärbung einer Indigolösung durch freie Salpetersäure. Diese Säure färbt Indigo gelb unter Bildung von Nitroprodukten. Da sie aber

auch andere organische Stoffe oxydiert, so muss man dafür Sorge tragen, dass solche in dem zu analysierenden Wasser nicht, oder nur in äusserst geringer Menge vorhanden seien.

Zur Bestimmung bedarf man einer hinreichend verdünnten Indigolösung, reiner konz. Schwefelsäure und reinen gepulverten Kaliumnitrats.

Die Indigolösung wird erhalten, indem man 1 g reines Indigotin mit 20 cc reiner konzentrierter Schwefelsäure innig gemischt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Darauf wird die entstandene tiefblaue Mischung in $1\frac{1}{2}$ Liter destilliertes Wasser gegossen, und das Ganze nach dem Absetzen filtriert. Die Kaliumnitratlösung erhält man durch Auflösen von 0,0962 reinen Kaliumnitrats in 1 Ltr. Wasser (= 0,060 HNO_3 = 0,05143 N_2O_5). Die konzentrierte Schwefelsäure muss sich gegen Brucin- oder Diphenylaminlösung vollständig indifferent verhalten. (S. Erkennung der Salpetersäure S. 162.)

Die Stellung der Indigolösung geschieht nun in der Weise, dass 5 cc der konz. Schwefelsäure mit 5 cc der Kaliumnitratlösung vermischt werden, und zu der Mischung solange tropfenweise Indigolösung gesetzt wird, bis eine blaugrüne Farbe in der Flüssigkeit auftritt, welche einige Minuten stehen bleibt. Ein Überschuss an Indigolösung darf niemals zugesetzt werden. Verbraucht man hierzu weniger, als 5 cc, so verdünnt man die Indigolösung soweit, dass durch 5 cc KNO_3 -Lösung genau 5 cc Indigolösung entfärbt werden. Dann entsprechen

5 cc Indigolösung = 0,060 g HNO_3 in 1 Liter Wasser, oder

weil $\text{HNO}_3 : \frac{\text{N}_2\text{O}_5}{2} = 63 : 54 = 1,0 : 0,857$ ist,

= 0,060 \times 0,857 = 0,05143 g N_2O_5 in 1 Liter Wasser.

Ausführung der Bestimmung.

Man macht zunächst eine Vorprobe, indem man mit der Pipette 5 cc konz. Schwefelsäure in ein kleines Becherglas oder Kölbchen bringt, und hierzu 5 cc des zu prüfenden Wassers zusetzt. Dem Gemisch lässt man nun aus einer Bürette Indigolösung tropfenweise zufließen, bis die blaugrüne Farbe erscheint. Hat man hierzu viel mehr, als 5 cc Indigolösung verbraucht, so verdünnt man das gegebene Wasser soweit mit destilliertem, dass man zur Blaugrünfärbung von 5 cc ungefähr 5 cc Indigolösung

nötig hat. Um einen Überblick zu erlangen, in welchem Verhältnis die Verdünnung zu geschehen hat, muss man daran denken, dass die zugesetzte Indigolösung der gefundenen Salpetersäure nicht direkt proportional ist, sondern das durch eine gewisse Menge Indigolösung unter 5 cc weniger Salpetersäure angezeigt wird, als durch dieselbe Menge über 5 cc. So zeigen an:

cc Indigolösung 0,5 — 0,9 — 1,4 — 1,9 — 2,4 — 2,9 — 3,25 — 3,6
 = Teile HNO_3 0,5 — 1,0 — 1,5 — 2,0 — 2,5 — 3,0 — 3,5 — 4,0
 in 100 000 T. Wasser.

cc Indigolösung 3,95 — 4,3 — 4,65 — 5,0 — 5,2 — 5,4 — 5,6 — 5,75
 = Teile HNO_3 4,5 — 5,0 — 5,5 — 6,0 — 6,5 — 7,0 — 7,5 — 8,0
 in 1000 000 T. Wasser.

cc Indigolösung 5,95 — 6,15 — 6,35 — 6,55 — 6,73 — 6,90 — 7,00
 = Teile HNO_3 8,5 — 9,0 — 9,5 — 10,0 — 10,5 — 11,0 — 11,5
 in 100 000 L. Wasser.

cc Indigolösung 7,3 — 8,0 — 8,5 — 9,0 — 9,5 — 10,0
 = Teile HNO_3 12,0 — 14,7 — 16,8 — 19,3 — 22,3 — 25,3
 in 100 000 T. Wasser.

Hätte man z. B. zu dem Gemisch von 5 cc Schwefelsäure und 5 cc Wasser 6,5 cc Indigolösung zur Blaufärbung nötig gehabt, so zeigen diese etwa 10 Teile HNO_3 in 100 000 Teilen Wasser an. Zur genauen Prüfung verdünnt man also 50 cc des Wassers mit 50 cc destilliertem Wasser. Von dem verdünnten Wasser benützt man je 5 cc zu einem Versuche, deren man 4—6 anstellt und dabei Achtung giebt, dass die Indigolösung vor jedem neuen Zusatze vollständig entfärbt sei. — Aus den erhaltenen Resultaten zieht man das Mittel und stellt es in Rechnung.

Brauchte man zur Bläuung im Durchschnitt, 4,3 cc Indigolösung, so zeigen diese nach obiger Tabelle 5 T. HNO_3 in 100 000 Teilen Wasser an.

Unsere Verdünnung war $2 = 1$, also

100 000 T. ursprünglichen Wassers enthielten 2×5 T. HNO_3
 oder 100 000 Teile Wasser enthielten $0,857 \times 5$ T. N_2O_5
 = 4,285 T. N_2O_5 .

VIII. Bestimmung der salpetrigen Säure und des Ammoniaks.
 gehören nicht in den Rahmen unserer Arbeit.

Trinkwasser ist als schlecht zu bezeichnen,

- a) wenn eine starke Bläuung der Jodzinkstärkelösung bei dem S. 162 beschriebenen Versuche eher, als nach 15 Minuten eintritt,
- b) wenn das von Calcium- und Magnesiumsalzen befreite Wasser, mit *Nessler'schem* Reagens versetzt und von oben her durch die 18 cm hohe Flüssigkeitsschicht beobachtet, mehr als hellweingelb (wie Liq. ammon. anisat.) erscheint.

Zusammenstellung der Resultate.

	Angenommene Grenzwerte	Wasserleitung v. Weimar (gutes Wasser)	Pumpbrunnen v. Weimar (schlechtes Wasser)
in 100 000 Teilen Wasser sind enthalten:			
Abdampfrückstand	50	39,4	127,6
Ca O u. Mg O (Gesamthärte)	18—20	12,2	40,2
Chlor	2—3	1,065	6,64
Schwefelsäure (SO ₃)	8—10	1,763	27,395
Salpetersäure (N ₂ O ₅)	0,5—1,5	—	5,00
Kaliumpermanganat zur Oxydation nötig	0,6—1	0,328	5,17
N ₂ O ₃	Spuren	—	sehr viel (Reaction sof. tiefblau)
NH ₃	Spuren	—	Spuren.

Der Gehalt an Abdampfrückstand und an SO₃ kann bei Wässern, die im Muschelkalk entspringen, stark vermehrt werden, ohne den Wert des Wassers als Nahrungsmittel zu gefährden. Besonders ist hierbei zu berücksichtigen, dass kleine Gemeinden, Dörfer, einzelne Gehöfte, meist nicht in der Lage sind, sich durch Anlegung von Wasserleitungen besseres Wasser zu verschaffen. Hohe Oxydierbarkeit, sowie Vorhandensein von N₂O₃ und NH₃ aber kennzeichnen ein Wasser als „zum Trinken unbrauchbar.“

II. Untersuchung und Reinigung von Kesselspeisewasser.

Der Apotheker hat Interesse daran, zur Speisung seines Dampfapparates kein allzu hartes Wasser zu verwenden. Beim Abdampfen harten Wassers bildet der Rückstand den Kesselstein. Der letztere ist pulverig-locker, wenn er aus Carbonaten des Ca und Mg besteht; er ist dagegen fast zusammenhängend, wenn es viel Sulfate enthält. Man erhält also lockere Kesselsteine aus Wasser mit viel temporärer (schwindender) Härte, dagegen feste Kesselsteine aus Wässern mit hoher bleibender Härte.

Man ermittelt die temporäre und bleibende Härte am besten nach dem von mir veränderten *Hehner'schen* Verfahren, wie S. 173, und erfährt

- a) durch Sättigen mit titrierter Schwefelsäure die Grade temporärer Härte, also die Gramme CaO, welche in 100 000 g Wasser d. i. in Hektoliter Wasser als Bicarbonat gelöst sind;
- b) durch Abdampfen mit titrierter Sodalösung und Zurückmessen des Ueberschusses an Soda mit titrierter Schwefelsäure die Grammen CaO, welche in 1 Hectoliter Wasser als Sulfat oder Chlorid gelöst waren.

Die Reinigung des Wassers geschieht nun dadurch, dass man für jeden Grad temporärer Härte 0,01 g CaO in Form von Kalkbrei zu jedem Liter Wasser zusetzt, so dass eine alkalische Reaction des Wassers kaum nachgewiesen werden kann. Nach kurzer Zeit setzt man für jeden Grad bleibender Härte 0,02 g calcinierte (entwässerte) 100⁰/₀ige Soda*) zu jedem Liter Wasser hinzu und erwärmt das Gemisch bis ungefähr 50⁰ durch Einleiten von Wasserdampf. Nach dem Absetzen des Niederschlages hebt man die klare über dem Niederschlage stehende Wassermenge zum Gebrauche ab.

*) Von Soda mit geringerem Gehalt an Na_2CO_3 nimmt man entsprechend mehr

III. Untersuchung von Harn.

Der Harn, der Abscheidungsstoff der Nieren, besteht aus einer wässrigen Auflösung mehrerer anorganischer Salze und organischer Stoffe. Er ist im normalen Zustande von goldgelber Farbe und hat einen nicht allzustarken eigentümlichen Geruch. Sein äusseres Aussehen, wie auch sein Gehalt werden wesentlich beeinflusst durch die genossenen Speisen und den Gebrauch von Arzneimitteln; aber auch durch krankhafte Erscheinungen im Bereich der harnerzeugenden Organe. Demnach ist die Untersuchung des Harns ein sehr ausgedehntes und schwieriges Feld, das in den Rahmen unseres Planes nicht hineingehört. Trotzdem giebt es Teile dieser Arbeit, die in jeder Apotheke vorkommen und auch im kleinsten Landgeschäft gefordert werden, und deren Kenntnis dem jungen Gehülften von Wert und von Vorteil sein kann. Hierhin gehört die Erkennung des Albumins und die Erkennung und Bestimmung von Harnzucker. Wird die Kenntnis dieser Methoden noch durch einige andere unterstützt und werden noch einige allgemeine Gesichtspunkte für die Beurteilung des Harns hinzugefügt, so ist dadurch zunächst eine Grundlage gewonnen, auf der das Studium der Harnuntersuchung, eines für den Apotheker so überaus wichtigen Zweiges der Analyse, aufgebaut und erweitert werden kann.

Der normale Harn besitzt nach *Vogel* folgende Beschaffenheit:

Farbe: Goldgelb

Beschaffenheit und Consistenz: klar, wässrig, flüssig

Sediment: nicht vorhanden

Reaction: sauer

Spec. Gewicht 1,014—1,027

Bestandteile:

Wasser	96,00
Harnstoff	2,5
Harnsäure	0,05
Calcium- und Magnesiumphosphat	0,08
Saures Natriumphosphat	0,15
Chlornatrium	1,0
Ammoniak	0,6
Freie Säure (Oxalsäure)	0,2

Im kranken Harn findet sich ausserdem noch eine grosse Anzahl organischer Stoffe, von denen hier berücksichtigt werden sollen

Gallenfarbstoffe
Blut
Albumin
Zucker
Sedimente.

A. Qualitative Prüfung.

I. Farbe und Klarheit

erkennt man, indem man den Urin in einem Reagensglase beobachtet.

Die Farbenscala unterscheidet

- a) blasse Harne (farblos-strohgelb),
- b) normale Harne (goldgelb),
- c) hochgestellte Harne (rotgelb-rot),
- d) dunkle Harne (rot bis braune),
- e) graue und grünliche Harne.

Gesunder Harn ist klar und trübt sich auch innerhalb 24 Stunden wenig oder gar nicht. Kranker Harn kann klar sein, ist aber häufig trübe und undurchsichtig und setzt ein Sediment ab.

II. Die Consistenz

des Harns erkennt man beim Ausgiessen. Normaler Harn ist wässrig flüssig, kranker bisweilen dickflüssig und schleimig.

III. Der Geruch

des Harns ist eigentümlich, wird aber bisweilen ammoniakalisch, ätherisch, oder fleischbrühähnlich. Der Gebrauch von Arzneimitteln, mitunter sogar die blosser Berührung damit, ist nicht ohne Einfluss auf den Geruch. Es genügt u. A. das blosser Einreiben mit Terpentinöl, um den Harn nach Veilchen riechend zu machen.

IV. Die Reaction

des Harns ist meist sauer, seltener neutral, und noch seltener amphoter, d. h. blaues Lakmuspapier rötend und rotes bläuend. Reinalkalischer Harn ist kein gesunder Harn. Man erkennt die Reaction durch Auftragen eines Tropfens auf empfindliches Lakmuspapier.

V. Sedimente

bilden sich meist aus vorher trübem Harn. Man bringt den umgeschüttelten Harn in ein Spitzglas oder hohes Champagnerglas, bedeckt dieses mit einer Glasplatte und lässt absetzen. Das nach 12 Stunden erhaltene Sediment beobachtet man unter dem Mikroskop, während der umgeschüttelte Harn schon vorher chemisch untersucht werden kann. Man erkennt dann folgende Unterschiede:

1. Der Urin ist, frisch entleert, klar und trübt sich nach einiger Zeit bis zur Undurchsichtigkeit. Man erwärmt den Harn, dann
 - a) verschwindet die Trübung bei Anwesenheit von Uraten (harnsauren Salzen). Von diesen zeigt
 - α. harnsaurer Natrium und Ammonium aus saurem Harn sehr kleine amorphe, meist rotbraun gefärbte Körnchen, oder kleine prismatische Krystalle,
 - β. harnsaurer Ammon aus alkalischer Flüssigkeit mit Strahlen besetzte Kugeln (Stechapfelform),
 - b) die Trübung verschwindet **nicht** nach dem Erhitzen. Man setzt HCl hinzu, dann entsteht
 - α. keine Lösung: Harnsäure aus saurem Harn bildet Krystalle, in Rhomben, sechsseitigen Blättern und solche mit krummer Oberfläche in sog. Wetzstein- oder Doppelankerform. Befeuchtet man eine Probe des Sediments mit Salpetersäure, trocknet ein und benetzt den Rückstand mit Ammoniak, so entsteht eine schön purpurote Färbung (Murexid-Reaction).
 - β. klare Lösung: Calcium- und Magnesiumsalze.
 - αα. Tricalciumphosphat aus neutralem und alkalischem Harn bildet weissliche Flocken; Dicalciumphosphat aus saurem Harn zeigt farblose Krystalle.
 - ββ. Magnesium-Ammoniumphosphat bildet Krystalle mit abgestumpften Endflächen (Sargdeckelform) nur in alkalischem Harn.
 - γγ. Calciumoxalat entsteht nur aus alkalischem Harn. Seine Krystalle sind characterisiert durch die Briefcouvertform oder erscheinen als abgestumpfte Quadratoctaeder.

2. Der Harn trübt sich nicht bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit; das Sediment enthält

- a) Schleim; wolkiger, durchscheinender Absatz in sauerem Urin am Grunde der Flüssigkeit. Derselbe vermehrt sich auf Zusatz von Essigsäure, löst sich aber bald auf Zusatz von etwas Salzsäure.
- b) Blutkörperchen; geringer roter pulveriger Absatz; der Harn enthält Eiweiss und ist hochgestellt bis dunkel gefärbt. Die Blutkörperchen sind vereinzelt, nicht zu **Geldrollen** vereinigt, zeigen im Centrum einen dunklen Schatten, von einer Aushöhlung herrührend. Im Wasser quellen sie zu kugligen oder linsenförmigen Körpern auf.
- c) Eiter; farblose Körner, den kleinen Körnchen des Schleims ähnlich. Beim Befeuchten mit Eisessig erkennt man deutlich die Anwesenheit eines Kernes in jeder Zelle.
- d) Harnsäure und harnsaurer Natrium an den Krystallformen erkennbar.

Andere Sedimente mögen hier unberücksichtigt bleiben.

Man erkennt in einem vorliegenden Harn: den

VI. Harnstoff,

wenn man circa 100 cc Harn bis zur Extraktkonsistenz eindampft, das Extrakt mit Alkohol auszieht, und den alkoholischen Auszug mit starker, aber reiner, nicht NO_2 -haltiger Salpetersäure versetzt. Ein entstehender krystallinischer Niederschlag besteht aus salpetersaurem Harnstoff.

VII. Harnsäure.

100—150 cc Harn werden mit 5 cc konzentrierter Salzsäure vermischt und 2 Tage bei Seite gestellt. Es entsteht ein rötlich-brauner Absatz von Harnsäure, welcher mit Salpetersäure befeuchtet, eingetrocknet und mit Ammoniak betupft, eine purpurrote Farbe annimmt.

VIII. Calcium- und Magnesiumphosphat und Calciumoxalat.

200 cc Harn werden mit Natronlauge versetzt; es entsteht ein Niederschlag von Phosphaten und Oxalaten. Man übersättigt stark mit Essigsäure; dadurch werden die Phosphate gelöst, während Calciumoxalat als Rückstand bleibt.

Aus der essigsauren Lösung werden Calcium- und Magnesiumphosphat gemeinsam mit Natronlauge gefällt.

IX. Gallenfarbstoffe

erkennt man durch Schichten des Harns über konzentrierte gelbe Salpetersäure. Gallenfarbstoffe erzeugen eine grüne Zone, welche allmählig von untenher in gelb und rot übergeht.

X. Schleim (Mucin).

5 cc Harn werden mit dem gleichen Vol. Wasser gemischt und mit 10–20 Tropfen Essigsäure versetzt. Ist Schleim im Harn, so entsteht eine Trübung, die auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wieder verschwindet.

XI. Blut.

Erwärmt man bluthaltigen Harn mit etwas Salpetersäure, so färbt er sich braunrot. Gleichzeitig entsteht eine Fällung von Eiweiss, welches in diesem Falle nicht weiss, sondern braun aussieht.

Auch die Fällung durch Natronlauge (s. VIII) erscheint hierbei nicht weiss, sondern braun.

XII. Eiweiss.

a) Der durch Filtration oder Erhitzen geklärte Harn wird kochendheiss mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. Bei Gegenwart von Eiweiss im Harn scheidet sich dieses in dicken weissen Flocken ab. Stammt das Eiweiss aus Blut, so ist dasselbe meist rotbraun gefärbt. (S. XI.)

b) In ein Reagensglas giebt man etwas starke Salpetersäure und überschichtet diese mit dem Harn. An der Berührungsstelle entsteht eine weisse Trübung oder ein weisser Niederschlag, welcher selbst dann wahrnehmbar ist, wenn der Harn durch Urate getrübt war. Vorteilhaft filtriert man hierzu den Harn. — Im Laufe von 12–24 Stunden durchdringt die Salpetersäure den Harn und treibt das Eiweiss an die Oberfläche, wo es sich als stärkerer oder geringerer Niederschlag abscheidet und dadurch einen Vergleich mit früheren Proben gestattet. Auf eintretende Färbungen ist hierbei kein Wert zu legen.

c) Eine Probe des Harns wird mit Essigsäure versetzt. Eine hierdurch hervorgerufene Fällung von Schleim (Mucin) wird abfiltriert und das Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung versetzt. Das Eiweiss wird selbst in kleinsten Mengen als weisse Trübung oder weisser Niederschlag abgeschieden.

XIII. Zucker.

a) Eine Probe des Harns wird mit dem vierten Volumteil Natronlauge versetzt. Zu dem Gemisch trüpfelt man Kupfersulfatlösung, wodurch blaues Kupferhydrat gebildet wird. Dieses Kupferhydrat löst sich zunächst in der Flüssigkeit und man hört mit dem Zusatz auf, wenn das Kupferhydrat die Flüssigkeit trübt. Dann erwärmt man. War Harnzucker zugegen, so durchziehen sofort von der Oberfläche aus gelbe trübe Streifen die Flüssigkeit und verwandeln sich beim Kochen in einen kupferroten Niederschlag von Kupferoxydul, Cu_2O . Färbt sich die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit gelbgrün, so ist der Zucker als nachgewiesen nicht zu erachten; die Reduktion rührt dann von anderen im Harn vorhandenen Körpern her.

b) Eine Probe der nach S. 195 erhaltenen *Fehling'schen* Lösung wird mit 3 Vol Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Hat man sich überzeugt, dass die Lösung beim Kochen sich nicht verändert, so setzt man langsam den zu prüfenden Harn hinzu. Bei Gegenwart von Harnzucker entsteht sofort ein ziegelroter bis hochroter Niederschlag durch Reduktion des CuSO_4 zu Cu_2O . — Eiweiss, welches übrigens höchst selten neben Zucker gefunden wird, ist vorher zu entfernen.

c) 2 g Wismutsubnitrat und 4 g Natronweinstein werden in Natronlauge zu 100cc angerieben und das geschüttelte Reagens den Harn vor dem Erwärmen zugesetzt. Bei Anwesenheit von Zucker färbt sich die kochende Mischung grau. *(Harninfusur)*

d. Zuckerhaltiger Harn färbt sich beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge braun.

B. Quantitative Bestimmungen.

I. Spec. Gewicht.

Dieses wird direkt mit der *Mohr'schen* oder *Westphal'schen* Wage erhalten. Man verwendet Harn, der 15°C . besitzt oder dessen Temperatur dieser Zahl nahe kommt. Für jeden Grad über 15° wird 0,000333 zugerechnet, für jeden Grad unter 15° wird eben so viel abgezogen.

Normaler Harn zeigt ein spez. Gew. = 1,014—1,027 bei 15°C .

II. Fester Abdampfrückstand.

Die Mengen der festen Bestandteile werden meist nicht direkt gefunden, sondern mittelst der *Haesler'schen* Zahl. Um die festen Be-

standteile des Harns eines Erwachsenen zu berechnen, muss man nämlich die zwei letzten Stellen des auf 3 Decimalen berechneten spec. Gewichtes des Harns mit 0,233 multiplizieren. Für Kinderharn dient die Zahl 0,166.

Beispiel: Harn eines Mannes: sp. Gew. 1,016; feste Stoffe =
 $16 \times 0,233 = 3,128\%$.

Harn eines Kindes: spec. Gew. 1,014; feste Stoffe
 $= 14 \times 0,166 = 2,324\%$.

III. Die freie Säure

im Harn bestimmt man durch Titration mit $\frac{1}{10}$ KOH. — Genau 10 cc der officinellen Normal-Kalilauge werden in einem 100 cc Kolben mit Wasser auf 100 cc verdünnt und von dieser Lauge so lange zu dem in einem Becherglase befindlichen Harn zugesetzt, bis ein herausgenommener Tropfen auf empfindlichem Lakmuspapier keinen roten Fleck mehr erzeugt.

Benutzt man hierzu unter Zugrundelegung der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (s. S. 12.)

63 g Harn = $\frac{1}{10}$ g-aeq. von Oxalsäure, so ist

1 cc $\frac{1}{10}$ KOH = $0,01\%$ Oxalsäure; bei

6,3 Harn = $\frac{1}{10}$ g-aeq. von Oxalsäure ist

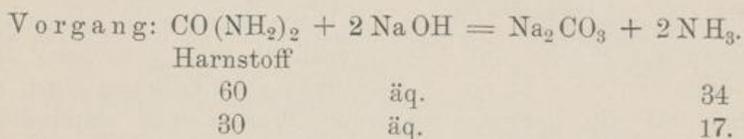
1 cc $\frac{1}{10}$ KOH = $0,1\%$ Oxalsäure.

IV. Harnstoff.

Von dem Bestreben geleitet, dem jungen Analytiker leicht ausführbare Methoden an die Hand zu geben, empfehle ich folgende:

Ein 100 cc fassender, weithalsiger Kolben wird mit frisch geglühtem Natronkalk angefüllt, mit einem dichten, zweimal durchbohrten Kork geschlossen. Die eine Durchbohrung ist mit einem Glasrohr versehen, welches oben in eine zugeschmolzene Spitze ausläuft. Die zweite Oeffnung trägt ein nach abwärts geneigtes Gasleitungsrohr, das mit einem Absorptionsrohr in Verbindung steht. In das letztere bringt man 10 cc $\frac{1}{10}$ Salzsäure oder $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure, und kühlt es in etwas Wasser. Ist der Apparat zusammengesetzt, so überzeugt man sich, dass alles schliesst, indem man einige Luftblasen aus dem Absorptionsgefäß aussaugt. Die Korke schliessen, wenn die Säure im freien Schenkel des Absorptionsrohres niedriger steht, als im anderen Schenkel. Ist dies erreicht, so öffnet man den Kork des Natron-

kalk-Kolbens, lässt 5 cc. Harn hineinfließen und schliesst sofort wieder den Kork. Dann erhitzt man den Natronkalk erst gelinde, dann stark, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar und mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde vergangen ist. Dann bricht man mit einer Scheere die Spitze des zugeschmolzenen Rohres ab und saugt mittelst eines Aspirators wenigstens $\frac{1}{4}$ Stunde Luft durch den Apparat. Hierauf bringt man die Säure ohne Verlust in ein Becherglas, färbt mit Lakmus und titriert mit $\frac{1}{1}$ Kalilauge die unveränderte Säure zurück. — Hierzu kann auch der Apparat S. 132 dienen.



Berechnung:

Abgemessen 5 cc Harn. (Einfache Bestimmung.)
 Gesucht $\text{CO(NH}_2)_2$ Mol.-Gew. 60. Aeq.-Gew. 30.
 Vorgeschlagene $\frac{1}{1}$ Normalsäure = 10 cc.
 Hiervon durch $\frac{1}{1}$ KOH gesättigt = 6 cc.
 Also durch NH_3 gesättigt = 4 cc.
 1000 cc $\frac{1}{1}$ Säure = 17 g NH_3 = 30.0 g Harnstoff.
 1 cc " = = 0,030 g "
 4 cc " = = 0,120 g "
 5 cc Harn enthalten 0,120 g Harnstoff
 100 cc " = 2,40 g Harnstoff (normal!).

V. Harnsäure.

100 cc Harn werden mit 5 cc rauchender Salzsäure versetzt, das bedeckte Becherglas 48 Stunden möglichst in die Kälte gestellt. Die nach dieser Zeit auf dem Boden und am Glase festsitzenden Krystalle werden mit einer Feder mit kurzem Bart losgelöst, auf ein Filter gebracht, mit Wasser bis zum Aufhören der Salzsäurereaktion gewaschen, und endlich bei 100°C bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Normaler Harn enthält etwa 0,05% Harnsäure.

VI. Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure sei hier angeführt, zugleich als Beispiel dafür, in welcher Weise überhaupt Phosphorsäure massanalytisch bestimmt werden kann.

Man titriert Phosphorsäure, frei oder in essigsaurer Lösung durch Uranylacetat (Uranium aceticum). Hierzu bereitet man sich folgende Lösungen:

1. Eine Lösung von officinellem Natriumphosphat; 10,085 g frisches, lufttrocknes, nicht verwittertes Salz werden zu 1 Liter gelöst. 1 cc. dieser Lösung enthält 0,005 g P_2O_5 .

2. Eine Lösung von 50 g Natriumacetat und 50 cc konzent. Essigsäure auf 500 cc verdünnt.

3. Eine Lösung von 35–37 g Uranylacetat zu 1 Liter.

4. Als Indicator benutzt man festes, fein zerriebenes Ferrocyankalium oder eine frisch bereitete Lösung des Salzes (10 = 1).

Die Titerstellung der Uranlösung geschieht nun in der Weise, dass 20 cc Natriumphosphatlösung mit 10 cc saurer Natriumacetatlösung gemischt werden, und die Mischung so lange mit Uranlösung (aus einer Glashahnbürette) versetzt wird, bis ein Tropfen der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit das auf einem weissen Porzellanteller ausgebreitete Ferrocyankalium zu röten beginnt. Dann erhitzt man zum Kochen und setzt, da der Ueberschuss an Uranlösung hierdurch noch gebunden wird, noch soviel Uranlösung hinzu, bis die rote Ferrocyankaliumreaktion soeben wieder auftritt. Man notiert die gesammte Menge verbrauchter Uranlösung, und beginnt einen zweiten Versuch, bei dem man zu dem kochenden Phosphatgemisch beinahe die ganze vorhin gefundene Menge Uransalzlösung auf einmal zusetzt und nun bis zum Eintritt der Endreaktion tropfenweise mit der Lösung vorgeht.

Die nun gefundene Menge Uranacetatlösung ist diejenige, welche 20 cc. Natriumphosphatlösung (= 0,1 g P_2O_5) zu fällen im Stande ist; diese Menge verdünnt man auf 20 cc und stellt danach die ganze Lösung, so dass je

$$\begin{aligned} 1 \text{ cc Uranlösung} &= 1 \text{ cc Natriumphosphatlösung} \\ &= 0,005 \text{ g } P_2O_5. \end{aligned}$$

Ausführung der Bestimmung

Es kann gefordert werden:

1. Bestimmung der gesammten Phosphorsäure,
2. Bestimmung der an Erdalkalimetalle gebundenen Phosphorsäure.
3. Bestimmung der an Alkalimetalle gebundenen Phosphorsäure.

1. Die Bestimmung der Gesamt-Phosphorsäure geschieht in derselben Weise, wie die Titerstellung. 50 cc des Harns werden, als Vorprobe, erst mit 10 cc Natriumacetatlösung und darauf kalt mit Uranlösung versetzt, bis die Flüssigkeit das Ferrocyankalium rötet; dann wird zum Kochen erhitzt und wieder bis zur bleibenden Rötung des Ferrocyankaliums mit Uranlösung vorgegangen. Hat man auf diese Weise die annähernde Menge der nötigen Uranlösung festgestellt, so wird ein zweiter Versuch vorgenommen, bei dem man fast die ganze Menge der Uranlösung auf einmal zur kochenden Flüssigkeit zusetzt. 50 cc Harn werden also mit 10 cc Natriumacetatlösung zum Sieden erhitzt, der grösste Teil der Uranlösung hinzugesetzt, und dann ungefähr die letzten 2 cc tropfenweise zugefügt, bis nach dem Absetzen ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen das auf einem weissen Porzellanteller ausgebreitete Ferrocyankaliumpulver rötet. Benutzt man Ferrocyankaliumlösung, so wird dieselbe in einzelnen Tropfen auf den Porzellanteller gebracht, und jedem Tropfen ein Tropfen Harn soweit genähert, dass sie zusammenfliessen. Bei Ueberschuss von Uranlösung entsteht sofort eine stärkere oder schwächere rote Trübung.

Berechnung.

Jeder verbrauchte cc. Uranlösung zeigt 0,01 % Phosphorsäureanhydrid in 50 cc Harn an, denn

$$\begin{aligned} 1 \text{ cc Uranlösung} &= 0,005 \text{ P}_2\text{O}_5 \\ &= \frac{1}{10000} \text{ von } 50 \text{ g Urin} \\ &= 0,01\% \text{ von } 50 \text{ g.} \end{aligned}$$

Trennung der Erdalkaliphosphate von den Alkaliphosphaten geschieht durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge zum Harn bis zur deutlich alkalischen Reaction. Man lässt den hierbei auftretenden Niederschlag von Calcium- und Magnesiumphosphat absetzen, und filtriert nach einiger Zeit und wäscht die Phosphate mit Wasser aus, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

2. Bestimmung der Phosphorsäure der Erdalkaliphosphate. Die auf dem Filter befindlichen Erdphosphate löst man in verdünnter Essigsäure, durch wiederholtes Begiessen des Filters mit derselben. Das Filter wird dann mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaction und in den gesammelten Filtraten wird die Phosphorsäure bestimmt.

wie unter 1. angegeben wurde. — Durch Rechnung erhält man diese Phosphorsäuremenge, indem man von der Gesamtphosphorsäure die nach 3. bestimmte, an Alkalimetalle gebundene Phosphorsäure abzieht.

3. Bestimmung der durch Alkalimetalle gebundenen Phosphorsäure. Man benutzt hierzu den mit NaOH gefällten Harn, indem man ihn mit Essigsäure übersättigt, und ihn dann ebenso weiter behandelt, wie bei 1. über die Bestimmung der Phosphorsäure beschrieben worden ist.

VII. Bestimmung von Eiweiss.

50 cc Harn werden mit Essigsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde im Kochen erhalten. Das abgeschiedene Eiweiss wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen, dann bei 100° C im Trockenkasten getrocknet und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Menge des vorhandenen Eiweisses.

VIII. Bestimmung von Zucker im Harn.

Am leichtesten ausführbar ist die Bestimmung des Harnzuckers mit *Fehling'scher* Lösung, auch erfordert dieselbe nur Apparate, die in jeder Apotheke vorhanden sein müssen.

Darstellung der *Fehling'schen* Lösung.

1. Man wägt 34,639 g reines trockenes, nicht verwittertes Kupfersulfat ab, löst es in 300 cc Wasser, und verdünnt die Lösung auf 500 cc.

2. Man löst 173 g Natronweinstein (Tart. natronat.) in 300 cc Wasser und mischt diese Lösung mit einer zweiten aus 60 g käuflichen geschmolzenen Natriumhydrats in 60 cc Wasser. Auch dieses Gemisch von beiden Lösungen wird genau auf 500 cc verdünnt. Beide Flüssigkeiten bewahrt man getrennt in Glasstöpselflaschen an einem kühlen Orte auf.

3. Zum augenblicklichen Gebrauch mischt man genau gleiche Volumina der sub 1 und 2 erhaltenen Lösungen. Die dadurch entstehende tiefblaue Farbe muss selbst noch durch 2 Minuten langes Kochen der mit 4 Vol. Wasser verdünnten Lösung unverändert bleiben. Soll nun Zucker im Harn bestimmt werden, so mischt man 30 cc Kupferlösung mit 30 cc Natronweinsteinlösung; ferner bezeichnet man etwa 6 Reagensgläser von 20 mm Weite und

15—18 cm Länge mit den Nummern I—VI auf kleinen Etiquetten, und bringt nun aus einer Glashahnbürette 5 cc der *Fehling'schen* Lösung in jedes Glas und verdünnt sie mit 20 cc Wasser.

Der zu untersuchende Harn wird nun auf Eiweiss geprüft, und dieses, sofern es sich vorfindet, durch Aufkochen und Zusatz weniger Tropfen Essigsäure abgeschieden. Der filtrierte Harn kommt nun in eine Bürette und nun setzt man in das Reagensglas

Nr. I	zu 5 cc	<i>Fehling'scher</i>	Lösung	1 cc	Harn
Nr. II	zu 5 cc	"	"	2 cc	"
Nr. III	zu 5 cc	"	"	3 cc	"
Nr. IV	zu 5 cc	"	"	4 cc	"
Nr. V	zu 5 cc	"	"	5 cc	"
Nr. VI	zu 5 cc	"	"	6 cc	"

und nun erhitzt man gleichzeitig alle Gläser etwa 5 Minuten im Wasserbade bei 100°. Es tritt alsdann die Rotfärbung in allen Gläsern ein; bei einigen Gläsern, in denen die Zuckermenge zur Reduktion der Kupferlösung nicht hinreichte, erscheint die überstehende Flüssigkeit noch blau oder grünlich; in den Fällen aber, wo genug oder mehr Zucker vorhanden war, erscheint die Lösung über dem Kupferoxydul gelb. Man filtriert nun diejenigen Proben, welche die Grenze bilden, die es also dem Auge zweifelhaft lassen, ob noch Kupfer in der Flüssigkeit vorhanden ist, oder nicht. Man verwende dickes Filtrierpapier oder Doppel- filter. — Die klaren Filtrate werden mit Essigsäure übersättigt und mit einer frischbereiteten Lösung von Ferrocyankalium versetzt. Bei Anwesenheit von Kupfersalz in der Flüssigkeit entsteht eine rote Trübung oder Fällung.

Hat man nun 2 benachbarte Gläser gefunden, von denen das eine, z. B. Nr. IV ein Kupfer haltiges, Nr. V dagegen ein von Kupfer freies Filtrat ergab, so ersieht man daraus, dass zur Zersetzung von 5 cc *Fehling'scher* Lösung 4 cc Harn zu wenig, 5 cc Harn aber zu viel Zucker enthielten. Man reinigt deshalb die Gläser und beschickt sie von Neuem mit je 5 cc *Fehling'scher* Lösung und 20 cc Wasser und setzt nun in dem Reagensglas

Nr. I	zu 5 cc	<i>Fehling'scher</i>	Lösung	4,2 cc	Harn
Nr. II	zu 5 cc	"	"	4,4 cc	"
Nr. III	zu 5 cc	"	"	4,6 cc	"
Nr. IV	zu 5 cc	"	"	4,8 cc	"

Man ermittelt nun auf die eben angegebene Weise, welche von 2 benachbarten Lösungen (z. B. 4,6 und 4,8 cc Harn) ein kupferhaltiges und ein kupferfreies Filtrat geben. Dann setzt man in dem Reagensglas

Nr. V zu 5 cc *Fehling'scher* Lösung 4,7 cc Harn und untersucht das Filtrat dieser Mischung nach dem Erhitzen wie vorher. Erwies es sich noch als kupferhaltig, so nimmt man die Mitte zwischen 4,7 und 4,8, also 4,75 cc als die reduzierende Harnmenge an; ist das Filtrat aber kupferfrei, so setzt man 4,65 cc Harn in Rechnung.

Nehmen wir 4,65 cc Harn als die gefundene Menge an, welche 5 cc *Fehling'sche* Lösung reduziert, so werden unter den vorliegenden Verhältnissen

5cc *Fehling'scher* Lösung reduziert durch 0,025 g Harnzucker
und daraus ergibt sich folgende Rechnung:

4,65 cc Harn enthalten 0,025 g Harnzucker

100 cc Harn enthalten $\frac{0,025 \times 100}{4,65}$

$$= \frac{2,5}{4,65} = 0,538 \text{ Harnzucker}$$

d. i. 0,538 % Harnzucker.

Enthält der Harn mehr, als 2,5 % Zucker, so genügt schon 1 cc Harn, um 5 cc *Fehling'scher* Lösung zu entfärben. In diesem Falle verdünnt man den Harn am besten mit 4 Vol. Wasser, und verfährt wie vorher. Natürlich muss man dann das erhaltene Resultat der Verdünnung gemäss mit 5 multiplicieren. Ob die Verdünnung nötig ist, lehrt ein Vorversuch durch Erhitzen von 5 cc *Fehling'scher* Lösung mit 20 cc Wasser und 1 cc Harn. Man verdünnt, wenn das angesäuerte Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung keine Rotfärbung mehr gibt.

Tabelle

der Atomgewichte einiger Elemente.

Aluminium	Al	27,4	Lithium	Li	7
Antimon	Sb	120	Magnesium	Mg	24
Arsen	As	75	Mangan	Mn	55
Baryum	Ba	135	Natrium	Na	23
Blei	Pb	207	Phosphor	P	31
Bor	B	11	Platin	Pt	194,5
Cadmium	Cd	112	Quecksilber	Hg	200
Calcium	Ca	40	Sauerstoff	O	16
Chlor	Cl	35,5	Schwefel	S	32
Chrom	Cr	52,4	Silber	Ag	108
Eisen	Fe	56	Silicium	Si	28
Fluor	Fl	19	Stickstoff	N	14
Gold	Au	197	Strontium	Sr	87,5
Jod	J	127	Wasserstoff	H	1
Kalium	K	39	Wismut	Bi	210
Kohlenstoff	C	12	Zink	Zn	65
Kupfer	Cu	63,5	Zinn	Sn	118

Nachträge.

I. Saturationsanalysen.

4. Acidimetrie.

I. Acetum pyrolignosum rectificatum.

Zusatz zu S. 71 Zeile 7:

„Die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches verlangt in ihrer Neubearbeitung des Artikels Acetum pyrolignosum rectificatum: „100 Teile sollen mindestens 5 Teile Essigsäure enthalten“ u. „10 ccm gereinigter Holzessig müssen wenigstens 8,3 ccm Normalkalilauge zur Sättigung gebrauchen.“

XI. Phosphorsäure.

Freie Phosphorsäure auf acidimetrischem Wege zu bestimmen, galt bisher für nicht möglich, weil bei Anwendung von Lakmus als Indikator das entstehende sekundäre Natriumphosphat Na_2HPO_4 alkalisch reagierte, während Gemische von Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 Lakmus sowohl röteten als auch bläuten; sie verhielten sich amphoter. Prof. E. Geisler aber fand bei der Prüfung des officinellen Natriumphosphats, daß dieses Salz zwar Lakmus bläue, aber Phenolphthaleïn nicht röte. Er begründete auf diese Erfahrung eine acidimetrische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure durch Normal-Natron- oder Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator (Pharm. Centr. Nr. XXXV. 145), nach der im Anschluß an das Arzneibuch folgende Forderung aufgestellt werden könnte:

5 ccm Phosphorsäure sollen unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator 29,5 ccm Normalkalilauge sättigen.

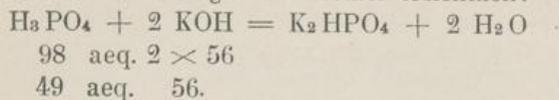
Ausführung.

a) Einfache Bestimmung.

5 ccm Phosphorsäure werden mit der Meßpipette abgemessen, in einem Becherglase mit etwa 10 ccm Wasser und einigen Tropfen

Phenolphthalein versetzt, und mit Normalkalilauge bis zur bleibenden Rötung titriert.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen. Beides ist aus nachfolgender Formel ersichtlich:



Berechnung.

Acidum phosphoricum.

Einfache Bestimmung.

Abgemessen und in Arbeit genommen: 5 ccm Acid. phosphoric. (spez. Gew. 1,154).

Gesucht H_3PO_4 Mol.-Gew. 98. Aeq.-Gew. 49.

Man titriert mit $\frac{1}{2}$ KOH; Phenolphthalein als Indikator.

Gebraucht zur Sättigung 29,5 ccm $\frac{1}{2}$ KOH.

1000 ccm $\frac{1}{2}$ KOH sättigen	49 g H_3PO_4
1 ccm " "	0,049 g H_3PO_4
29,5 ccm " "	$29,5 \times 0,049$ g =
	1,4455 g H_3PO_4

5 ccm Acid. phosphor. enthalten	1,4455 g H_3PO_4
500 ccm " "	144,55 g H_3PO_4
100 ccm " "	28,91 g H_3PO_4
100 g (spez. Gew. 1,154) "	$\frac{28,21}{1,154}$ g H_3PO_4
	= 25,0 % H_3PO_4 .

b) Direkte Prozentbestimmung.

Ausführung. Man schätzt den Gehalt der Säure aus dem spez. Gew., bei offizineller also auf 25%, dann wollen wir die Menge zu verbrauchender $\frac{1}{2}$ KOH Säure auf 25 ccm festsetzen, so daß der Prozentwert von 1 ccm $\frac{1}{2}$ KOH = 1% wäre. Nun ist zunächst die abzuwiegende Menge der Säure aus der Prozentformel zu bestimmen. In dieser, $P = \frac{n}{10a}$, ist bekannt

$$\text{Prozentwert } P = 1$$

$$\text{Normallösung } n = \frac{1}{2} = 1$$

abzuwiegendes Grammaequivalent a ist zu bestimmen; wir verwandeln

$$\text{die Gleichung in } a = \frac{n}{10P} \text{ und erhalten } a = \frac{1}{10 \cdot 1} = \frac{1}{10}.$$

Wir haben also von der Phosphorsäure $\frac{1}{10}$ g-aeq. = 4,9 g abzuwiegen oder $\frac{4,9}{1,154} = 4,25$ ccm abzumessen und dann zu verfahren wie vorher. Ist das spez. Gewicht der Säure nun durch H_3PO_4 allein hervorgebracht worden, so werden wir bei offizineller Säure 25 ccm $\frac{1}{1}$ KOH zur Sättigung nötig haben; enthält sie aber primaeres Calciumphosphat (Acidum phosphoricum ex ossibus oder ad usum technicum), so wird man weniger Normallösung brauchen und die Prozentgehalte, nach dem spez. Gewicht und durch Titration bestimmt, werden nicht übereinstimmen.

Berechnung.

Direkte Prozentbestimmung.

Abgemessen 4,25 ccm = 4,9 g Acid. phosphor.

Gesucht H_3PO_4 Mol.-Gew. = 98 Aeq.-Gew. = 49.

Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOH; Indikator Phenolphthaleïn.

Gebraucht zur Sättigung 25 ccm $\frac{1}{1}$ KOH.

Wägt man von der gegebenen Säure $\frac{1}{10}$ g-aeq. von H_3PO_4

ab, so sättigt nach der Prozentwertformel $P = \frac{n}{10a}$ (S. 21).

1 ccm $\frac{1}{1}$ KOH = 1% H_3PO_4

25 ccm $\frac{1}{1}$ KOH = 25% H_3PO_4

Also enthält die gegebene Phosphorsäure = 25% H_3PO_4 .

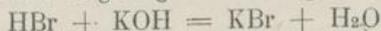
XII. Bromwasserstoffsäure

Anforderung der ständigen Kommission für Bearbeitung des deutschen Arzneibuches:

„5 ccm Bromwasserstoffsäure sollen 18,7 ccm Normalkalilauge sättigen.“

Ausführung. 5 ccm der Säure werden in ein Becherglas gebracht und unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator mit Normalkalilauge bis zur bleibenden Rötung titriert. Der für 100 ccm Bromwasserstoffsäure berechnete Prozentsatz ist dann noch mit dem spez. Gewicht der Säure (1,208) zu dividieren.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen



81 aeq. 56.

Berechnung.

Acidum hydrobromicum.

Einfache Bestimmung.

Abgemessen 5 ccm Acid. hydrobrom. (spez. Gew. 1,208).

Gesucht HBr Mol.-Gew. 81. Aeq.-Gew. 81.

Man titriert mit $\frac{1}{2}$ KOH.

Verbraucht zur Sättigung: 18,7 ccm $\frac{1}{2}$ KOH

1000 ccm $\frac{1}{2}$ KOH sättigen 81 g HBr

1 ccm $\frac{1}{2}$ KOH " 0,081 g HBr

18,7 ccm $\frac{1}{2}$ KOH " 1,5147 g HBr

5 ccm Acid. hydrobrom. enthalten 1,5147 g HBr

500 ccm " " " 151,47 g HBr

100 ccm " " " 30,294 g HBr

100 g (spez. Gewicht 1,208) " 30,294

1,208 =

= 25 % HBr.

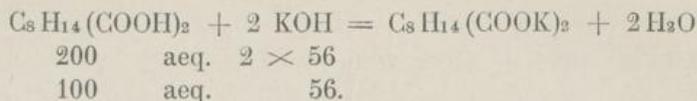
XIII. Kamphersäure.

Anforderung der ständigen Kommission für Bearbeitung des deutschen Arzneibuches:

„1 g Kamphersäure soll 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen.“

Ausführung. Man wägt 1 g Kamphersäure genau ab, bringt sie in ein Becherglas, übergießt sie mit 20 ccm Wasser und erwärmt bis zur Lösung; oder man löst sie in etwa 3 ccm Alkohol und setzt noch etwa 10 ccm Wasser hinzu. Unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator titriert man dann mit $\frac{1}{2}$ Kalilauge bis zur bleibenden Rötung.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen: Kamphersäure $C_8H_{14}(COOH)_2 = 200$ ist eine zweibasische Säure, die durch Oxydation des officinellen Laurineen-Kamphers durch HNO_3 entsteht. Gleichzeitig wird Kamphoronsäure $C_7H_9(OH)(COOH)_2 + H_2O = 218$ gebildet, welche, wie auch anhängende Feuchtigkeit, die officinelle Kamphersäure verunreinigen kann. — Da die Kamphoronsäure aber ein höheres Molekulargewicht besitzt, als die Kamphersäure, so wird 1 g derselben weniger Normalkalilauge zur Sättigung brauchen, als 1 g Kamphersäure. Natürlich wird auch ein feuchtes Präparat weniger Normal-Kalilauge sättigen, als ein reines. Der Umsetzungsvorgang ergibt sich aus folgender Formel:



Berechnung.

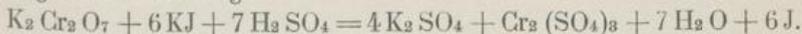
Acidum camphoricum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 1 g Kamphersäure.

Gesucht $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ Mol.-Gew. 200. Aeq.-Gew. 100.Man titriert mit $\frac{1}{1}$ KOHGebraucht zur Sättigung 10 ccm $\frac{1}{1}$ KOH1000 ccm $\frac{1}{1}$ KOH sättigen 100 g $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ 1 ccm $\frac{1}{1}$ KOH „ 0,100 g $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ 10 ccm $\frac{1}{1}$ KOH „ 1 g $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ 1 g Acid. camphor. enth. 1 g $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ = 100% $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ **III. Jodometrie.****I. b) Titerstellung der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung nach Vollhardt. (Zusatz z. S. 106).**

Sehr bequem gestaltet sich diese Titerstellung unter Anwendung von Kaliumdichromat und Jodkalium nach *Vollhardt*. Bringt man zu einer Lösung beider Salze verdünnte Schwefelsäure, so werden durch 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ genau 6 Atome Jod in Freiheit gesetzt, nach folgender Gleichung:



294,7		6 × 127
-------	--	---------

Es sind also 294,8 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aeq. 6 × 127 J49,13 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aeq. 127 J4,913 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aeq. 12,7 g Jaeq. 100 ccm $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Zur Ausführung der Titerstellung benutzt man

1) eine Lösung von 4,913 geschmolzenen reinen Kaliumdichromats zu 100 ccm, 2) reines Jodkalium, frei von jodsaurem Salz, 3) officinelle verdünnte Schwefelsäure. — 1 g Jodkalium löst man in 100 ccm der Kaliumdichromatlösung, in einem Kolben, setzt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt das Gemisch einige Minuten stehen. Dann läßt man aus einer Bürette die zustellende Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die Farbe der Flüssigkeit gelb geworden ist. Darauf fügt man etwas Jodzinkstärkelösung hinzu

und titriert bis zum Verschwinden der **blauen** Farbe, wobei zu berücksichtigen ist, daß die jodfreie Flüssigkeit nicht ganz farblos ist, sondern des Chromisulfats wegen schwach grünlich bleibt. Trotzdem ist der Uebergang ein plötzlicher, und wird durch kurze Uebung leicht und sicher erkannt. — Nach den S. 55 gegebenen Regeln stellt man dann die Natriumthiosulfatlösung so, daß je 10 ccm derselben zur Zersetzung von 10 ccm der Kaliumdichromatlösung hinreichen.

A. Analysen, mit dem Auftreten freien Jods endigend.

Ib. Liquor Kalii arsenicosi.

Zusatz zu S. 109. Z. 19.

Die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches läßt zu dem Liq. Kalii arsenicosi eine fertige Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 ccm Wasser zusetzen. Diese darf ebenfalls nicht durch heftiges Schütteln bereitet werden, weil dadurch ein Teil des Salzes unter CO_2 -Entwicklung zersetzt werden würde. Man hat also das feine Pulver des Salzes in dem Wasser nur durch langsame Bewegung des Gefäßes zu lösen.

B. Analysen, bei denen freies Jod durch Thiosulfatlösung gebunden wird.

VI. Liq. Ferri acetici (S. 120).

Das Präparat führt von jetzt ab den Namen

Liquor Ferri subacetici.

Die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches fordert, daß das Gemisch von 2 ccm des Präparats mit 1 ccm Salzsäure nach dem Verschwinden der rotbraunen Färbung mit 20 ccm Wasser verdünnt werde und nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid bei gewöhnlicher Wärme in geschlossenem Gefäße eine Stunde sich selbst überlassen bleibe. Diese Mischung soll alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 18,5 bis 19,5 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.*

Ausführung und Berechnung s. S. 121.

VII. Ferrum citricum (S. 121).

Die ständige Kommission für Bearbeitung des deutschen Arzneibuches fordert:

„0,5 g Ferricitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung wird bei gewöhnlicher Wärme in geschlossenem Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17–18 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung und Berechnung s. S. 122.

VIII. Ferrum oxydatum saccharatum (S. 122).

Die ständige Kommission für Bearbeitung des deutschen Arzneibuches fordert:

„1 g Eisenzucker werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, die Lösung nach dem Verschwinden der rotbraunen Farbe mit 20 ccm Wasser verdünnt und, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid bei gewöhnlicher Wärme in geschlossenem Gefäße 1 Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5–5,3 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung und Berechnung s. S. 124 oben.

IX. Ferrum carbonicum saccharatum (S. 124).

Die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches fordert:

„1 g zuckerhaltiges Ferrokarbonat werde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen bleibenden Rötung und darauf mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde eine Stunde lang bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17–18,8 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung. Dieselbe ist im Wesentlichen aus der Vorschrift ersichtlich; von der jetzt vorgeschriebenen halbprozentigen Kaliumpermanganatlösung werden zur Oxydation von 1 g Ferr. carb. sacch. etwa 10–12 ccm nötig sein. Sollte durch unvorsichtigen Zusatz die Flüssigkeit deutlich rot geblieben sein, so muß man durch Zusatz von etwas Weingeist die Entfärbung herbeizuführen suchen.

Berechnung s. S. 125.

IX a. Ferrum sulfuricum siccum.

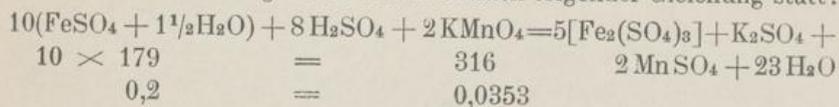
Die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches hat diese Prüfung neu aufgenommen; sie fordert:

„Die Lösung von 0,2 g getrockneten Ferrosulfats in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure werde mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur bleibenden Rötung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, die nötigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlaßt werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben, und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 10,8 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

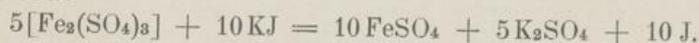
Ausführung ist in der Vorschrift genau angegeben; zur Oxydation von 0,2 g Ferr. sulfur. sicc. sind 7—7,5 ccm 0,5%iger Kaliumpermanganatlösung erforderlich. Die jodhaltige Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bis weingelb titriert, dann mit Stärkelösung versetzt und nun wird abermals bis zur plötzlichen vollständigen Entfärbung mit $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vorgegangen.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.

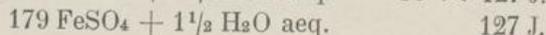
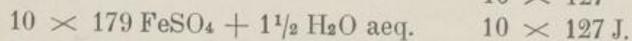
Das kristallisierte Ferrosulfat muß 35—36% Wasser verlieren, um in getrocknetes Ferrosulfat überzugehen; diese Menge bedeutet nahezu $5\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; demnach könnte man dem getrockneten Ferrosulfat die Formel $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 179$ geben. Seine Oxydation durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung findet demnach nach folgender Gleichung statt:



Ferrisulfat und Jodkalium geben Ferrosulfat, Kaliumsulfat und freies Jod:



also sind 10 × 127



Berechnung.

Ferrum sulfuricum siccum.

Einfache Bestimmung.

Abgewogen 0,2 Ferrum sulfuric. sicc.

Gesucht $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Mol.-Gew. 179 Aeq.-Gew. 179.

Man titriert mit $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Gebraucht zur Bindung des freien Jods = 10,8 ccm $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1000 ccm $\frac{1}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigen an 17,9 g $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

1 ccm " " 0,0179 g $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

10,8 ccm " " $10,8 \times 0,0179$ g

= 0,1933 g $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

0,2 g Ferr. sulfur. sicc. enthält 0,1933 g $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

200 g " " " " 193,3 g $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

100 g " " " " 96,65 g $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

= 96,65 g $\text{FeSO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

X. Ferrum pulveratum (S. 127).

Die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches fordert:

„1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (5=1000) bis zur schwachen Rötung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlaßt werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung ist im Vorstehenden genau angegeben; zur Oxydation von 1 g Eisen werden 11—12 ccm der 0,5% gen Kaliumpermanganatlösung erforderlich sein. Im Uebrigen verfährt man, wie früher angegeben.

Chemischer Vorgang, äquivalente Mengen, Berechnung s. S. 127.

XI. Ferrum reductum (S. 129).

- a) In der bisherigen Vorschrift für die Prüfung dieses Präparats sind statt 50 ccm Quecksilberchloridlösung zu setzen: 100 ccm

b) die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches fordert:

1 g reduziertes Eisen werde mit 50 cc Wasser und 5 g gepulvertem Quecksilberchlorid im Wasserbade unter häufigem Umschwenken so lange erwärmt, bis dasselbe (?) gelöst ist, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 cc aufgefällt und filtriert. 10 cc des Filtrats werden zunächst mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur bleibenden Rötung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlaßt werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße eine Stunde stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 cc der Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Ausführung ist im Vorstehenden genau enthalten; zur Oxydation der Lösung von 1 g Ferrum reductum werden etwa 10 cc 0,5%iger Kaliumpermanganatlösung nötig sein.

Chemischer Vorgang, äquivalente Mengen und Berechnung s. S. 129.

IV. Fällungsanalysen.

II. Chloride neben Bromiden.

d) Chlorwasserstoffsäure neben Bromwasserstoffsäure.

Die ständige Kommission zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches fordert:

„10 cc einer Mischung der Bromwasserstoffsäure mit Wasser (3 g = 100 cc) dürfen nach genauer Sättigung mit Ammoniakflüssigkeit und nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 9,3 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.

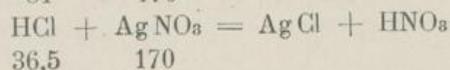
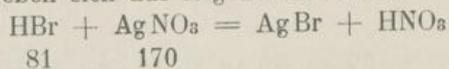
Ausführung. Nach der gegebenen Vorschrift werde 3 g der Säure mit Wasser auf 100 cc verdünnt; von der Verdünnung sollen 10 cc abgemessen und mit Ammoniak genau neutralisiert werden. Hier ist auf das „genau“ besonderer Wert zu legen. Ein geringes Vorwalten der Säure könnte vielleicht das zugesetzte Kaliumchromat in Kaliumdichromat und Bromkalium umsetzen, und dadurch unschädlich werden; ein Ueberschuß an Ammoniak aber würde un-

fehlbar lösend auf das gebildete Silberchromat einwirken, dadurch die Endreaktion verhindern und falsche Resultate ergeben. Deshalb schlägt *Utescher* (Apoth.-Ztg. 1892, Nr. 103 S. 637) mit Recht vor, die Neutralisation vor der Verdünnung der Säure, und nicht mit offiz. Ammoniakflüssigkeit, sondern mit **Normal-Kalilauge** vorzunehmen; er empfiehlt folgende Ausführung:

„3 g Bromwasserstoffsäure werden mit 9,25 ccm Normalkalilauge und hinreichend Wasser zu 100 ccm Flüssigkeit verdünnt, und von dieser Lösung, die für mehrere Versuche hinreicht, werden dann je 10 ccm für eine Bestimmung benutzt.“

Werden bei der Titration mehr als 9,3 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur Rötung verbraucht, so erweist sich der Prozentgehalt der Säure an HBr höher als 25%. Stimmt dieser erhöhte Prozentsatz mit der acidimetrischen Bestimmung des HBr (s. S. 202) und einem höheren spez. Gewicht der Säure, so ist die Säure in der That zu stark; ist dies aber nicht der Fall, so liegt der Verdacht der Anwesenheit erheblicher Mengen Salzsäure vor.

Chemischer Vorgang und äquivalente Mengen.
Beide ergeben sich aus folgenden Formeln



Äquivalentdifferenz: $81 - 36,5 = 44,5$. (Näheres s. S. 142 u. f.)

Berechnung.

Chlorwasserstoffsäure neben Bromwasserstoffsäure.

Einfache Differenzbestimmung.

Abgewogen 3 g Acid. hydrobromic.

mit 9,25 $\frac{1}{10}$ KOH neutralisiert und mit Wasser verdünnt, so daß

100 ccm Lösung enthalten 3 g Acid. hydrobrom. hiervon

genommen 10 ccm Lösung enthaltend 0,3 g Acid. hydrobrom.

also zur Analyse verwandt 0,3 g Acid. hydrobrom.

Gesucht I HBr Mol.-Gew. = Äq.-Gew. = 81

„ II HCl Mol.-Gew. = Äq.-Gew. = 36,5

Man titriert mit $\frac{1}{10}$ AgNO₃

Verbraucht zur Fällung 9,3 ccm $\frac{1}{10}$ AgNO₃

1000 ccm $\frac{1}{10}$ AgNO₃ fällen 8,1 g HBr

1 ccm „ „ 0,0081 g HBr

9,3 ccm „ „ $9,3 \times 0,0081$ g =

0,07533 g HBr

0,3 g	Acid. hydrobrom.	würden	enthalten	0,07533 g	HBr
300 g	"	"	"	75,33 g	HBr
100 g	"	"	"	25,11 g	HBr
				= 25,11 g	HBr.

Dieser Wert entspricht sehr nahe dem durch Acidimetrie gefundenem (s. S. 202), sowie auch dem vorgeschriebenen spez. Gewicht der Säure; hätte man beim Titrieren aber vielleicht 10 ccm $\frac{1}{10}$ AgNO₃ gebraucht, so verlief die Rechnung folgendermaßen:

10 ccm	$\frac{1}{10}$	AgNO ₃	fällen	0,081 g	HBr
0,3 g	Acid. hydrobrom.	würde	enthalten	0,081 g	HBr
100 g	"	"	"	27,0 g	HBr
				= 27%o	HBr.

Der Prozentgehalt über 25%o beträgt 2%o HBr. Er weist auf HCl hin, und steht in demselben Verhältnis zu der gesuchten Menge HCl, wie die Differenz der Äquivalentgewichte von HBr und HCl zu dem Äquivalentgewichte des HCl, also

$$44,5 : 36,5 = 2 : x; x = 1,64\% \text{ HCl}$$

$$\text{u. } 25 - x = 23,36\% \text{ HBr.}$$

IV. Bittermandelwasser.

Zusatz zu S. 156, letzte Zeile:

Spez. Gewicht der Aqua Amygdalarum amararum des Arzneibuches ist 0,970 - 0,980, also ergibt sich die Schlussrechnung:

$$100 \text{ g Aq. Am. am. (spez. Gew. 0,970) enthalten } \frac{0,0972}{0,970} \text{ g}$$

$$= 0,102\% \text{ HCN.}$$

Untersuchung des Trinkwassers.

C. Quantitative Untersuchung.

VII. Bestimmung der Salpetersäure (S. 180.)

Die Bestimmung der Salpetersäure nach der im Lehrbuch angeführten Methode von *Mayrhofer* ist zwar unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln leicht und bequem ausführbar; die Gleichheit der Resultate ist aber von der gleichmäßigen Ausführung außerordentlich beeinflusst, so daß ich mich veranlasst fühle, sei es zur Auswahl, oder zur Vergleichung, die *Marx-Trommsdorfsche* Methode (*Tiemann-Gaertner*, Untersuchung des Wassers, 1889. S. 185 und 360) hinzuzufügen. Diese beruht auf demselben Prinzip, als die von *Mayrhofer*, giebt aber zweifellos bessere Resultate, als diese,

wengleich der Verbrauch von viel concentr. Schwefelsäure und das Arbeiten damit für Viele nicht besonders angenehm ist.

Methode von Marx-Trommsdorf.

Diese Methode beruht auf der Entfärbung von Indigo durch Salpetersäure in heißer, stark saurer Lösung. Man bedarf hierzu folgender Reagentien.

1. Kaliumnitratlösung: 1,871 g reines Kaliumnitrat werden in 1 Ltr destillierten Wassers gelöst; 200 ccm der Lösung werden aufbewahrt, der Rest weggegossen. 1 ccm Kaliumnitratlösung enthält 1 mg N_2O_5 .

2. Titrierte Indigolösung; 1 g Indigotin (chemisch reines Indigblau) wird mit 20 ccm reiner conc. Schwefelsäure im Porzellanmörser zerrieben, und das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann gießt man die entstandene tiefblaue Lösung in 100 ccm destilliertes Wasser und verdünnt die Flüssigkeit soweit, dafs sie in einem Reagenzglas mittlerer Weite (ca. 13 mm) anfängt durchsichtig zu werden. Man stellt sie dann so ein, dafs 6–8 ccm Indiglösung von der aus 1 ccm Kaliumnitratlösung entwickelten Salpetersäure entfärbt werden.

3. Schwefelsäure; dieselbe darf, bei Anwendung reinen destillierten Wassers, die unter IXa und X (S. 162) angegebene Reaktion auf Salpetersäure und Salpetrigsäure nicht geben.

Titerstellung der Indiglösung. 1 ccm Kaliumnitratlösung wird in einem geräumigen Becherglase mit 24 ccm destillierten Wassers gemischt und rasch mit 50 ccm reiner concentr. Schwefelsäure versetzt. Zu der heißen Flüssigkeit läßt man unter beständigem Umschütteln die Indigolösung zerfließen, bis die Flüssigkeit einen bleibenden grünlichen Ton angenommen hat.

Man wiederholt nun den Versuch, jedoch so, dafs man beinahe die ganze, vorhin gebrauchte Menge Indiglösung auf einmal zu der Salpeterlösung zusetzt. Dann läßt man tropfenweise noch soviel Indiglösung zufließen, bis die gewünschte Grünfärbung der Flüssigkeit erreicht ist.

Sind nun bei diesem zweiten Versuche weniger als 6–8 ccm Indiglösung bis zum Eintritt der Endreaktion verbraucht worden, so verdünnt man dieselbe nach den S. 55 gegebenen Regeln soweit, dafs etwa 7 ccm Indiglösung durch die aus 1 ccm Kaliumnitratlösung entwickelte Salpetersäure entfärbt werden.

Durch 2 neue Versuche überzeugt man sich nun von der wirklichen Stärke der Indigolösung und notiert den Wirkungswert auf der Signatur.

Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

Hierzu macht man wenigstens 3 Versuche:

Versuch 1. 25 ccm des zu prüfenden Wassers werden rasch mit 50 ccm conc. reiner Schwefelsäure gemischt und die Mischung durch möglichst raschen Zulauf der Indiglösung titriert, bis die grünliche Farbe der Flüssigkeit eingetreten ist. Hat man hierzu mehr als 7 ccm Indiglösung gebraucht, so verdünnt man das zu untersuchende Wasser soweit mit reinem destillierten Wasser, dafs nun 25 ccm der Verdünnung voraussichtlich 7 ccm Indiglösung entfärben werden. Hätte man z. B. 20 ccm Indiglösung gebraucht, so erhält man den Verdünnungsgrad nach der Proportion:

$$20 : 7 = 25 : x \quad \text{oder} \quad = 100 : y$$

$$\text{dann ist } x = 8,75 \quad y = 35$$

dann bedeutet x die Menge Trinkwasser, die auf 25 ccm, und y die Menge Trinkwasser, die auf 100 ccm zu verdünnen ist. Man wird vorteilhaft das letztere thun, und diese Verdünnung zu den weiteren Versuchen benutzen.

Versuch 2. 25 ccm des verdünnten Trinkwassers werden rasch mit 50 ccm conc. reiner Schwefelsäure gemischt, dann in möglichst raschem Strahle 6 ccm Indiglösung zugefügt, und nun tropfenweise mit der Indiglösung bis zur Endreaktion vorgegangen; man möge jetzt 7,2 ccm Indiglösung gebraucht haben.

Versuch 3. 25 ccm des verdünnten Trinkwassers werden jetzt rasch mit 50 ccm reiner conc. Schwefelsäure und 7,0 ccm Indiglösung gemischt und nun tropfenweise bis zur Endreaktion mit Indiglösung vorgegangen, es sollen wiederum 7,2 ccm Indiglösung gebraucht worden sein.

Berechnung. Abgemessen 8,75 ccm Wasser

Gesucht N_2O_5

Titriert mit Indiglösung, 7 ccm = 1 mg N_2O_5

Gebraucht 7,2 ccm Indiglösung

7 ccm Indiglösung zeigen an	1 mg N_2O_5
7,2 ccm " " "	1.0286 mg N_2O_5
	= 0,0010286 g N_2O_5
8,75 ccm Wasser enthalten	0,0010286 g N_2O_5
100000 ccm " "	$\frac{102,86}{8,75} = 11,75$ y N_2O_5

Untersuchung von Harn.

VIII. Bestimmung von Zucker im Harn.

Zusätze zu S. 197:

Zur Ausführung der ins Lehrbuch aufgenommenen Methode der Zuckerbestimmung im Harn ist es wünschenswert, einen annähernden Begriff von der Menge des vorhandenen Zuckers zu erhalten; dieselbe erhält man durch Versuch 1. der nachstehenden Zuckerbestimmung. — Die im Lehrbuch besprochene Methode giebt zwar sehr genaue Resultate, doch fällt die Beschickung der vielen Reagenzgläser dem Analytiker sehr lästig, so daß er lieber zu der weniger genauen Bestimmung des Zuckers nach der früher üblichen Methode zurückgreift.

Indessen läßt sich die ältere Methode des Arbeitens in offener Schale noch in folgender Weise verbessern, wobei insbesondere dem Umstande Rechnung getragen ist, daß die zur Zersetzung der Kupferlösung nötige Menge Harn auf einmal der Kupferlösung zugesetzt wird. Die Endreaktion bildet das vollständige Verschwinden von Kupfersalz aus der Lösung, und wird auf folgende Weise gut erkannt:

Auf einer Porzellanplatte verteilt man einzelne Tropfen einer Mischung aus gleichen Teilen off. Ferrocyankaliumlösung und Essigsäure; zum Entnehmen der Lösung aus der Schale dient eine in eine lange dünne Spitze ausgezogene Glasröhre; berührt man mit dieser das Flüssigkeitsniveau, so steigt in die Kapillare eine minimale Menge Flüssigkeit, welche dann an die Ferrocyankaliumtropfen geblasen wird. Durch Absetzen klärt sich die Flüssigkeit bald vollkommen, so daß eine Filtration der obersten Flüssigkeitsschichten überflüssig erscheint.

Ausführung. Man stellt folgende 3 Versuche an:

Versuch 1. 10 ccm *Fehling'sche* Lösung werden mit 40 ccm Wasser verdünnt, in einer Schale zum Sieden erhitzt und aus einer Bürette der zu untersuchende Harn in die Flüssigkeit eingeträufelt. Bei anhaltendem Kochen, bei dem man die starke Erhitzung der von der Flüssigkeit nicht bedeckte Gefäßwände verhüten muß, bildet sich rotes Kupferoxydul, und die blaue Farbe der Flüssigkeit nimmt allmählich ab. Wenn die Farbe als bläulich nicht mehr erkannt wird, prüft man mit essigsaurer Ferrocyankaliumlösung, wie oben mitgeteilt, und notirt die Anzahl der verbrauchten ccm Harns, wenn die Lösung kein Kupfer mehr enthält und der Ferrocyankaliumtropfen

Fehling'sche Lösung.

Rp. I.	Sartor. natron.	34,6
	schw. w. Aq. d.	60,0
II.	Natr. caustic.	12,0
	schw. w. Aq. d.	12,0
	Misce solut.	
	Aq. dest. ad	100,0
	#	
Rp.	Cupr. sulfm. pur.	2,0
	Aq. destill.	100,0
	us.	
	#	

Böttger's Reagens.

für Ammoniumstickstoffbestimmung im Harn

Rp.	Bism. subn.	2,0
	Sartor. natr.	4,0
	Natr. caustic.	10,0 - 15,0
	Aq. destill.	85,0 - 90,0

Einfache quantitative Bestimmung von Ammoniumstickstoff im Harn.

2 ccm. fertiger Fehling'scher Lösung werden mit 2 ccm. Aq. dest. verd. und in einem trockenen Köpfchen der für Kupferringe Harn zugegeben. Die verdünnte Kupferlösung (bis zur Verdünnung von Cu_2O) im Harn wird in Zerst. 20 verd. und ergibt direkt den 10. Theil Ammoniumstickstoff im Harn.

