

R. Weinland

Anleitung für das Praktikum

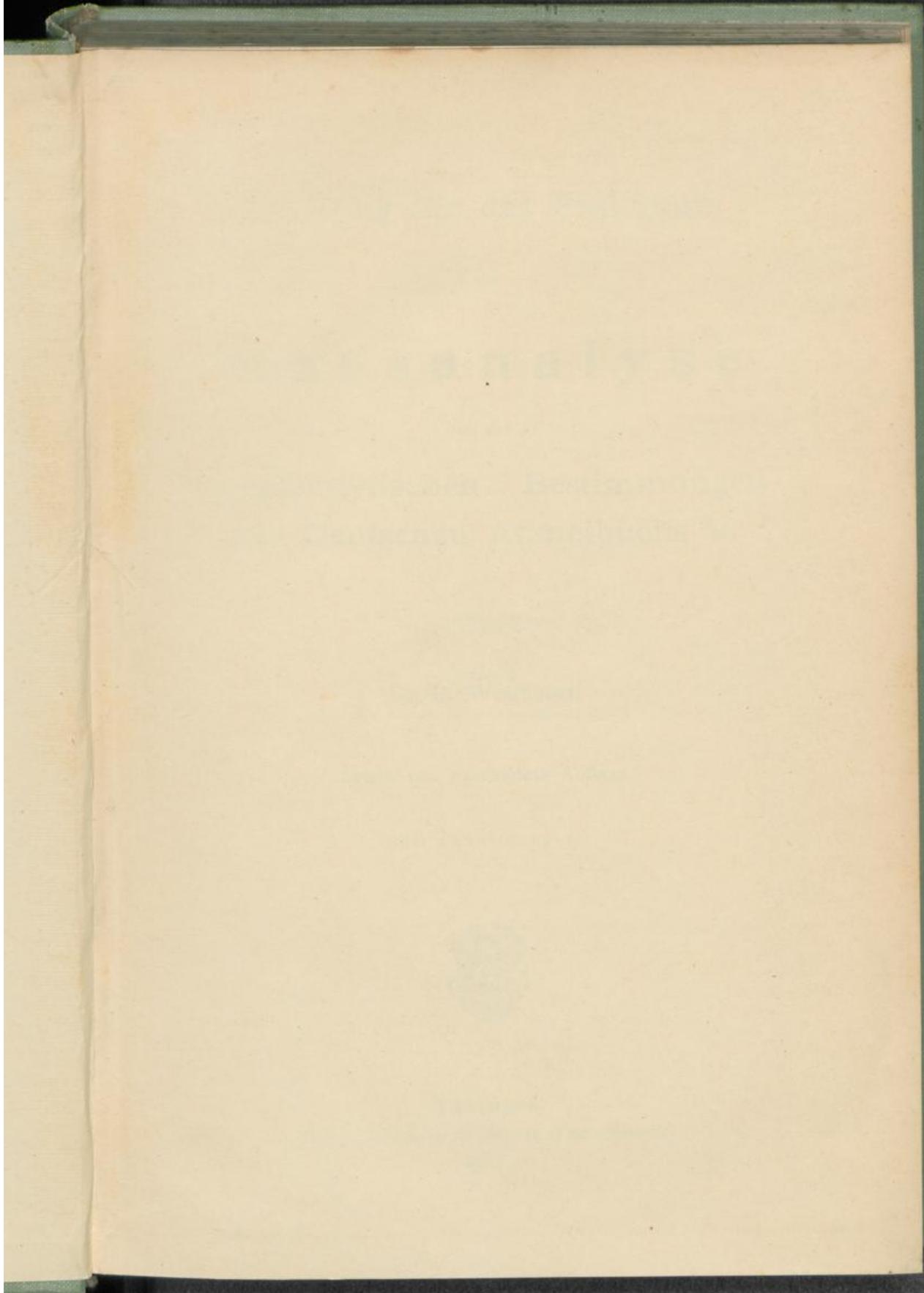
in der

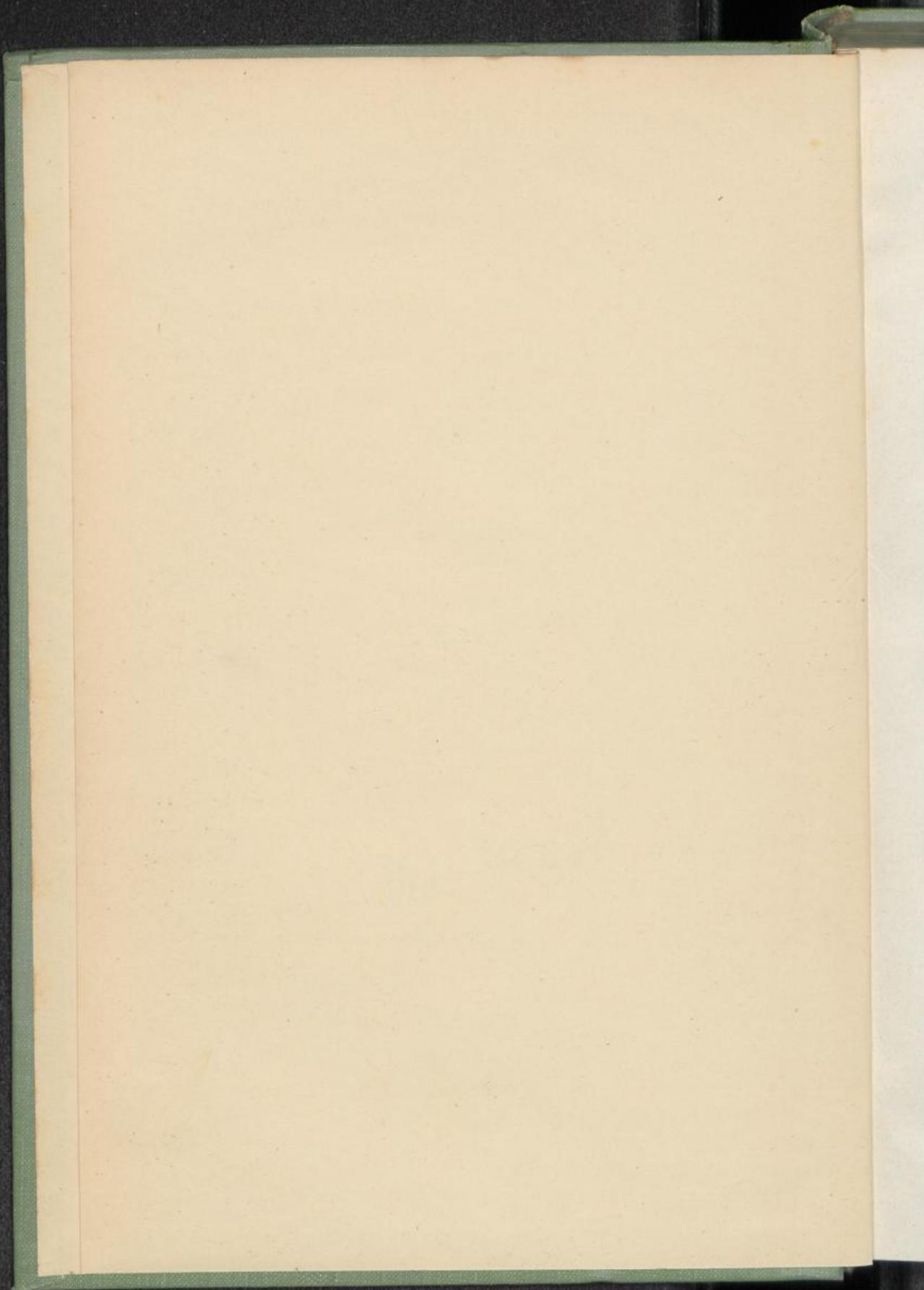
Massanalyse

Dritte, neubearbeitete Auflage



Dv 4531³





Anleitung für das Praktikum

in der

Massanalyse

und den

massanalytischen Bestimmungen
des Deutschen Arzneibuchs V.

Verfaßt von

VERLAGSSTELLE
VERLAGSSTELLE

^{udolf}
Dr. R. Weinland,

a. o. Professor an der Universität Tübingen.

Dritte, neu bearbeitete Auflage.

Mit 3 Abbildungen.



Tübingen

Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck)

1911.

Abteilung für das Praktikum

Massanalyse

inorganischen Bestimmungsmethoden
des Deutschen Arzneibuchs V.

ALLE RECHTE VORBEHALTEN.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Naturwiss. Abt. -
DÜSSELDORF
V4574

DRUCK VON H. LAUPP JR IN TÜBINGEN.



Vorwort zur zweiten Auflage.

Die vorliegende Anleitung hatte ich ursprünglich für das Praktikum in der Maßanalyse im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgearbeitet, infolge mehrfacher Nachfrage und Aufforderung habe ich mich jedoch entschlossen, sie dem Buchhandel zu übergeben.

Auf die Prinzipien und Absichten, die mich geleitet haben, will ich im einzelnen hier nicht eingehen, ihre Begründung wird sich dem Leser bei der Benützung ergeben. Nur auf einige Punkte sei hier kurz hingewiesen.

Die Anleitung soll ein Führer im Praktikum unter der Leitung des Assistenten sein. Die Darstellung ist so gehalten, daß den Praktikanten möglichst viel zur eigenen Ueberlegung überlassen bleibt.

Alle gebräuchlichen maßanalytischen Methoden sind an Beispielen erörtert, zahlreiche speziellere sind erwähnt. Die Anwendungen der Maßanalyse durch das Deutsche Arzneibuch IV sind eingehend behandelt, die Bestimmungen von Alkaloiden, von Säure-, Ester- und Jodzahlen werden zunächst an den reinen Stoffen ausgeführt.

Ich habe es vorgezogen, nicht auf umständliche Weise wirkliche Normallösungen herstellen zu lassen, sondern, wie man in der Praxis verfährt, annähernde Normallösungen, deren Titer festgestellt wird. Indessen ist die Bereitung von wirklichen Normallösungen auch angegeben.

Sodann ist bei allen Methoden auf die Ermittlung der Genauigkeit, welche sich bei einer Bestimmung erreichen läßt, besonderer Wert gelegt.

In manchen Fällen habe ich auf ausführliche Darstellung der überall verbreiteten Lehrbücher verweisen können, und an zahlreichen Stellen Zitate der Literatur angeführt. Es soll dadurch der Studierende veranlaßt werden, die betreffenden Fragen in verschiedener Darstellung und besonders auch in Originalabhandlungen zu lesen.

Ich hoffe, daß die Anleitung sich als brauchbar erweisen wird.

Tübingen, Mai 1906.

Der Verfasser.

Verzeichnis der Werke

Das Verzeichnis der Werke des Verfassers ist in drei Abtheilungen eingetheilt: I. Die Werke des Verfassers in deutscher Sprache; II. Die Werke des Verfassers in fremder Sprache; III. Die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

In der ersten Abtheilung sind die Werke des Verfassers in deutscher Sprache aufgeführt, in der zweiten die Werke des Verfassers in fremder Sprache, und in der dritten die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

Das Verzeichnis der Werke des Verfassers ist in drei Abtheilungen eingetheilt: I. Die Werke des Verfassers in deutscher Sprache; II. Die Werke des Verfassers in fremder Sprache; III. Die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

In der ersten Abtheilung sind die Werke des Verfassers in deutscher Sprache aufgeführt, in der zweiten die Werke des Verfassers in fremder Sprache, und in der dritten die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

Das Verzeichnis der Werke des Verfassers ist in drei Abtheilungen eingetheilt: I. Die Werke des Verfassers in deutscher Sprache; II. Die Werke des Verfassers in fremder Sprache; III. Die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

In der ersten Abtheilung sind die Werke des Verfassers in deutscher Sprache aufgeführt, in der zweiten die Werke des Verfassers in fremder Sprache, und in der dritten die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

Das Verzeichnis der Werke des Verfassers ist in drei Abtheilungen eingetheilt: I. Die Werke des Verfassers in deutscher Sprache; II. Die Werke des Verfassers in fremder Sprache; III. Die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

In der ersten Abtheilung sind die Werke des Verfassers in deutscher Sprache aufgeführt, in der zweiten die Werke des Verfassers in fremder Sprache, und in der dritten die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

Das Verzeichnis der Werke des Verfassers ist in drei Abtheilungen eingetheilt: I. Die Werke des Verfassers in deutscher Sprache; II. Die Werke des Verfassers in fremder Sprache; III. Die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

In der ersten Abtheilung sind die Werke des Verfassers in deutscher Sprache aufgeführt, in der zweiten die Werke des Verfassers in fremder Sprache, und in der dritten die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

Das Verzeichnis der Werke des Verfassers ist in drei Abtheilungen eingetheilt: I. Die Werke des Verfassers in deutscher Sprache; II. Die Werke des Verfassers in fremder Sprache; III. Die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

In der ersten Abtheilung sind die Werke des Verfassers in deutscher Sprache aufgeführt, in der zweiten die Werke des Verfassers in fremder Sprache, und in der dritten die Werke anderer Autoren über den Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

Am Charakter der Anleitung habe ich nichts geändert. Dagegen ist der Inhalt sorgfältig durchgesehen und gegebenen Falles entsprechend den jetzigen Kenntnissen abgeändert worden. Hiervon wurden unter Anderem die Auseinandersetzungen über die alkalimetrischen und acidimetrischen Indikatoren in Folge der Untersuchungen von A. Hantzsch in den letzten Jahren betroffen.

Sodann machte das Erscheinen der fünften Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs eine Anzahl von Aenderungen und außerdem die Neuaufnahme einer Reihe von Bestimmungen nötig. Sämtliche maßanalytischen Prüfungen des Deutschen Arzneibuchs V sind ihrem Wesen, ihrer Ausführung und ihrer Genauigkeit nach besprochen, auch sind Modifikationen von ihnen, wo es nötig erschien, angegeben.

Viele maßanalytischen Methoden und Verfahren habe ich andeutungsweise mitgeteilt, um ihre Anwendbarkeit zur Lösung analytischer Aufgaben und die Richtung der jetzigen Forschung zu zeigen, und um zur Auffindung neuer Wege anzuregen.

Die Apparate hat Herr Assistent Ernst Büttner gezeichnet, wofür ich ihm bestens danke; er hat mich auch beim Lesen der Korrekturen tatkräftig unterstützt.

Tübingen, Juli 1911.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage

Die dritte Auflage des Buches hat sich im Vergleich zur zweiten Auflage in wesentlichen Punkten verändert. Die wichtigsten Änderungen sind:

1. Die Darstellung der Grundlagen der ...

2. Die Erweiterung des Stoffes um ...

3. Die Neuauflage der ...

Der Verfasser

...

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Allgemeines	1
Geschichtliches	2
Meßgefäße	4
Prüfung der Meßgefäße	8
Lösungen	11
Urtitersubstanzen	13
Alkali- und Acidimetrie	15
Indikatoren	15
Darstellung von $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure	24
Darstellung von $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge	26
Darstellung von $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure	28
Darstellung von $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge (kohlenstofffrei)	28
Verschiedene Titerermittlungen von n-Säuren und Basen	30
Acidimetrie	31
Anorganische Säuren	31
Organische Säuren	37
Alkalimetrie	39
Säurezahlen, Säuregrade, Esterzahlen, Verseifungszahlen etc. von Wach- arten, Fetten, aetherischen Oelen, Balsamen, Harzen etc.	46
Wacharten	50
Fette und Oele	54
Aetherische Oele	56
Harze	59
Balsame	60
Wasserstoffsperoxydlösung, Säuregehalt	63
Tamarindenmus, Säuregehalt	63
Honig, Säuregehalt	63
Alkaloidbestimmungen	63
Chinarinde	70
Tollkirschen-, Bilsenkraut-Blätter etc.	74
Brechnuß etc.	76
Breachwurzel etc.	77
Granatwurzelrinde	78
Morphin im Opium etc.	79
Formaldehydbestimmungen	83
Alkali in Seifen	84
Jodometrie	85
Darstellung von $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung	87

Darstellung von $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung	89
Darstellung von $\frac{1}{10}$ n-arseniger Säure-Lösung	90
Chlor, Jod, Hypochlorite, Chlorate, Superoxyde, durch Jodwasserstoff re- duzierbare Säuren, Ferrisalze, Cuprisalze, Phenol	90
Bestimmungen, bei denen das Jod oxydierend wirkt	110
Arsenige Säure, Antimonoxyd etc.	110
Schweflige Säure, Thioschwefelsäure	111
Schwefelwasserstoff	112
Zinnchlorür	112
Quecksilber in Merkurisalzen, Quecksilberchloridpastillen etc.	112
Merkurisalicylsäure	113
Formaldehyd	114
Blausäure, Rhodanwasserstoffsäure	115
Jodzahlen von Fetten und fetten Oelen	115
Oxydimetrie	120
Kaliumpermanganatlösung, Einstellung	120
Eisen in Ferrosalzen	123
Metallisches Eisen	124
Eisen in Ferrisalzen	124
Bestimmung oxydierender Stoffe mittels einer gegen Permanganat einge- stellten Ferrosulfatlösung	125
Oxalsäure etc.	126
Salpetrige Säure	127
Manganosalz	127
Ferrocyankalium	129
Titrationen mittels 3-wertigen Titans	130
Organische Substanz im Wasser	131
Maßanalytische Bestimmungen, welche auf der Schwer- löslichkeit einiger Schwermetallsalze (Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Rhodan- und Schwefelsilber; Merkurirho- danid; Kupferrhodanür; Uranylphosphat u. a.) beruhen . . .	133
Darstellung von $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat- und $\frac{1}{10}$ n-Chlornatriumlösung	133
$\frac{1}{10}$ n-Rhodanammonlösung	134
Chlor, Brom, Jod und Rhodan in Salzen	135
Chlor in Chloraten, Perchloraten etc.	139
Blausäure	140
Silberbestimmung	141
Quecksilberbestimmung im Merkurinitrat, in der Quecksilbersalbe etc.	143
Kupferbestimmung	145
Zink-, Kobalt-, Nickel- und Bleibestimmung	145
Senföl	145
Phosphorsäure mittels Uranlösung	149
Zuckerbestimmung	150

Allgemeines.

Viele Stoffe können gewichtsanalytisch nur auf umständliche oder indirekte Weise oder überhaupt nicht bestimmt werden. Es sei z. B. Salzsäure bei Gegenwart von Natriumchlorid in einer Lösung zu bestimmen. Nach den Methoden der Gewichtsanalyse müßte man in einer Portion das Gesamtchlor mit Silbernitrat fällen, in einer andern die Menge des Natriums ermitteln. Das wäre indessen eine umständliche und indirekte Lösung der Aufgabe. Es handelt sich darum, die Säure zu bestimmen, d. h. das Wasserstoffion, und hierfür liefert die Maßanalyse die Methoden. Man verfährt so, daß man zu der betreffenden Salzsäure ein solches Volumen einer Lösung von bekanntem Gehalt an Kaliumhydroxyd hinzufügt, als gerade zur Neutralisation erforderlich ist (diesen Punkt zeigen die sogenannten Indikatoren an). Aus der verbrauchten Menge Kaliumhydroxyd kann man leicht den Gehalt der Lösung an Salzsäure berechnen. Ganz allgemein bestimmt man den Gehalt einer Flüssigkeit an Säure, d. h. an Wasserstoffion, auf maßanalytischem Wege und ebenso die Menge einer Base, d. h. Hydroxylion.

Es sei ferner Chlor bei Gegenwart von Salzsäure in wässriger Lösung zu bestimmen. Maßanalytisch fügt man überschüssiges Kaliumjodid hinzu und dann so viel einer Natriumthiosulfatlösung, bis das Jod gerade verschwunden ist. Gewichtsanalytisch müßte man etwa das Chlor durch einen Kohlensäurestrom in schweflige Säure leiten und dann die gebildete Salzsäure mit Silbernitrat fällen. Oder man müßte das Chlor schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydieren lassen und dann deren Menge bestimmen.

Handelt es sich darum, die Menge Sauerstoff zu bestimmen, die eine Lösung von Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Kaliumchlorat, Wasserstoffsuperoxyd zu liefern vermag, oder die Menge Chlor, die Braunstein aus Salzsäure entwickelt, so führt der maßanalytische Weg am raschesten und sichersten zum Ziele.

Bestimmungen von Verseifungszahlen und Jodzahlen endlich können überhaupt nur maßanalytisch ausgeführt werden.

Aber die Maßanalyse wird nicht nur in diesen Fällen benützt, sondern, weil sie viel rascher zum Ziele führt, auch häufig da, wo die Gewichtsanalyse leicht und sicher ausführbar ist. Sie ist daher sehr beliebt bei schnell und wiederholt auszuführenden Bestimmungen einer und derselben Substanz, bei der Verfolgung von chemischen Prozessen etc.

Im allgemeinen liefert, wenn man sowohl gewichtsanalytisch als maßanalytisch vorgehen kann, die Gewichtsanalyse das genauere Ergebnis, da das Abwägen einer Substanz genauer ist, als das Abmessen von Flüssigkeiten; aber wo es sich um die Bestimmung von sehr kleinen Mengen (wenigen mg) handelt, ist die Maßanalyse der Gewichtsanalyse überlegen, da man so verdünnte Lösungen anwenden kann, daß die Anzahl verbrauchter ccm nicht zu klein ist.

Das Verfahren der Maßanalyse unterscheidet sich, wie aus dem obigen Beispiel der Bestimmung der Salzsäure ersichtlich ist, von demjenigen der Gewichtsanalyse dadurch, daß beim ersteren eine Lösung bekannten Gehaltes bis zur Vollendung einer Reaktion¹⁾ zugesetzt wird, und daß dann aus dem Volumen der zugesetzten Lösung die Menge des zu bestimmenden Stoffes berechnet wird, während man bei der Gewichtsanalyse von dem reagierenden Stoff einen mehr oder weniger großen Ueberschuß anwendet und das Gewicht des Reaktionsproduktes (des abgeschiedenen Stoffes oder eines gebildeten Gases) bestimmt.

Geschichtliches.

Aus einer interessanten geschichtlichen Abhandlung von L. L. de Koninck²⁾ betitelt »Historique de la méthode titrimétrique«³⁾ sei das folgende mitgeteilt. Die Idee, die zur Vollendung einer Reaktion nötige Menge eines Stoffes dadurch zu bestimmen, daß man das dazu erforderliche Volumen einer Lösung desselben mißt, stammt von dem Industriellen Descroizilles (1751—1825); er ermittelte im Jahre 1795 die Bleichkraft von Hypochloritlösungen, indem er feststellte, wieviel Indigolösung eine bestimmte Menge davon zu entfärben vermochte. 1801 stellte Lampadius (1772—1842) den Gehalt einer Rohsoda fest, indem er zu ihrer Lösung so lange konz. Schwefelsäure hinzufügte, bis Curcumapapier nicht mehr gebräunt wurde. 1806 beschrieb Descroizilles ein Alkalimeter zur Bestimmung der Soda (Indikator Veilchensyrup). Anstelle der empirischen Verfahren und Instrumente von Descroizilles setzte in den folgenden Jahrzehnten Gay-Lussac rationelle Methoden und Gefäße, die sich vom metrischen System ableiteten, er führte die Bürette und die Pipette ein. Es ist nicht der Erfinder, aber der Gründer der Maßanalyse. 1824 veröffentlichte er eine Abhandlung über die Titration des Chlorkalks, 1828 über diejenige der Pottasche (Indikator Lackmus), 1832 teilte er die bekannte Bestimmung des Silbers mit, 1835 die Titration der Hypochlorite mittels arseniger Säure. 1840 führte Dupasquier die Jodlösung in die Maßanalyse ein. Die Bedeutung und die große Anwendbarkeit der jodometrischen Methoden zeigte Bunsen 1843. Die Titration von Eisen mit Permanganat veröffentlichte Margueritte 1846. Die Bedeutung der titrimetrischen Methoden wurde nur langsam erkannt. Berzelius schrieb 1830, es sei zu hoffen, daß diese analytische Methode sich

1) In vielen Fällen erkennt man das Ende einer Reaktion erst auf Zusatz eines kleinen Ueberschusses der betreffenden Lösung.

2) Bull. de l'Assoc. Belge des Chimistes 15, 28, 73. 1901.

3) Maßanalyse heißt méthode titrimétrique oder dosage à liqueurs titrées, Bestimmung mit betitelten, soviel wie beglaubigten, beurkundeten Lösungen. Hiervon leiten sich unsere Bezeichnungen titrieren, Titration etc. ab.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Die allgemeine Natur, wenn man sowohl geschichtlich als auch
analytisch vorgehen kann, die Gewichtsanalyse der gasförmigen Körper,
die das Abwägen einer Substanz genannt ist, die die Lösung der
Flüssigkeiten, aber auch es sich um die Bestimmung von einer kleinen
Menge handeln mag, besteht, in der Maßanalyse der Gewichtsanalyse
bestehen, da man so verschiedene Lösungen anwenden kann, daß die An-
zahl verschiedener nur nicht zu klein ist.

Das Verfahren der Maßanalyse unterscheidet sich, wie aus dem obigen
Beispiel der Bestimmung der Salzsäure ersichtlich ist, von demjenigen
der Gewichtsanalyse dadurch, daß beim ersteren eine Lösung bekannter
Menge für die Vollendung einer Reaktion zugemessen wird, und daß
dann aus dem Volumen der bekannten Lösung die Menge der zu der
bestimmten Stelle bezühnend wird, während man bei der Gewichtsanalyse
von dem reagierenden Stoff einen mehr oder weniger großen
Überschuß anwendet und aus Gewicht des Reaktionsproduktes (des
abgeschiedenen Stoffes oder eines gelösteten Gases) berechnet.

Geschichtliches.

Das erste wissenschaftliche geschichtliche Abhandlung von der Methode der
Gewichtsanalyse ist die "methode des Abwägens" von Lavoisier und Berthollet
im Jahr 1789, die in der "Méthode de Chimie" enthalten ist. In dem
ersten Teil dieser Abhandlung wird die Methode der Abwägen als die
einfachste und sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines
bestimmten Stoffes bezeichnet. Die Methode der Abwägen ist die
einfachste und sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines
bestimmten Stoffes. Die Methode der Abwägen ist die einfachste und
sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines bestimmten Stoffes.
Die Methode der Abwägen ist die einfachste und sicherste Methode zur
Bestimmung der Menge eines bestimmten Stoffes. Die Methode der
Abwägen ist die einfachste und sicherste Methode zur Bestimmung der
Menge eines bestimmten Stoffes. Die Methode der Abwägen ist die
einfachste und sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines
bestimmten Stoffes. Die Methode der Abwägen ist die einfachste und
sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines bestimmten Stoffes.

- 1) Die Methode der Abwägen ist die einfachste und sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines bestimmten Stoffes.
- 2) Die Methode der Abwägen ist die einfachste und sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines bestimmten Stoffes.
- 3) Die Methode der Abwägen ist die einfachste und sicherste Methode zur Bestimmung der Menge eines bestimmten Stoffes.

nicht einbürgern werde, da sie niemals andere als annähernde Werte geben könne, und im Jahre 1846 sagt Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, daß die Instrumente schwer zu handhaben und die gewichtsanalytischen Verfahren vorzuziehen seien; er beschreibt im Anhang die Alkalimetrie und die Hypochloritbestimmung, erwähnt aber nicht die Gay-Lussac'sche Silberfällung. Erst Heinrich Schwarz (1825—1890; Technischer Chemiker, Professor in Breslau) und der bekannte Carl Friedrich Mohr (1806—1879) erhoben die Maßanalyse zu einer systematischen analytischen Disziplin. Der erstere, der bei Pelouze gearbeitet hatte, durch die 1850 herausgegebene »Praktische Anleitung zu Maßanalysen (Titrimethode)«, der letztere durch das 1855 erschienene »Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode« (1910 in 8. Aufl. erschienen). Schwarz schuf den Namen Maßanalyse. Außerdem setzte er in der Jodometrie anstelle der von Bunsen verwendeten schwefeligen Säure mit großem Erfolg das Natriumthiosulfat. Mohr führte das nach ihm benannte Liter ein (S. 4) und die Quetschhahnbürette (der Glasperlenverschluß stammt von Bunsen). Sodann verwendete er die Oxalsäure als Ursubstanz und lehrte die Halogenbestimmung mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator. Normallösungen, d. h. Lösungen, die 1 g-Aequivalent-Gewicht in 1 Liter enthalten, erwähnt nach de Koninck Schwarz zum ersten Male, ohne einen anderen Autor zu nennen oder sich als solchen zu bezeichnen. De Koninck war es nicht möglich, in der Literatur zu finden, welcher Chemiker diese überaus praktische Konzentration zum ersten Male vorgeschlagen hat. Es scheint zwischen 1846 und 1850 gewesen zu sein.

Meßgefäße.

Die Maßeinheit bildet nach den Vorschriften der Normal-eichungskommission¹⁾ in Berlin das Liter. »Das Liter ist der Raum, den die Masse eines Kilogramms reinen Wassers größter Dichte (bei + 4°) einnimmt«. Die Eichung der Meßgeräte gilt für die Temperatur der Gefäße, welche auf ihnen bemerkt ist. Nach den Vorschriften vom 8. August 1904 mußten die Meßgeräte entweder auf eine Temperatur von 15° oder 20° geeicht sein. Die Vorschriften vom 1. Februar 1908 schreiben keine bestimmte Temperatur der Gefäße mehr vor. Trotzdem sind die meisten Gefäße auf eine Normaltemperatur von 15° geeicht²⁾.

Man nennt dieses Liter das wahre Liter im Gegensatz zu dem früher im Gebrauch gewesenen sogenannten Mohrschen Liter, welches durch Abwägen von 1000 g Wasser bei 17,5° mit Messinggewichten in Luft erhalten wird. Dieses enthält nicht 1000 ccm, sondern 1002,36 ccm, wie aus folgender Rechnung hervorgeht.

Die Dichte des Wassers (Gewicht von 1 ccm) und sein Volumen (Raum von 1 g) betragen bei steigender Temperatur³⁾:

Temperatur	Dichte	Volumen	Temperatur	Dichte	Volumen
0	0,999 868	1,000 132	20	0,998 230	1,001 773
4	1,000 000	000	21	019	985
			22	0,997 797	1,002 208
8	0,999 876	124	23	565	441
9	808	192	24	323	685
10	727	273	25	071	938
11	632	368	26	0,996 810	1,003 201
12	525	476	27	539	473
13	404	596	28	259	755
14	271	729	29	0,995 971	1,004 046
15	126	874	30	0,99 567	1,00 435
16	0,998 970	1,001 031	40	224	782
17	801	200	50	0,98 807	1,01 207
18	622	380	100	0,95 838	1,04 343
19	432	571			

1) Siehe die Literatur unten S. 8 unter »Prüfung der Meßgefäße«.

2) v. Heygendorff (Chem. Ztg. 1911, 382) versieht die Kolben mit Marken von Temperaturen von 10—25°; solche werden bei Fr. Köhler in Leipzig konstruiert, sowie bei Göckel u. Co. (s. unten S. 8), Chem. Ztg. 1911, 427.

3) Siehe Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl. S. 37; aus dieser

Meßgefäße.

Die Maßarbeit führt nach den Vorschriften der Normal-
sicherheitsbestimmungen in Berlin der Litay. Das Glas ist
für Mann, das die Masse eines Kubogramms reinen Wassers gleicher
Dichte über $\pm 1^{\circ}$ einnimmt. Die Füllung der Meßgefäße gilt zu
der Temperatur der Gefäße, welche auf ihnen bemerkt ist. Nach den
Vorschriften vom 3. August 1861 mußten die Meßgefäße besonders zu
einer Temperatur von 15° oder 20° geeicht sein. Die Vorschriften
vom 1. Februar 1900 schreiben keine bestimmte Temperatur der Ge-
fäße mehr vor. Temperatur sind die meisten Gefäße auf eine Normal-
temperatur von 15° geeicht.

Man nennt diese Liter die kalten Liter im Gegensatz zu dem
früher im Gebrauch gewesenen sogenannten Meßwein Liter,
welcher durch Abwiegen von 1000 g Wasser bei 15° mit Messing
gewogen in Luft erhalten wird. Uebersichtlich nicht zu erklären, sondern
1022,28 ccm, wie aus folgender Rechnung hervorgeht.

Die Dichte des Wassers (Gewicht von 1 Liter) und sein Volumen
haben von 1 g) betragen bei steigender Temperatur:

Temperatur	Dichte	Volumen	Temperatur	Dichte	Volumen
0	0,999872	1,000128	20	0,998203	1,001797
1	0,999877	1,000123	21	0,998171	1,001872
2	0,999882	1,000118	22	0,998137	1,001947
3	0,999887	1,000113	23	0,998102	1,002022
4	0,999892	1,000108	24	0,998067	1,002097
5	0,999897	1,000103	25	0,998031	1,002172
6	0,999902	1,000098	26	0,997995	1,002247
7	0,999907	1,000093	27	0,997959	1,002322
8	0,999912	1,000088	28	0,997923	1,002397
9	0,999917	1,000083	29	0,997887	1,002472
10	0,999922	1,000078	30	0,997851	1,002547
11	0,999927	1,000073	31	0,997815	1,002622
12	0,999932	1,000068	32	0,997779	1,002697
13	0,999937	1,000063	33	0,997743	1,002772
14	0,999942	1,000058	34	0,997707	1,002847
15	0,999947	1,000053	35	0,997671	1,002922
16	0,999952	1,000048	36	0,997635	1,002997
17	0,999957	1,000043	37	0,997599	1,003072
18	0,999962	1,000038	38	0,997563	1,003147
19	0,999967	1,000033	39	0,997527	1,003222
20	0,999972	1,000028	40	0,997491	1,003297

1) Nach Dr. Linnemann, Abh. d. phys.-math. Gesellsch. zu Berlin, Bd. 1, S. 107.
2) Vgl. H. v. Helmholtz, Abh. d. phys.-math. Gesellsch. zu Berlin, Bd. 1, S. 107.
3) Vgl. H. v. Helmholtz, Abh. d. phys.-math. Gesellsch. zu Berlin, Bd. 1, S. 107.
4) Vgl. H. v. Helmholtz, Abh. d. phys.-math. Gesellsch. zu Berlin, Bd. 1, S. 107.

Bei $17,5^{\circ}$ nehmen nach der Tabelle 1000 g Wasser im luftleeren Raum gewogen ein Volumen von 1001,29 ccm ein. Da man aber bei der Herstellung des Mohrschen Liters in Luft wägt, muß der Auftrieb in ihr berücksichtigt werden: 1000 ccm Luft von $17,5^{\circ}$ wägen bei einem angenommenen Luftdruck von 760 mm 1,215 g. Hievon muß der Auftrieb abgezogen werden, den die Messinggewichte in der Luft erleiden: 1000 g Messing vom spez. Gew. 8,4 nehmen einen Raum von 120 ccm ein (?¹⁾); 120 ccm Luft von $17,5^{\circ}$ wiegen bei 760 mm 0,146 g. Demnach muß die der Differenz $1,215 - 0,146 = 1,069$ g entsprechende Anzahl ccm von $17,5^{\circ}$, nemlich 1,07 ccm, zu den 1001,29 ccm noch addiert werden. Das »Mohrsche Liter« nimmt somit einen Raum von 1002,36 ccm ein.

Die für ein wahres Liter mit der Normaltemperatur des Kolbens von 15° abzuwägende Wassermenge von 15° berechnet man folgendermaßen: Im luftleeren Raum gewogen würden 999,13 g Wasser von 15° einen Raum von 1000 ccm einnehmen. Da man aber in Luft wägt, muß in derselben Weise, wie es oben bei der Berechnung des Mohrschen Liters geschehen ist, der Auftrieb in ihr berücksichtigt werden. Da 1000 ccm Luft bei 15° und 760 mm 1,225 g und 120 ccm Luft (Korrektur für die Gewichte) 0,147 g wiegen, so ist die Differenz $1,225 - 0,147 = 1,078$ von 999,13 abzuziehen. Man erhält 998,05 g. Diese Menge Wasser von 15° ist abzuwägen. Ist die Lufttemperatur weit entfernt von 15° und der Luftdruck von 760 mm, so muß noch eine kleine Korrektur angebracht werden (s. u.). Wenn man mit Wasser von 20° den Raum eines Liters in einem Gefäß von der Normaltemperatur 15° in Luft von 15° bestimmen wollte, müßte man vom Gewicht von 1000 ccm Wasser von 20° , nämlich von 998,23 g, zunächst wie vorher die Korrektur für den Auftrieb in der Luft und für die Messinggewichte in Abzug bringen. Diese beträgt, da die Luft eine Temperatur von 15° hat wie beim vorhergehenden Fall, 1,078 g. Man erhält $998,23 - 1,078 = 997,15$. Hierzu kommt aber noch eine kleine Korrektur für die Ausdehnung des Kolbens. Ein Kolben sei mit der Normaltemperatur von 15° für 1 Liter geeicht. Wenn dieser Kolben die Temperatur von 20° hat, wird sein Volumen größer geworden sein und er faßt dann bis zur Marke mehr als 1 Liter. Dieser Mehrbetrag muß daher, wenn man einen nichtgeeichten Kolben mit Wasser von 20° für eine Normaltemperatur des Kolbens von 15° eichen will, hinzugefügt werden. Seine Menge ergibt sich aus folgender Ueberlegung. Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases beträgt 0,000027 für 1° . Folglich dehnt sich 1 Liter bei Erhöhung der Temperatur um 5° aus zu $1 + 0,000027 \cdot 5 = 1,000135$ Liter. Es muß daher berechnet werden, welche Menge Wasser von 20° jenen 1,000135 Litern entspricht nach: $1,0 : 997,15 = 1,000135 : x$; $x = 997,28$, und diese Menge, nämlich 997,28 g, muß abgewogen werden, um 1 Liter zu erhalten mit Wasser von 20° für einen Kolben mit der Normaltemperatur 15° .

Die folgende Tabelle I von W. Schlösser²⁾ gibt die mg an, die man von 1000 g abziehen muß, um 1 Liter für die Normaltemperatur des Kolbens von 15° bei Temperaturen t des Wassers, einem Luftdruck von 760 mm, einer Lufttemperatur von 15° , einem normalen Dampfdruck und bei Annahme des kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0,000027 für 1° zu erhalten.

Tabelle kann man auch den Betrag der Vergrößerung des Volumens beim Steigen der Temperatur des Wassers entnehmen, z. B. nimmt ein Liter Wasser von 15° , wenn man es auf 20° erwärmt, um rund 0,9 ccm zu.

1) Die im Text enthaltenen Fragen sind von den Praktikanten zu beantworten.

2) Z. angew. Chemie 1903, 960, 961.

Tabelle I.

t	mg	t	mg	t	mg	t	mg
6°	1338	12°	1619	18°	2360	24°	3498
7°	1350	13°	1713	19°	2525	25°	3724
8°	1376	14°	1819	20°	2699	26°	3958
9°	1417	15°	1937	21°	2883	27°	4202
10°	1471	16°	2066	22°	3078	28°	4455
11°	1539	17°	2208	23°	3283	29°	4716
						30°	4987

Die folgende Tabelle II von W. Schlösser¹⁾ gibt die Korrekturen der Werte der Tabelle I in mg an für Lufttemperaturen von 5°—31° und Barometerstände von 660—760 mm.

Tabelle II.

mm	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	mm
t 5°	-106	-91	-77	-62	-47	-32	-18	-3	+11	+26	+41	+55	+70	5° t
6	109	95	80	66	51	36	22	7	+7	+22	37	51	66	6
7	113	99	84	70	55	40	26	11	+3	+18	32	47	61	7
8	116	102	87	73	58	44	29	15	0	+14	28	43	57	8
9	120	106	91	77	62	48	33	19	-4	+10	24	38	53	9
10	124	109	95	80	66	52	37	23	8	+6	20	34	49	10
11	-127	-112	-98	-84	-70	-56	-41	-27	-12	+2	+16	+30	+45	11
12	131	116	102	88	74	60	45	31	16	-2	+12	26	41	12
13	134	119	105	91	77	63	49	34	20	-6	+8	22	36	13
14	138	123	108	94	81	67	53	38	24	-10	+4	18	32	14
15	141	127	112	98	85	71	57	42	28	-14	0	14	28	15
16	-144	-130	-116	-102	-88	-74	-60	-46	-32	-18	-4	+10	+24	16
17	147	133	120	106	92	78	64	50	36	22	-8	+6	+20	17
18	151	137	123	109	95	81	67	53	39	25	-11	+3	+16	18
19	154	140	127	113	99	85	71	57	43	29	-15	-1	+12	19
20	157	143	130	116	102	88	74	61	47	33	-19	-5	+8	20
21	-161	-147	-133	-119	-105	-91	-78	-64	-51	-37	-23	-9	+4	21
22	164	150	137	123	109	95	81	68	54	40	26	-13	+1	22
23	167	154	140	126	112	98	85	71	58	44	30	16	-3	23
24	171	157	144	130	116	102	88	75	61	47	33	20	-6	24
25	174	160	147	133	119	105	92	78	65	51	37	24	-10	25
26	-177	-163	-150	-136	-122	-109	-95	-82	-68	-55	-41	-28	-14	26
27	180	166	153	139	125	112	98	85	71	58	45	31	18	27
28	184	170	157	143	129	116	102	89	75	62	48	35	21	28
29	187	173	160	146	132	119	105	92	78	65	52	38	25	29
30	190	176	163	149	135	122	109	95	82	69	56	42	29	30
31	193	179	166	152	138	125	112	99	86	73	60	46	33	31

Beide Tabellen braucht man beim Prüfen der Meßgefäße.

Auf dieses wahre Liter beziehen sich alle übrigen Meßinstrumente. Sie zeigen wie dieses ccm für eine bestimmte Temperatur des Gefäßes, meistens 15°, an. Auf sämtlichen Gefäßen ist die Anzahl der ccm, welche sie bis zur Marke enthalten oder beim Ausfließenlassen liefern, angegeben, und außerdem die Normaltemperatur des Gefäßes. Alle Angaben dieser Anleitung beziehen sich auf das wahre Liter. Das deutsche Arzneibuch V schreibt, wie schon das D. A. IV, Gefäße vor, denen dieses Liter zugrunde liegt²⁾.

1) Z. angew. Chemie 1903, 960, 961.

2) Die Ergebnisse der maßanalytischen Bestimmungen bleiben natürlich dieselben, ob man mit einem auf das Mohrsche oder auf das wahre Liter basierten Meß-

erte
von

	mm
0	5 ⁰ t
6	6
1	7
7	8
3	9
9	10
5	11
1	12
6	13
2	14
8	15
4	16
0	17
6	18
2	19
8	20
4	21
1	22
3	23
6	24
0	25
4	26
8	27
1	28
5	29
9	30
3	31

tru-
des
der
sen
bes.
Das
Ge-

ben,
feß-

Die Temperatur θ in Grad Celsius ist die Temperatur θ in Grad Fahrenheit θ° abzüglich 32, d. h. $\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$.
 Die Temperatur θ in Grad Celsius ist die Temperatur θ in Grad Fahrenheit θ° abzüglich 32, d. h. $\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$.

Das Gefäß mit der Flüssigkeit ist die Flüssigkeit θ in Grad Celsius θ abzüglich 32, d. h. $\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$.
 Das Gefäß mit der Flüssigkeit ist die Flüssigkeit θ in Grad Celsius θ abzüglich 32, d. h. $\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$.

$$\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$$

Das Gefäß mit der Flüssigkeit ist die Flüssigkeit θ in Grad Celsius θ abzüglich 32, d. h. $\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$.

Das Gefäß mit der Flüssigkeit ist die Flüssigkeit θ in Grad Celsius θ abzüglich 32, d. h. $\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$.

Temperatur θ in Grad Celsius	Temperatur θ in Grad Fahrenheit	Temperatur θ in Grad Celsius	Temperatur θ in Grad Fahrenheit
0	32	10	50
1	33.8	20	68
2	35.6	30	86
3	37.4	40	104
4	39.2	50	122
5	41.0	60	140
6	42.8	70	158
7	44.6	80	176
8	46.4	90	194
9	48.2	100	212
10	50.0	110	230
11	51.8	120	248
12	53.6	130	266
13	55.4	140	284
14	57.2	150	302
15	59.0	160	320
16	60.8	170	338
17	62.6	180	356
18	64.4	190	374
19	66.2	200	392
20	68.0	210	410
21	69.8	220	428
22	71.6	230	446
23	73.4	240	464
24	75.2	250	482
25	77.0	260	500
26	78.8	270	518
27	80.6	280	536
28	82.4	290	554
29	84.2	300	572
30	86.0	310	590
31	87.8	320	608

Das Gefäß mit der Flüssigkeit ist die Flüssigkeit θ in Grad Celsius θ abzüglich 32, d. h. $\theta = \frac{1}{2}(\theta^{\circ} - 32)$.

Tabelle I.

t	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η
0	1310	128	2776	187	1776	47	1490
5	1320	137	2782	197	1781	57	1500
10	1330	147	2789	207	1792	67	1510
15	1340	157	2796	217	1803	77	1520
20	1350	167	2803	227	1814	87	1530
25	1360	177	2810	237	1825	97	1540
30	1370	187	2817	247	1836	107	1550

Die folgende Tabelle II von W. Schellbach's) für die Kugeln, die durch die Tabelle I in der für die Lufttemperatur von 20°-25° und darüber angegebenen 100-700 mm.

Tabelle II.

t	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	\omicron	π	ρ	σ	τ	υ	ϕ	χ	ψ	ω		
0	1310	128	2776	187	1776	47	1490	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
5	1320	137	2782	197	1781	57	1500	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
10	1330	147	2789	207	1792	67	1510	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
15	1340	157	2796	217	1803	77	1520	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
20	1350	167	2803	227	1814	87	1530	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
25	1360	177	2810	237	1825	97	1540	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
30	1370	187	2817	247	1836	107	1550	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
35	1380	197	2824	257	1847	117	1560	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
40	1390	207	2831	267	1858	127	1570	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
45	1400	217	2838	277	1869	137	1580	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
50	1410	227	2845	287	1880	147	1590	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
55	1420	237	2852	297	1891	157	1600	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
60	1430	247	2859	307	1902	167	1610	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
65	1440	257	2866	317	1913	177	1620	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
70	1450	267	2873	327	1924	187	1630	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
75	1460	277	2880	337	1935	197	1640	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
80	1470	287	2887	347	1946	207	1650	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
85	1480	297	2894	357	1957	217	1660	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
90	1490	307	2901	367	1968	227	1670	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
95	1500	317	2908	377	1979	237	1680	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
100	1510	327	2915	387	1990	247	1690	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Siehe Tabelle I und die dortigen Fußnoten zur Tabelle I.

Auf diese Weise (siehe Tabelle I) werden sich alle übrigen Kugeln verhalten. Sie werden sich aber auch für eine bestimmte Temperatur der Luft, nämlich 20°, an. Auf runden Gefäßen ist die Anzahl der Luft, welche sie bei der Marke enthalten oder beim Ausströmen abgeben, angegeben, und außerdem die Normaltemperatur der Luft. Die Angaben sind in der Tabelle II angegeben, wo sich die D. A. P. (D. A. P. und diese Werte über angegeben sind).

Die Werte sind in der Tabelle II angegeben, wo sich die D. A. P. (D. A. P. und diese Werte über angegeben sind).

Zu berechnen: g Wasser, die abzuwägen sind, um einen Raum von 1000 ccm zu erhalten, wenn das Wasser eine Temperatur von 12° zeigt, in einer Lufttemperatur von 15° und einem Druck von 760 mm für eine Normaltemperatur des Kolbens von 15°. Dasselbe unter der Bedingung, daß die Lufttemperatur 12° und der Druck 730 mm betragen.

Man unterscheidet bei den Gefäßen die Eichung auf Einguß und auf Ausguß. Bei der ersteren Eichung enthalten die Gefäße genau die Anzahl ccm, die darauf bezeichnet ist. Bei der letzteren liefern sie beim Ausfließenlassen des Inhalts das darauf bezeichnete Flüssigkeitsvolumen. Bei diesen ist die durch die Benetzung der Gefäße beim Entleeren zurückbleibende Flüssigkeitsmenge berücksichtigt, sie fassen daher ein größeres Volumen Flüssigkeit, als die Eichung angibt. Andererseits erhält man aus einem auf Einguß geeichten Meßkolben von 500 ccm durch Ausgießen nicht 500 ccm Flüssigkeit. Meßkolben können gleichzeitig auf Einguß und Ausguß geeicht sein, dann sind natürlich zwei Marken an ihnen angebracht. Die auf Einguß geeichten Gefäße werden mit E, die auf Ausguß mit A bezeichnet; ein Literkolben auf Einguß, eine Pipette von 25 ccm, beide von der Normaltemperatur 15°, werden

bezeichnet: 1000 ccm 25 ccm
 $E + 15^\circ$ $A + 15^\circ$

Das Volumen der Meßkolben und anderen Meßapparate ändert sich, wie aus dem Obigen hervorgeht, bei geringen Schwankungen der Temperatur nur sehr wenig, für 1° um 0,0027%.

Dagegen erleiden Flüssigkeiten eine viel größere Aenderung des Volumens. Man muß daher bei der Darstellung der Lösungen entweder Wasser von 15° benutzen, oder vor der Auffüllung bis zur Marke die Flüssigkeit auf diese Temperatur bringen oder man muß eine Korrektur anbringen, welche folgender Tabelle von W. Schlösser zu entnehmen ist¹⁾. Diese gibt die ccm an, um die 1 bei 15° gemessenes Liter bei Temperaturen unter 15° und über 15° kleiner oder größer ist als 1 Liter bei der beobachteten Temperatur.

Temperatur Grad	Wasser und $\frac{1}{10}$ n-Lösungen	$\frac{1}{1}$ n-HCl	$\frac{1}{1}$ n-NaOH
8	+ 0,56	+ 1,00	+ 1,60
9	0,52	0,88	1,39
10	0,46	0,76	1,18
11	0,40	0,63	0,96
12	0,33	0,48	0,73
13	0,22	0,33	0,50
14	+ 0,12	+ 0,17	+ 0,25
15	0,00	0,00	0,00
16	— 0,13	— 0,18	— 0,25
17	0,27	0,36	0,51
18	0,42	0,56	0,78
19	0,59	0,76	1,05

apparat arbeitet. Die Resultate werden aber unrichtig, wenn Meßgefäße benutzt werden, die teils auf das Mohrsche Liter, teils auf das wahre bezogen sind.

1) Oder man benutzt für Wasser und $\frac{1}{10}$ n-Lösungen die Kolben mit Marken für verschiedene Temperaturen (S. 4).

Temperatur Grad	Wasser und $\frac{1}{10}$ n-Lösungen	$\frac{1}{1}$ n-HG	$\frac{1}{1}$ n-NaCH
20	0,76	0,97	1,33
21	0,95	1,19	1,62
22	1,14	1,41	1,92
23	1,35	1,64	2,23
24	1,56	1,88	2,54
25	1,79	2,14	2,85
26	2,02	2,40	3,17
27	2,27	2,67	3,50
28	2,52	2,95	3,83
29	2,75	3,23	4,17
30	— 3,06	— 3,52	— 4,52

Hätte man z. B. bei der Darstellung einer $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure Wasser von 20° benutzt, so ergibt sich aus der Tabelle, daß 1 Liter $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure von 15° um 0,97 ccm kleiner ist als ein solches von 20° . Diese Anzahl ccm muß hinzugefügt werden, damit beim Abkühlen auf 15° die Flüssigkeit auf die Marke einsteht. Bei der Benützung der Maßflüssigkeiten und beim Abmessen zu titrierender Lösungen begehrt man, wenn die Flüssigkeiten nicht 15° haben, mit der Entfernung von 15° zunehmende Fehler. Bei sehr genauen Messungen muß daher stets auf die Normaltemperatur von 15° nach der obigen Tabelle reduziert werden ¹⁾.

Prüfung der Messgefäße ²⁾.

Vergleiche hierüber die amtliche Anleitung vom 26. Juli 1893 in Zeitschr. f. anal. Chemie **33** (1894), Schluß; Schlüsser, Zeitschr. f. angewandte Chemie **16**, 953, 977, 1004. 1903; Wagner, ebenda **17**, 33. 1904; sowie Zeitschr. f. physikalische Chemie **28**, 193. 1899; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 195. 1904; Vorschriften der Normal-Eichungskommission in Berlin vom 2. August 1904, Zeitschr. f. angewandte Chemie **17**, 1745. 1904, und vom 1. Febr. 1908 (Beilage zu Nr. 9 des Reichsgesetzblattes), ebenda **21**, 873. 1908; außerdem in Beckurts-Lüning, Meth. der Maßanalyse. S. ferner W. Schlüsser, über die Genauigkeit der käuflichen Meßgeräte in Z. f. chem. Apparatenkunde 1908, 353.

Meßkolben ³⁾ auf Einguß prüft man durch Wägen der Wassermenge, welche der genau bis zur Marke gefüllte Kolben (unterer Meniscus!) enthält. Man macht die Bestimmung dreimal. Nach Feststellung der Temperatur des eingefüllten Wassers berechnet man entweder nach Seite 5 das Gewicht des Wassers, das er fassen muß, oder man entnimmt diesen Wert der Tabelle I von Seite 6. Ist die Lufttemperatur von 15° ziemlich entfernt und der Barometerstand von 760 mm, so bringt man noch die Korrektur der Tabelle II von Seite 6 an. Die Abweichungen dürfen nach den Vorschriften der N. E. C. vom 1. Februar 1908 höchstens betragen bei einem Gehalte von

1) Eine bequeme Tabelle hierfür findet sich in Beckurts-Lüning, Die Methoden der Maßanalyse, 8. Aufl. von Fr. Mohr's Lehrbuch der Titrimethode, Braunschweig 1910.

2) Alle Meßgefäße werden vor der Benützung mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat gereinigt.

3) Sehr genaue Meßgeräte liefert die Firma H. G ö c k e l u. Co. in Berlin NW. 6 Luisenstr. 21.

...
...
...

Bei der Herstellung der Analysen erweist es sich, daß die bei der ...
 ... mit Wasser, gleich einem in ein mit Glaskörper ...
 ... die Analyse ...
 ... die Abmessungen ...

Bei der ... verfährt man wie bei der Kolben ...
 ... die Menge einiger ...
 ...

...
...
...
...

Bei der Herstellung auf Analyse ist der ...

Die ... beginnt ... die ...
 ... die ...

...
...
...

Nach ...

...

...

von mehr als	—	25	50	100	250	400 ccm
bis einschließlich	25	50	100	250	400	600 >
	0,015	0,02	0,05	0,08	0,11	0,14 ccm
von mehr als	600	1000	1500	2000	3000	4000 ccm
bis einschließlich	1000	1500	2000	3000	4000	5000 >
	0,18	0,25	0,35	0,5	0,8	1,2 ccm.

Ist der Kolben auf Ausguß geeicht, so füllt man ihn bis zur Marke mit Wasser, gießt dieses in ein mit Glasplatte tariertes Becherglas¹⁾ und neigt ihn allmählich, ohne den Ausguß zu unterbrechen, bis er sich senkrecht über dem Becherglas befindet; wenn der zusammenhängende Ausfluß aufgehört hat, wartet man in dieser Lage eine halbe Minute und streicht dann den letzten Tropfen ab. Das ausgeflossene Wasser wägt man sodann. Die Abweichungen dürfen das doppelte betragen wie bei den Kolben auf Einguß.

Bei Meßzylindern verfährt man wie bei den Kolben. Man wägt den Gesamthalt und die Mengen einiger Teilungen. Die Fehler dürfen höchstens betragen bei Meßzylindern auf Einguß

von mehr als	—						30	50 ccm
bis einschließlich	30						50	100 ccm
	0,06						0,10	0,20 ccm
von mehr als	100	200	400	600	1000	1500	1500 ccm	
bis einschließlich	200	400	600	1000	1500	2000	2000 ccm	
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,0 ccm	
von mehr als	2000						3000	4000 ccm
bis einschließlich	3000						4000	5000 ccm
	4,0						6,0	9,0 ccm

Bei Meßzylindern auf Ausguß ist der doppelte Betrag gestattet.

Bei Vollpipetten kommt es auf die Art der Entleerung an. Es muß so verfahren werden, wie es bei der Eichung geschehen ist. Man kann auf freies Ausfließenlassen, Ausblasen oder auf Abstrich eichen, eventuell mit Wartezeiten. Die N. E. C. schreibt vor (1908), daß man die Pipetten in senkrechter Stellung auslaufen lassen soll unter Berührung der Wandung des Gefäßes mit der Pipettenspitze. Nach vollständiger Entleerung wartet man eine Viertelminute und streicht ab. Bei Vollpipetten mit zwei Marken läßt man bis annähernd zur unteren Marke auslaufen, wartet eine Viertelminute und stellt dann während des Abstreichens auf die untere Marke ein. Andere Wartezeiten sind gestattet, sollen aber mindestens eine Minute betragen. Bei Vollpipetten ohne Wartezeiten sollen nach den Vorschriften vom 1. Februar 1908 die Auslaufspitzen eine solche Weite besitzen, daß die Ausflußzeiten bestimmte sind und zwar für Pipetten

von ccm	1 bis 10	10 bis 50	50 bis 100	100 bis 250
Sekunden	15 > 20	22 > 30	32 > 40	45 > 60

Nach G ö c k e l²⁾ ist Eichung auf eine Wartezeit von 1/4 Minute vorzuziehen.

- 1) Wasser kann in offenen Gefäßen nicht gewogen werden.
- 2) Z. chem. Apparatenkunde 1, 305. 1906; Chem. Centr. 1906, I, 1589.

Am genauesten sind Vollpipetten mit zwei Marken.

Zur Prüfung wägt man die ausgeflossene Wassermenge in einem verschlossenen Filtertrockenglas; man macht jede Bestimmung zweimal. Die Temperatur des Wassers wird festgestellt und wie oben bei den Meßkolben die zu erhaltende Gewichtsmenge Wasser berechnet.

Die Abweichungen dürfen betragen bei einem Gehalte

von mehr als	—	2	5	10	20 ccm
bis einschließlich	2	5	10	20	30 ccm
	0,006	0,01	0,015	0,02	0,025 ccm
von mehr als		30	50	100	150 ccm
bis einschließlich		50	100	150	250 ccm
		0,035	0,05	0,07	0,08 ccm

Büretten soll man nach den Vorschriften von 1908 bis zum gewünschten Teilstrich frei auslaufen lassen, eine halbe Minute warten und dann genau auf diesen einstellen, unter Berührung der Gefäßwand mit der Spitze der Bürette. Andere Wartezeiten von nicht weniger als 1 Minute sind gestattet. Man prüft die gewöhnliche Bürette von 50 ccm (mit Kautschukschlauch und Quetschhahn oder Glasperle, sowie die Glashahnbürette¹⁾, indem man je die Wassermengen vom Teilstrich 0—10, dann 0—20, dann 0—30, 0—40 und 0—50 ausfließen läßt (wie oben angegeben!) und wägt. Der Fehler darf betragen bei Büretten

von mehr als	—	2	10	30 ccm	
bis einschließlich	2	10	30	50 ccm	
	0,008	0,02	0,03	0,04 ccm	
von mehr als		50	75	100	200 ccm
bis einschließlich		75	100	200	300 ccm
		0,06	0,08	0,12	0,18 ccm

»Ferner darf bei allen Meßgeräten mit Einteilung der Fehler des von zwei Marken eingeschlossenen Raumgehalts nicht größer sein als die Hälfte des für den Gesamtraumgehalt zulässigen Fehlers, falls dieser Teilraumgehalt die Hälfte des Gesamtraumgehalts nicht erreicht, und nicht größer sein als der für den Gesamtraumgehalt zulässige Fehler, wenn der Teilraumgehalt mindestens gleich der Hälfte des Gesamtraumgehalts ist«.

Meßpipetten werden wie Büretten entleert; man prüft sie, indem man einen Schlauch anbringt und dann wie bei den Büretten verfährt. Die erlaubten Abweichungen sind dieselben wie bei den Büretten.

Bei Büretten und Meßpipetten ohne aufgetragene Wartezeit soll nach den Vorschriften von 1908 die Auslauföffnung eine solche Weite haben, daß die vorgeschriebene Entleerung von Wasser bei einer Länge der Einteilung

von mehr als	—	200	350	500	700 mm
bis einschließlich	200	350	500	700	1000 mm
in Sekunden dauert	25 bis 35	35 bis 45	45 bis 55	55 bis 70	70 bis 90

¹⁾ Eine bequeme Doppelbürette mit kommunizierenden Röhren nach Tschaplowitz verfertigt Hugerhoff in Leipzig.

Als genauere und Vollpipetten mit zwei Marken
 Zur Prüfung wägt man die sorgfältigste Waageportion in einem ver-
 schlossenen Filtertrichterchen; man macht jede Bestimmung zweifach.
 Die Temperatur des Wassers wird festgestellt und wie oben bei den
 Metallen die zu ermittelnde Gewichtsmenge Wasser abgemessen.
 Die Ablesungen dieses Vorgangs bei verschiedenen

wie stark ab zu abzulesen	1	2	3	4	5
100,0000 g	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
100,0000 g	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Erhalten soll man sich den Vorschriften von 1901 bis zum ge-
 wünschten Teilstrich (100) annehmen lassen, vier halbe Minuten warten
 und dann genau auf diesen Strich unter Berührung des Gefäßwands
 mit der Spitze der Burette. Andere Waageportionen nicht weniger als
 1 Minute abgelesen. Man stellt die gewöhnliche Burette mit 20 oder
 100 Teilstrichen ab und stellt die Waageportion von 100 bis
 200, dann 2-20, dann 2-20, 2-20 und 2-20 auf diesen Teilstrich
 oben angezeichnet und wägt. Der Fehler darf bei Burette

wie stark ab zu abzulesen	1	2	3	4	5
100,0000 g	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
100,0000 g	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

kleiner darf bei allen Messungen auf Einhaltung des Fehlers der
 von zwei Marken eingeschlossenen Maßungabe nicht größer sein als
 die Hälfte des für den Gesamtmaßungabe zulässigen Fehlers, bei einer
 Teilmaßung die Hälfte des Gesamtmaßungabe nicht erreicht, und
 nicht größer sein als der für den Gesamtmaßungabe zulässige Fehler,
 wenn der Teilmaßungabe mindestens gleich der Hälfte des Gesamtmaßungabe
 ist.

Halbpipetten werden wie Burette abgelesen; man prüft sie aber
 auch nach einer Fällung ab und dann wie bei den Burette vor-
 geht. Die arithmetischen Abweichungen sind abgelesen wie bei den Burette.

Bei Burette und Halbpipetten ohne Aufhängering
 Wertigkeit soll nach der Vorschrift von 1901 die Aufhängung
 nach Angabe Weib haben, daß die vorgeschriebene Kalibrierung mit Wasser
 bei einer Länge der Einleitung

wie stark ab zu abzulesen	1	2	3	4	5
100,0000 g	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
100,0000 g	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

1) Der folgende Text ist nur ein Beispiel für die Darstellung der
 Ergebnisse der Messungen.

Lösungen.

1. Normallösungen.

Eine Normallösung enthält 1 g-Aequivalent-Gewicht¹⁾ des bei der betreffenden Reaktion reagierenden Elementes oder Ions (Molekülteiles) in 1 Liter gelöst. Da bei der Neutralisation von Säuren mit Basen lediglich die Wasserstoffionen der Säure und die Hydroxylionen der Base in Betracht kommen, enthält demnach eine n-Lösung²⁾ einer einbasischen Säure in 1 Liter 1 g Mol.³⁾, z. B. n-Salzsäure 36,47 g HCl, eine solche einer zweibasischen Säure $\frac{1}{2}$ g-Mol. (= Aequivalentgewicht), z. B. wieviel g SO_4H_2 ?, eine n-Lauge 1 g-Mol. einer einsäurigen Base, z. B. n-Kalilauge 56,11 g KOH, und $\frac{1}{2}$ g-Mol. einer zweisäurigen im Liter.

Eine $\frac{1}{2}$ n-Lösung enthält $\frac{1}{2}$ g Aequivalentgewicht
 > $\frac{1}{10}$ > > $\frac{1}{10}$ > >
 > $\frac{1}{100}$ > > $\frac{1}{100}$ > >
 > 2fach > > 2 > >

Es ist in der Maßanalyse üblich, die auf O = 16 basierten Atomgewichte zu benutzen und nicht die auf H = 1⁴⁾ bezogenen. Der Unterschied in den Mengen ist ziemlich erheblich:

	O = 16 (H = 1,008) ⁵⁾	H = 1 (O = 15,87)
HCl	36,47	36,17
KOH	56,11	55,65
$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63,02	62,51
$\frac{1}{10}$ J	12,692	12,590
$\frac{1}{10}$ AgNO ₃	16,989	16,851

1) Das Aequivalentgewicht eines Elementes ist = $\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}$, dasjenige einer Säure = $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Basicität}}$, dasjenige eines Salzes bei mehrwertigem Metall = $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Basicität des Metalles}}$, bei mehrbasischer Säure = $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Basicität der Säure}}$. Wie groß ist das Aequivalentgewicht des Bleis, wenn das Chlorid aus 74,49% Pb und 25,51% Cl besteht und das Aequivalentgewicht des Chlors 35,46 ist?

- 2) n-Lösung = Normallösung.
 3) Für den Ausdruck g-Molekül hat man das Wort Mol eingeführt.
 4) Das deutsche Arzneibuch V schreibt wie schon die Ausgabe IV die Benutzung der auf O = 16 bezogenen Atomgewichte vor.
 5) Die Atomgewichte dieser Auflage sind der Tabelle der internationalen Atom-

Wie berechnet man das Atomgewicht eines Elementes auf $H = 1$, wenn es auf $O = 16$ angegeben ist?

Bei den n-Säuren kann man auch sagen, 1 Liter enthält 1 g-Atom (1 g-Jon) durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs, das sind 1,008 g; bei den Laugen 1 g-Hydroxyl oder 1 g-Jon (17,005 g).

Gleiche Volumina einer beliebigen n-Säure und n-Lauge neutralisieren sich. Zu berechnen wieviel g Natriumcarbonat, Weinsäure 1-Liter $\frac{1}{10}$ n-Lösung dieser Stoffe enthält, und wieviel g Jodsäure, Kaliumtetraoxalat, $C_2O_4HK \cdot C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$, Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ für 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Lösung davon zu lösen wären.

Bei Stoffen, welche oxydierend oder reduzierend wirken, kommt es auf die Menge Sauerstoff an, welche sie liefern oder verbrauchen. n-Lösungen von diesen enthalten im Liter diejenige Menge, welche 1 g-Aequivalent-Gewicht Sauerstoff (= 8,0 g) liefert oder verbraucht. Man arbeitet in der Jodometrie und Oxydimetrie mit $\frac{1}{5}$ n-, $\frac{1}{10}$ n- und verdünnteren Lösungen, selten mit konzentrierteren.

Demnach enthält 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung $\frac{1}{10}$ g-Aequivalentgewicht = $\frac{1}{10}$ g-Atom = 12,692 g Jod; 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung $\frac{1}{10}$ Mol = 24,82 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, da 2 Mol. hiervon beim Uebergang in Tetrathionat 1 Atom Sauerstoff (= 2 Atome Jod) brauchen ($2S_2O_3 + O = S_4O_6$).

1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Arsenigsäurelösung enthält $\frac{1}{4} \frac{As_2O_3}{10}$, da 1 Mol. As_2O_3 2 Atome Sauerstoff = 4 Aequivalente (= 4 Atome Jod) zum Uebergang in As_2O_5 braucht; wie viel g As_2O_3 sind dies?

1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbichromatlösung enthält $\frac{1}{6} \frac{Cr_2O_7K_2}{10}$, da 1 Mol. Kaliumbichromat in saurer Lösung 3 Atome O = 6 Aequivalente = 6 Atome Jod liefert¹⁾; wie viel g $Cr_2O_7K_2$ muß man lösen?

1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung enthält $\frac{1}{5} \frac{MnO_4K}{10}$, da 1 Mol. MnO_4K in saurer Lösung 2,5 Atome O (= 5 Atome Jod) liefert;

1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure enthält $\frac{1}{2} \frac{C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O}{10}$, da 1 Mol. Oxalsäure 1 Atom O (= 2 Aequivalente) zur Oxydation braucht.

Wie viel g Jodsäure, Kaliumjodat, Kaliumbijdodat, Chlor, Kaliumhypochlorit, Chlorkalk, Kaliumchlorat, Eisenchlorid, Antimonoxyd, Zinnchlorür, phosphorige Säure würde 1 Liter einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung enthalten?

Bei den Fällungsanalysen mit Silbernitrat ist das Silber der wirksame Stoff; deshalb enthält eine $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung 1 g-Aequivalentgewicht $Ag = \frac{1}{10}$ Mol $AgNO_3$, und entsprechend eine $\frac{1}{10}$ n-Natriumchloridlösung, sowie eine $\frac{1}{10}$ n-Ammoniumrhodanidlösung je-gewichtskommission für 1911 entnommen. Für die Rechnungen sind die Rechen-tafeln von Küster (1911 in 11. Auflage erschienen) sehr zu empfehlen.

1) In der Acidimetrie würde 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbichromatlösung $\frac{1}{2}$ Mol ent-halten.

... (faded text) ...

... (faded text) ...

3. Molekularnormale Lösungen

... (faded text) ...

... (faded text) ...

2. Empirische Lösungen

... (faded text) ...

4. Urtitersubstanzen

... (faded text) ...

Wie leicht man die Abgrenzung des Phosphors durch Erhitzen mit Wasserstoff

Bei den Salzen kann man auch sagen, 1 Liter enthält 1 Mol (1 g) durch Metalle erhaltene Wasserstoff, der sich nach 1 Mol dem Sauerstoff 1 g Hydroxyl oder 1 g Ion (1/2 Mol) ...

Gründe Voluntas einer beliebigen 1 Mol und 1 Liter ...

Bei diesen, welche ...

Dennach enthält 1 Liter ...

Wie viel 1 Mol ...

In dem Falle ...

1 Mol ...

weils $\frac{1}{10}$ g-Aequivalentgewicht ($= \frac{1}{10}$ Mol) in 1 Liter; welche Mengen sind dies?

Wie viel Mole enthält eine $\frac{1}{1}$ n-Kaliumnitrat-, $\frac{1}{1}$ n-Kaliumsulfat-, $\frac{1}{1}$ n-Calciumchlorid-, $\frac{1}{1}$ n-Aluminiumchlorid-, $\frac{1}{1}$ n-Antimonpentachloridlösung?

2. Molekular-normale Lösungen.

Im Gegensatz zu den n-Lösungen, welche 1 g-Aequivalent-Gewicht des wirksamen Stoffes in 1 Liter enthalten, ist in 1 Liter einer molekular-n-Lösung 1 Mol ($= 1$ g-Molekül) gelöst. Das D. A. V verwendet bei der Titration von Phenol eine $\frac{1}{100}$ -mol.-n-Kaliumbromatlösung; wieviel g enthält diese im Liter?

Bei einer mol.-n-Lösung kann ein Zweifel über ihren Gehalt nicht vorkommen, während bei n-Lösungen unter Umständen eine Unsicherheit besteht, z. B. kann eine $\frac{1}{10}$ n-Jodsäurelösung $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{60}$ Mol Jodsäure je nach der Reduktion zu Jod oder Jodwasserstoff enthalten; und außerdem würde in 1 Liter einer $\frac{1}{10}$ n-Jodsäurelösung im alkalimetrischen System $\frac{1}{10}$ Mol Jodsäure gelöst sein (vergl. oben Kaliumbichromat). Dies muß daher für die betreffende Lösung bemerkt sein.

3. Empirische Lösungen.

Vielfach wird mit Lösungen gearbeitet, welche die Stoffe nicht in Aequivalent- oder Molekulargewichten im Liter enthalten, teils wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse, teils aus anderen Gründen. Es kann z. B. praktisch sein, eine Lösung in einer Konzentration darzustellen, daß 1 ccm gerade 10 mg des zu bestimmenden Stoffes anzeigt. Bei diesen Lösungen wird der Wirkungswert eines ccm angegeben (Kaliumpermananat, Uranyl nitrat).

4. Urtitersubstanzen.

Man braucht zur Feststellung des Wirkungswertes der Maßflüssigkeiten Substanzen, welche rein und weder hygroskopisch sind, noch, wenn sie Kristallwasser enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur verwittern. Die mit ihnen auszuführenden Reaktionen müssen unter den gegebenen Umständen nach einer Richtung praktisch vollständig verlaufen, wie z. B. die Neutralisation einer starken Säure durch eine starke Base. Will man sie prüfen, so überzeugt man sich zunächst durch qualitative Reaktionen, daß sie von den sie gewöhnlich begleitenden Stoffen frei sind. Sodann untersucht man, ob ihr Titer bei der Umkristallisation sich nicht ändert. Ändert er sich, dann muß so lange umkristallisiert werden, bis der Wirkungswert gleich bleibt. Sodann ist es wünschenswert, daß solche Stoffe nach mehreren Richtungen untersucht werden können, z. B. Natriumoxalat, welches sowohl alkalimetrisch als oxydimetrisch, und Kaliumbichromat welches sowohl alkalimetrisch als jodometrisch geprüft werden kann.

Derartige Substanzen, welche zur Titerstellung der Lösungen besonders geeignet sind, nennt man *Urtitersubstanzen*¹⁾.

Vielfach geprüft worden sind: Natriumcarbonat, Natriumoxalat, Oxalsäure, Kaliumtetraoxalat, Jod, Kaliumbichromat, Kaliumbijdod (Kaliumbromat), Silber, Natriumchlorid²⁾.

5. Ermittlung des Titers der Lösungen.

Der Wirkungswert der Maßflüssigkeiten wird mit Hilfe der Urtitersubstanzen bestimmt und zwar womöglich von 2 Seiten her, z. B. bestimmt man den Titer einer Salzsäure mit Natriumcarbonat und Natriumoxalat; oder man macht andererseits eine gewichtsanalytische Bestimmung (bei $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure). n-Lösungen aus Urtitersubstanzen kontrolliert man mit einer anderen Urtitersubstanz, z. B. $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung mit $\frac{1}{10}$ n-Bichromatlösung (über Thiosulfat).

Große Sicherheit gewährt es ferner, Lösungen des einen Systems durch diejenigen eines anderen zu kontrollieren, z. B. den Titer einer alkalimetrischen Lösung, etwa einer $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, mit einer jodometrisch geprüften Lösung, siehe unter Jodometrie.

6. Indikatoren.

Die Vollendung einer Reaktion läßt sich häufig nicht direkt erkennen, man muß dann Stoffe zusetzen, welche entweder das Ende der Reaktion oder das Vorhandensein eines kleinen Ueberschusses der zugesetzten Lösung anzeigen — die *Indikatoren*. Meistens sind die Indikatoren Substanzen, welche hierbei ihre Farbe ändern oder farblos werden oder das Auftreten einer Färbung hervorrufen, auch sind es Stoffe, die das Auftreten eines Niederschlags bewirken; oder es wird ein schwer löslicher Stoff hinzugefügt, dessen Verschwinden das Ende der Reaktion anzeigt. Zuweilen kann der Indikator nicht direkt zugesetzt werden, dann muß ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit herausgenommen und mit diesem die Probe gemacht werden — *Tüpfelmethode*.

1) Eine Zusammenstellung solcher Substanzen haben *Vanino* und *Seitter* in der Zeitschr. f. analytische Chemie **41**, 141. 1902 gegeben: »Die Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur«.

2) Die Benützung einheitlicher Urtitersubstanzen wird zurzeit angestrebt. *J. Wagner*, Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903; Rom 1906.

Alkali- und Acidmetrie.

Die volumetrische Bestimmung der Menge einer Säure oder Alkali-
lösung eines Volument kann einer Lösung bestimmten Gehalts. Das
entsprechend Alkalimetrie, wenn man eine Säure bestimmten Gehalts
braucht. Man verwendet gewöhnlich Na_2CO_3 oder NaOH -Lösungen.

Der Normalitätsausgleich zwischen Säuren und Basen ist die Arbeit
F. W. Klotz's, H. Gruber's und W. Geipel's zu vergleichen durch
die Bestimmung der relativen Löslichkeit bestimmter

In der Regel wird man sich, um den Ueberschuss einer Lösung, von
Säure alkalisch, basisch, unüberschüssig zu erkennen, einen
Indikator anzuwenden, welcher sowohl alkalischer, als in saurer
Lösung farblos, aber von verschiedener Farbe, welche sich bei
in alkalische Lösung, Farblos, in saurer oder neutraler Lösung, gegen
gelblich, die Indikatoren sind Säuren oder Basen. Man wählt
immer den Farbstoff nach (alkalisch) bei den sauren Indikatoren
und umgekehrt bei den alkalischen, nämlich so, daß die nicht dissozi-
ierten Indikatoren eine andere Farbe haben als im Wasser, zum Teil
ein Teil ist. Wenn Indikator einer alkalischen Flüssigkeit, die die
Lösung der Base enthält, mit einer starken Säure wird nach
Säure Auflösung die alkalische Indikatorfarbe auf ihrem Säure
Wasser und es zeigt dabei in der sauren oder nicht gelblich Indika-
torische Säure über?

Aus den Untersuchungen von A. Hauptzsch's geht aber hervor,
daß bei farbigen Stoffen keine Änderung der Farbe auftritt, wenn die
sich durch die Veränderung, sei im Wasser, Essig oder Salz, wie in je-
dem gelben oder wenn man in die gleiche quantitative Verbindung über-
gehen. Der Farbstoff der farbigen Stoffe, also auch der die Indikatoren
enthalten, steht mit einer Abmischung der Konzentration verbunden. Dem
Hauptzsch'schen Alkalimetrie kommt es, daß Hauptzsch in al-
kalischer gelber Lösung zur gleichen, in saurer, nicht Lösung, die
alkalische Konzentration ist.

1) Z. chem. Phys. 21, 189, 1901, über die Wirkung von V. Hauptzsch's
Z. chem. Phys. 24, 189, 1901, über die Wirkung von Hauptzsch's
über die Wirkung von Hauptzsch's auf die Wirkung von Hauptzsch's

2) Z. chem. Phys. 21, 189, 1901, über die Wirkung von Hauptzsch's

3) Hauptzsch's Alkalimetrie, die Wirkung von Hauptzsch's
über die Wirkung von Hauptzsch's auf die Wirkung von Hauptzsch's

4) Die Dargest. Chem. Technik, 11, 189, 1901, 1902

12

Bestimmte Substanz, welche zur Darstellung des Lösungsmittels be-
 nutzt werden (bei weitem am häufigsten: Wasserstoffperoxid).
 (Zurück gegeben worden durch: Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natrium-
 chlorid, Kaliumchlorid, Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Kalium-
 dichromat, Silber, Natriumsulfat).

5. Ermittlung des Titers der Lösungen.

Der Wert des Titrers der Maßlösung wird mit Hilfe der Oxidation
 bestimmt, und zwar meistens mit 2.5 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100
 ccm Wasser, oder auch mit 1.0 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100 ccm Wasser.
 (Zurück gegeben worden durch: Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natrium-
 chlorid, Kaliumchlorid, Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Kalium-
 dichromat, Silber, Natriumsulfat).

Die Bestimmung des Titrers der Maßlösung wird mit Hilfe der Oxidation
 bestimmt, und zwar meistens mit 2.5 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100
 ccm Wasser, oder auch mit 1.0 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100 ccm Wasser.
 (Zurück gegeben worden durch: Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natrium-
 chlorid, Kaliumchlorid, Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Kalium-
 dichromat, Silber, Natriumsulfat).

6. Indikatoren.

Die Bestimmung der Endreaktion wird mit Hilfe der Oxidation
 bestimmt, und zwar meistens mit 2.5 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100
 ccm Wasser, oder auch mit 1.0 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100 ccm Wasser.
 (Zurück gegeben worden durch: Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natrium-
 chlorid, Kaliumchlorid, Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Kalium-
 dichromat, Silber, Natriumsulfat).

Die Bestimmung der Endreaktion wird mit Hilfe der Oxidation
 bestimmt, und zwar meistens mit 2.5 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100
 ccm Wasser, oder auch mit 1.0 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100 ccm Wasser.
 (Zurück gegeben worden durch: Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natrium-
 chlorid, Kaliumchlorid, Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Kalium-
 dichromat, Silber, Natriumsulfat).

Alkali- und Acidimetrie.

Die maßanalytische Bestimmung der Menge einer Säure heißt Acidimetrie; man bedarf hierzu einer Lauge bestimmten Gehaltes. Entsprechend Alkalimetrie, wozu man eine Säure bestimmten Gehaltes braucht. Meist verwendet man $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{5}$ - oder $\frac{1}{10}$ -n-Lösungen.

Der Neutralisationspunkt zwischen Säuren und Basen läßt sich nach F. W. Küster¹⁾, M. Grütters und W. Geipel am genauesten durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit feststellen.

In der Regel setzt man aber, um den Uebergang einer Lösung von sauer in neutral, bezw. alkalisch oder umgekehrt zu erkennen, einen Indikator zu. Diese sind entweder sowohl in alkalischer, als in saurer Lösung Farbstoffe, aber von verschiedener Farbe, oder sie sind nur in alkalischer Lösung Farbstoffe, in saurer oder neutraler Lösung dagegen farblos. Die Indikatoren sind Säuren oder Basen. Man erklärte früher den Farbwechsel nach Ostwald²⁾ bei den sauren Indikatoren (und entsprechend bei den alkalischen) einfach so, daß die nicht dissoziierte Indikatorsäure eine andere Farbe habe als ihr Anion oder daß sie farblos sei. Beim Titrieren einer alkalischen Flüssigkeit, die das Anion der Farbstoffsäure enthält, mit einer starken Säure wurde nach dieser Auffassung die schwächere Indikatorsäure aus ihrem Salze verdrängt und sie ging dabei in die anders oder nicht gefärbte undissoziierte Säure über³⁾.

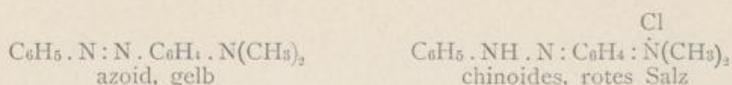
Aus den Untersuchungen von A. Hantzsch⁴⁾ geht aber hervor, daß bei farbigen Stoffen keine Aenderung der Farbe eintritt, wenn die nicht dissoziierte Verbindung, sei sie Säure, Base oder Salz, sich in Ionen spaltet, oder wenn Ionen in die nicht dissoziierte Verbindung übergehen. Der Farbwechsel farbiger Stoffe, also auch der der Indikatoren ist vielmehr stets mit einer Aenderung der Konstitution verbunden. Dem Dimethylamino-azobenzol kommt z. B. nach Hantzsch in alkalischer, gelber Lösung eine azoide, in saurer, roter Lösung eine chinoide Konstitution zu:

1) Z. anorg. Chem. **42**, 225. 1904. Schon früher hatte W. Boettger (Z. Physik. Chem. **24**, 253. 1897) durch Ermittlung der Konzentration der Wasserstoffionen mit einer Wasserstoffelektrode den Neutralisationspunkt bestimmt.

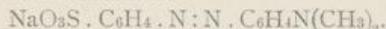
2) S. dessen »Grundlagen der analytischen Chemie«.

3) Worauf beruht nach der Dissoziationstheorie die Verdrängung einer schwachen Säure aus ihrem Salze durch eine starke?

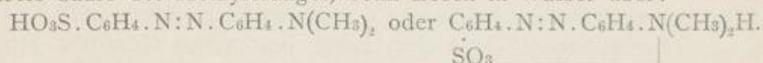
4) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. **41**, 1216, 1187. 1908.



Entsprechend ist bei dem vielbenützten, von G. Lunge eingeführten, Indikator Methylorange, dem Natriumsalz der Dimethylaminoazobenzol-sulfonsäure, nach Hantzsch in den gelb gefärbten Lösungen das azoide Salz vorhanden:

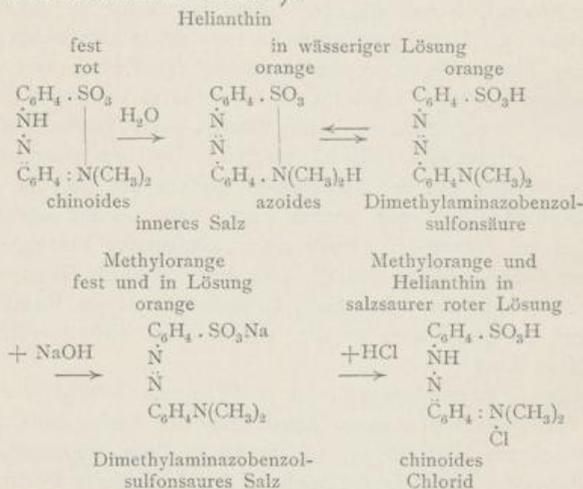


In dieselbe azoide Form geht das feste, rote Helianthin¹⁾, die freie Säure des Methyloranges, beim Lösen in Wasser über:

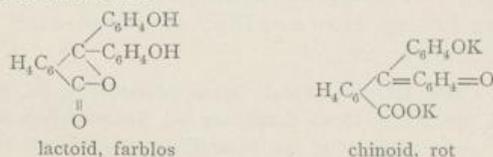


Dagegen kommt dem festen roten Helianthin und dem Methylorange in saurer roter Lösung die chinoide Konstitution zu. Das Helianthin bildet ein inneres Salz, während Methylorange und Helianthin in saurer Lösung das Salz der betreffenden Säure enthalten.

Das folgende Schema gibt diese Konstitutionsverhältnisse des Methyloranges und Helianthins wieder²⁾:



Dem Phenolphthalein³⁾ kommen in neutraler oder saurer farbloser Lösung einerseits, in alkalischer roter andererseits folgende Strukturformeln zu:

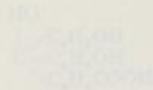


1) Nach Lunge kommt der Name Methylorange sowohl der freien Säure, als dem Natriumsalze zu.

2) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 1216, 1187. 1908.

3) R. Meyer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 2446. 1908. — Margosches, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 181, 226. 1907.

Bei Zusatz von sehr viel Wasser verschiebt die rote Phenolphthalein-Färbung wieder zurück, indem sich vermehrt die Alkalische der Hexatriphenyl-carbinol-Verbindung bildet:



In den Lösungen der Indikatoren ist nach dem Gesetz der Massenwirkung die Konzentration der ineinander übergehenden Formen durchberechnen zu lassen. In der reinen Phenolphthaleinlösung bedeutet sich ebenfalls, bestimme und feststehende Form, in der wasser gelöstes wasseriges Hexatriphenyl-carbinol best. Form. Das Gleichgewicht muß sich jedoch bei einem bestimmten Indikator schon bei kleinen Anreicherungen der Konzentration der Wasserstoff bzw. Hydroxidionen sehr stark auf die eine oder andere Seite verschieben, so daß keine Mischformen auftreten. Bei Phenolphthalein genügt schon eine ganz geringe Konzentration der Wasserstoffionen zur Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der best. Form, beim Methylrotlage ein kleiner Betrag von Hydroxidionen zur Bildung der anderen Form. Außerdem muß die Überlagerung der Ionen in die andere Form nach vor sich gehen.

Die Verschiebung findet für jeden Indikator bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoff oder Hydroxidionen statt. Nur hat bei im Vergleich mit Salicylrot, Fuchsrot und Methylrot die einzige der gebräuchlichsten Indikatoren die Wasserstoffkonzentrationskurven beim Farbumschlag steiler, und zwar entspricht eine Wasserstoffelektroden-Ellipse durch Herstellung von geringen Wasserstoffkonzentrationsänderungen durch Zusatz von Natriumacetat zu Essigsäure und von Ammoniak zu Ammoniumchlorid, und schließlich durch Reduzierung der Zeit, in welcher die Methylformel in wässriger Lösung durch Hydrolyse von Wasserstoffionen geliefert hat, daß der Farbumschlag des murexanrot Indikatoren erfolgt.

Die Werte der folgenden Tabelle stimmen, wenn nicht bemerkt ist, wie folgt:

Indikator	Form	Wert der H-Ionen bei schwacherer Form	Wert der H-Ionen bei stärkerer Form
Phenolphthalein	rot	$10^{-9.3}$	$10^{-10.3}$
Fuchsin	rot	$10^{-6.5}$	$10^{-7.5}$
Methylrot	rot	$10^{-5.5}$	$10^{-6.5}$

1) S. 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100.

2) In der folgenden Gleichung sind die Werte in Klammern zu setzen, wenn die Lösung in Wasser verdünnt wurde. vgl. A. Thierl, Z. phys. Chem. 10, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300.



Entsprechend ist bei dem Verbindungen von G. Löwe ein Gemisch
 von Indolischer Methylenorange, dem Natriumsalz des Dimethylamino-
 azobenzolindolins, nach HARTMANN ist das gelb gefärbte Lösungs-
 gen das azobische Salz vorhanden:

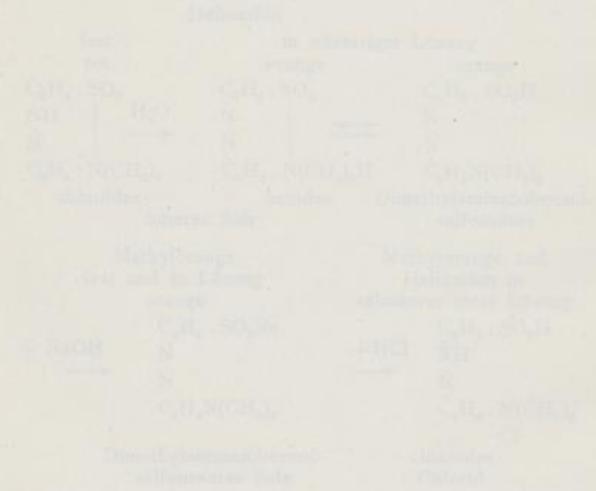


In dieselbe azobische Form geht das feste, rote HALLAUSCHOFF, die
 freie Säure des Methylenorange beim Lösen in Wasser über:



Liegen im sauren Zustand diese beiden Verbindungen und dem Methylen-
 orange in wässriger Lösung vor, während die azobische Konstitution vor. Das
 HALLAUSCHOFF ist ein saures Salz, während Methylenorange und Indolinsäure
 in wässriger Lösung das Salz der betreffenden Säure enthalten.

Das folgende Schema gibt diese Konstitutionsverhältnisse des Me-
 thylenorange und Indolinsäure wieder:

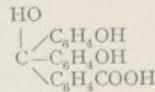


Dem Phenolphthalein*) können in wässriger oder saurer
 farblos in Lösung eintritt, in alkalischer wässriger wasserlöslich ist
 gleiche Strukturformeln mit:



*) Nach I. WAGNER-KRÖNER die Name, Methylenorange sowohl bei freien Säure als
 als Natriumsalz.
 *) H. MAYER, Ann. Chem. Phys. 21, 187, 1874, 1875.
 *) H. MAYER, Ann. Chem. Phys. 21, 187, 1874, 1875. - H. MAYER, Ber.
 Zetsch. f. Japan. Chem. 20, 101, 1897.

Auf Zusatz von sehr viel Lauge werden die roten Phenolphthaleinlösungen wieder entfärbt, indem sich vermutlich das Alkalisalz der Dioxytriphenyl-karbinol-carbonsäure bildet:



In den Lösungen der Indikatoren ist nach dem Gesetz der Massenwirkung die Existenz der ineinander übergehenden Formen anzunehmen¹⁾. In der roten Phenolphthaleinlösung befinden sich chinoide, lactoide und Carbinol-Form, in der orange gefärbten wässrigen Helianthinlösung²⁾ azoide und chinoide Form. Das Gleichgewicht muß sich jedoch bei einem brauchbaren Indikator schon bei kleinen Aenderungen der Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen sehr stark auf die eine oder andere Seite verschieben, sodaß keine Mischfarben auftreten. Beim Phenolphthalein genügt schon eine ganz geringe Konzentration der Wasserstoffionen zur Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der lactoiden, farblosen Form, beim Methylorange ein kleiner Betrag von Hydroxylionen zur Bildung der azoiden Form. Außerdem muß die Umlagerung der einen in die andere Form rasch vor sich gehen¹⁾.

Die Umlagerung findet für jeden Indikator bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen statt. Nernst hat im Verein mit Salesky³⁾, Fels³⁾ und Handa⁴⁾ für einige der gebräuchlichsten Indikatoren die Wasserstoffionenkonzentration beim Farbenumschlag ermittelt, und zwar einmal mittelst einer Wasserstoffelektrode, sodann durch Herstellung von geringen Wasserstoffionenkonzentrationen durch Zusatz von Natriumacetat zu Essigsäure und von Ammoniak zu Ammoniumchlorid, und schließlich durch Beobachtung der Zeit, in welcher Methylformiat in wässriger Lösung durch Hydrolyse soviel Wasserstoffionen geliefert hat, daß der Farbumschlag des zugesetzten Indikators eintritt.

Die Werte der folgenden Tabelle stammen, wenn nichts bemerkt ist, von Fels.

Indicator	Farbe	Conc. der H-Ionen bei nebenstehender Farbe	Conc. der OH-Ionen
Tropaeolin 000	orangerot	$10^{-11,2}$	$10^{-7,6}$
Phenolphthalein	rot	$10^{-7,8}$	10^{-6}
	farblos	$10^{-7,5}$	$10^{-6,8}$
Lackmus	blaurot	$10^{-6,97}$	$10^{-6,83}$

1) Siehe hierüber A. Thiel, »Der Stand der Indicatorenfrage« in der Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens, Stuttgart 1911.

2) Da Helianthin gleichzeitig Säure und Base ist, handelt es sich in seiner wässrigen Lösung um ziemlich verwickelte Gleichgewichte, vgl. A. Thiel l. c.

3) Z. f. Elektrochemie **10**, 204, 208. 1904.

4) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3178. 1909.

Weinland, Maßanalyse, 3. Aufl.

Indikator	Farbe	Conc. der H-Ionen bei nebenstehender Farbe	Conc. der OH-Ionen
p-Nitrophenol	gelb	$10^{-6,7}$	$10^{-7,1}$
	farblos	$10^{-6,1}$	$10^{-7,7}$
Methylorange	gelb	$10^{-5,2}$	$10^{-5,6}$
	orange	$10^{-4,1}$	$10^{-5,7}$
	rot	$10^{-3,3}$	$10^{-10,5}$
Congorot	rot mißfarben	$10^{-4,4}$	$10^{-9,4}$
	blau	$10^{-3,8}$	$10^{-10,0}$
Methylviolett	violett	$10^{-2,4}$	$10^{-11,4}$
	blau	$10^{-2,05}$	$10^{-13,15}$
Methylrot ¹⁾	gelb	$10^{-6,7}$	$10^{-7,1}$
	mischfarben	$10^{-6,4}$	$10^{-7,4}$
Dimethylaminoazobenzol ²⁾	fleischfarben	10^{-3}	$10^{-10,8}$
	goldgelb	10^{-4}	$10^{-9,8}$
Cochenille ²⁾	bräunlichrosa	10^{-5}	$10^{-8,8}$
	lila	10^{-6}	$10^{-7,8}$
	rosa mit Stich nach violett	10^{-6}	$10^{-7,8}$
Azolithmin ²⁾	violett	10^{-7}	$10^{-6,8}$
	blauviolett	10^{-8}	$10^{-5,8}$
	blau	10^{-9}	$10^{-4,8}$
	hellbräunlich	10^{-3}	$10^{-10,8}$
Rosolsäure ²⁾	rosa	10^{-7}	$10^{-6,8}$
	rot	10^{-8}	$10^{-5,8}$

Der genaue Neutralisationspunkt liegt bei der Wasserstoffionenkonzentration des Wassers, nämlich bei $10^{-6,9}$. Wie man sieht, findet bei keinem Indikator bei dieser Konzentration die Farbenänderung statt, am nächsten kommen ihr Phenolphthalein, Lackmus, p-Nitrophenol und Methylrot. Die Konzentration der OH-Ionen beim Farbumschlag ist

$$OH = \frac{10^{-13,8}}{\text{Konz. der H-Ionen}}$$

Je höher die Konzentration der Wasserstoffionen bei der Farbänderung sein muß, eine umso stärkere Säure ist der betreffende Indikator, oder eine umso schwächere Base. Das umgekehrte gilt für die Hydroxylionen.

Die Stärke einiger Indikatorsäuren ergibt sich aus folgender Tabelle, welche ihre Dissoziationskonstanten K nach Salm ³⁾ enthält, insofern als die Quadratwurzel von K der Stärke der Säuren mit kleinem Dissoziationsgrad proportional ist. Zum Vergleich ist dieselbe Konstante von einigen anderen schwachen Säuren ⁴⁾ hinzugefügt.

	K		K
Helianthin	$4,6 \cdot 10^{-4}$	C_6H_5COOH	$0,6 \cdot 10^{-4}$
p-Nitrophenol	$2,3 \cdot 10^{-7}$	HCO_3-H	$3,04 \cdot 10^{-7}$
Rosolsäure	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$HS-H$	$0,57 \cdot 10^{-7}$
Phenolphthalein	$8,0 \cdot 10^{-10}$	BO_3H_2-H	$0,17 \cdot 10^{-8}$
HCOOH	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$CN-H$	$0,13 \cdot 10^{-8}$
CH_3COOH	$0,18 \cdot 10^{-4}$	C_6H_5O-H	$0,13 \cdot 10^{-9}$

1) Nach H a n d a, l. c.; s. auch unten S. 23.

2) Nach S a l m, Z. physik. Chemie **57**, 500. 1907; s. daselbst für eine große Zahl von Indikatoren die betreffenden Werte.

3) l. c.

4) N e r n s t, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Aufl. S. 504.

Substanz	Formel	Konz. des Indikators	Konz. des Indikators im sauren Medium
Phosphorsäure	H_3PO_4	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	$H_2PO_4^-$	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	HPO_4^{2-}	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	PO_4^{3-}	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	$H_2PO_4^-$	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	HPO_4^{2-}	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	PO_4^{3-}	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	$H_2PO_4^-$	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	HPO_4^{2-}	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	PO_4^{3-}	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	$H_2PO_4^-$	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	HPO_4^{2-}	10^{-4}	10^{-4}
Phosphorsäure	PO_4^{3-}	10^{-4}	10^{-4}

Der genaue Neutralisationspunkt liegt bei der Wasserstoff-Ionenkonzentration des Wassers, nämlich bei 10^{-7} . Wie man sieht, findet bei keinem Indikator bei dieser Konzentration die Farberänderung statt, am nächsten kommen im obigen Beispiel Lackmus, β -Naphthol und Methylrot. Die Konzentration der OH-Ionen beim Farbumschlag ist 10^{-7} .

Offener Punkt der H-Ionen

Je höher die Konzentration der Wasserstoff-Ionen bei der Farberänderung sein muß, umso stärker ist die betreffende Indikatorsubstanz eine gute schwache Base. Das umgekehrte gilt für die Hydroxyionen.

Die Stärke solcher Indikatoren ergibt sich aus folgender Tabelle, welche ihre Dissoziationskonstanten K nach Sørensen enthält. Dieselben sind die Quadratwurzel von K , die Stärke der Säuren mit ihrem Dissoziationsgrad proportional ist. Zum Vergleich ist dieselbe Konstante von einigen anderen schwachen Säuren angegeben.

Säure	K	Formel	\sqrt{K}
Hydroxyäthylsäure	$4.5 \cdot 10^{-10}$	C_2H_5COOH	$6.7 \cdot 10^{-5}$
β -Naphthol	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$C_{10}H_7O$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
Phosphorsäure	$1.5 \cdot 10^{-10}$	H_3PO_4	$3.9 \cdot 10^{-5}$
Thymolphthalein	$5.5 \cdot 10^{-11}$	$C_{20}H_{16}O_4$	$7.4 \cdot 10^{-6}$
Methylrot	$3.5 \cdot 10^{-11}$	$C_{15}H_{14}O_3$	$5.9 \cdot 10^{-6}$
Phosphorsäure	$5 \cdot 10^{-11}$	$C_2H_3O_4$	$7 \cdot 10^{-6}$

1) Nach Hansen, J. phys. Chem. 5, 25.
 2) Nach Sørensen, J. phys. Chem. 37, 199, 1907; v. Sörensen, J. phys. Chem. 37, 199, 1907; v. Sörensen, J. phys. Chem. 37, 199, 1907.
 3) Nach Sørensen, J. phys. Chem. 37, 199, 1907; v. Sörensen, J. phys. Chem. 37, 199, 1907.

Hiernach ist das Helianthin eine etwa 5 mal so starke Säure, wie die Essigsäure, und die Kohlensäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{H}$, eine etwa 20 mal so starke Säure als Phenolphthalein.

Die Dissoziationskonstante der Base Dimethylaminoazobenzol beträgt $1,4 \cdot 10^{-11}$, diejenige des Ammoniaks $0,23 \cdot 10^{-4}$, die des Anilins $0,11 \cdot 10^{-9}$.

Auf sehr einfache Weise bestimmt man nach Scholtz¹⁾ die Stärke der Indikatorsäuren, indem man zu mehreren von ihnen, die sich nebeneinander in saurer Lösung befinden, allmählich Kalilauge setzt: Die stärkere Säure wird zuerst den Farbenumschlag zeigen, dann die schwächere, z. B. tritt bei p-Nitrophenol und Phenolphthalein zuerst die gelbe Farbe der Nitrophenole auf und bei weiterem Zusatz von Kalilauge die rote des Phenolphthaleins. Die Reihenfolge der sauren Indikatoren nach ihrer Stärke als Säuren ist nach Scholtz folgende, mit der stärksten angefangen:

Jodeosin, p-Nitrophenol,
Hämatoxylin, Rosolsäure,
Lackmus,
Curcuma,
Phenolphthalein.

Aus der zum Farbumschlag erforderlichen verschiedenen Wasserstoffionenkonzentration der einzelnen Indikatoren ergibt sich auch die von Scholtz²⁾ beobachtete Tatsache, daß der Umschlag bei den einzelnen Indikatoren nicht bei Zusatz der gleichen Menge Säure oder Base eintritt. So findet für 10,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-Natronlauge der Umschlag statt bei Phenolphth. Lackmus Rosols. p-Nitrophenol Methylorange nach Zusatz von

ccm $\frac{1}{100}$ n-HCl	9,7	9,85	9,85	10,0	10,7
---------------------------	-----	------	------	------	------

Bei der ursprünglichen Einstellung war p-Nitrophenol angewendet worden. Setzt man umgekehrt Lauge zur Säure, so braucht man für 10,0 ccm Säure zum Umschlag bei

Phenolphth. Lackmus Rosols. p-Nitrophenol Methylorange	ccm $\frac{1}{100}$ n-NaOH	10,1	9,9	9,9	9,9	9,3
--	----------------------------	------	-----	-----	-----	-----

Da jeder Indikator bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen umschlägt, ergibt sich für die maßanalytischen Bestimmungen zunächst, daß man den mittels eines Indikatoren ermittelten Titer einer Lösung bei Titrationen mit einem anderen Indikator in der Regel nicht benutzen kann, und daß ferner die Richtung der Titration dieselbe sein muß wie bei der Einstellung. Die Unterschiede werden groß bei $\frac{1}{10}$ n- und verdünnteren Lösungen. Bei $\frac{1}{1}$ n-Lösungen können sie klein sein.

Ferner setzt man möglichst wenig Indikator zu, damit die zu seiner Umwandlung nötige Menge Wasserstoff- oder Hydroxylionen nicht ins Gewicht fällt.

1) Z. f. Elektrochemie **10**, 549. 1904; Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **14**, 343. 1904.

2) Arch. Pharm. **242**, 575. 1904.

Des weiteren kann man daraus ersehen, welcher Indikator zur Titration einer gegebenen Säure oder Base geeignet ist. Die maßanalytischen Lösungen stellt man stets aus starken Säuren und Basen dar, damit die hydrolytische Spaltung beim Titrieren schwacher Säuren und Basen möglichst klein bleibt, s. u. S. 21.

Ist eine starke Säure oder eine starke Base zu titrieren, so kann man sowohl einen Indikator mit hoher als mit niedriger Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlag nehmen. Es handle sich z. B. um die Titration von Schwefelsäure mit $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge; Methylorange wird, da die Schwefelsäure eine starke Säure und daher die Konzentration der Wasserstoffionen in ihrer wässrigen Lösung groß ist, bis annähernd zur Neutralisation rot bleiben; erst kurz vorher wird die Konzentration der Wasserstoffionen so klein werden, daß eine Uebergangsfarbe von Rot nach Gelb, nämlich ein Zwiebelrot auftritt. Würde man Phenolphthalein verwenden und eine kohlenstofffreie Lauge, so träte Rotfärbung ein, wenn eine Spur Alkali über die Neutralisation hinaus zugesetzt worden ist. Die Unterschiede sind bei $\frac{1}{1}$ n-Lösungen nicht groß. Entsprechend ist es bei der Titration einer starken Base.

Wäre aber eine schwache Säure zu titrieren, etwa Essigsäure, so würde Methylorange lange ehe die zur Neutralisation nötige Menge Lauge zugesetzt ist, orange oder gelb werden, da die Konzentration der Wasserstoffionen bald auf diejenige seines Umschlages gesunken wäre. Dagegen ist beim Phenolphthalein die zur Entfärbung nötige Konzentration der Wasserstoffionen so klein, daß bei weitem der größte Teil der Säure neutralisiert werden kann, ehe Rotfärbung auftritt. Man kann daher schwache Säuren nicht mit einem Indikator titrieren, der bei einer hohen Wasserstoffionenkonzentration umschlägt oder anders ausgedrückt, der selbst eine mittelstarke Säure ist. In diesem Falle konkurriert die Indikatorsäure mit der zu titrierenden Säure erfolgreich um die Base. Es muß vielmehr eine wesentlich schwächere Indikatorsäure genommen werden als die zu titrierende Säure ist; von dieser muß die Indikatorsäure aus ihrem Salze verdrängt werden.

Ist andererseits eine schwache Base zu titrieren, so ist Methylorange brauchbar, nicht aber Phenolphthalein. Angenommen man fügt zu einer verdünnten Lösung von Ammoniak nach Zusatz von Methylorange $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure hinzu, so wird dann die Zwiebelrotfärbung auftreten, wenn das gesamte Ammoniak neutralisiert und ein kleiner Ueberschuß der Salzsäure zugesetzt ist. Man wird also brauchbare Zahlen erhalten. Würde man aber Phenolphthalein statt Methylorange nehmen, so würde die rote Lösung farblos werden, lange bevor das gesamte Ammoniak neutralisiert ist, weil die Konzentration der Hydroxylionen bald nicht mehr für die Existenz des roten Phenolphthaleins ausreichen würde. Ammoniak als schwache Base ist in wässriger Lösung nur wenig dissoziiert, die Lösung daher arm an Hydroxylionen. Und andererseits ist das Phenolphthalein eine sehr schwache Säure, sein Ammoniumsalz wird

Das Verhalten kann man deutlich verstehen, wenn man die Titration einer verdünnten Säure oder Base betrachtet. Die vollständige Lösung wird nur sehr mit starkem Säure- oder Basenüberschuss. Die hydrolytische Spaltung beim Titrieren schwacher Säuren und Basen möglicherweise (siehe unten, S. 21).

Bei einer starken Säure oder einer starken Base im Uberschuß, so kann man sowohl einen Indikator mit höher als mit niedriger Wasserstoffionenkonzentration zum Umschlag nehmen. Es handelt sich um die Titration von Schwefelsäure mit Na_2O -Kalklösung; Methylorange wird als die Schmelzfarbe einer sauren Base und daher die Konzentration der Wasserstoffionen in ihrer saureren Lösung groß ist, bei Umschlag zur Neutralisation rot bleiben; erst kurz vorher wird die Konzentration der Wasserstoffionen so klein werden, daß eine Uebergefärbung von Rot nach Gelb, nämlich ein Zustellereinstellen, würde man Phenolphthalein verwenden und eine köhlige saure Lösung so hätte Umschlag ein, wenn der Rest Alkali über die Neutralisation hinaus zugegeben worden ist. Im Uberschuß sind bei Umschlag nicht groß. Entsprechend ist es bei der Titration einer starken Base.

Wird einer einer schwachen Säure im Uberschuß, etwa Essigsäure, so wird Methylorange lange vor der zur Neutralisation nötigen Menge lange zugegeben ist, orange oder gelb werden, da die Konzentration der Wasserstoffionen hoch ist, diejenige einer Umschlag gestrichen wird. Dagegen ist beim Phenolphthalein die zur Umschlag nötige Konzentration der Wasserstoffionen so klein, daß bei weitem der größte Teil der Säure neutralisiert werden kann, eine Umschlag eintritt. Man kann daher schwache Säuren nicht mit einem Indikator titrieren, der bei einem hohen Wasserstoffionenkonzentration umschlägt oder auch umgekehrt, der selbst eine mittelstarke Säure ist. In diesem Falle konzentriert die Indikatorsubstanz mit der im Umschlag eintritt entsprechend die Farbe. Es muß vielmehr eine wesentlich empfindlichere Indikatorsubstanz genommen werden als die zu titrierende Säure ist; von dieser muß die Indikatorsubstanz aus ihrem Umschlagbereich werden.

Im Uberschuß einer schwachen Base im Uberschuß, so ist Methylorange brauchbar, nicht aber Phenolphthalein. Angenommen man gibt in einer verdünnten Lösung von Ammoniak nach Zusatz der Methylorange H_2SO_4 -Lösung hinzu, so wird dann die Zustellereinstellung eintritt, wenn die gesamte Ammoniak neutralisiert und ein kleiner Uberschuß der Säure zugegeben ist. Man wird also brauchbare Zustellereinstellung. Würde man also Phenolphthalein zur Umschlag nehmen, so würde die rote Lösung erhalten werden, lange bevor das gesamte Ammoniak neutralisiert ist, weil die Konzentration der Hydroxylionen hoch wird, welche für die Existenz des roten Phenolphthaleins ausreicht würde. Ammoniak als schwache Base ist in saurerer Lösung nur wenig dissoziiert, die Lösung ist also so Hydroxylionen. Und andererseits ist die Phenolphthalein eine sehr schwache Säure, eine Ammoniumsalz wird

daher weitgehend hydrolytisch¹⁾ gespalten sein wie etwa Cyankalium in wässriger Lösung in Kaliumhydroxyd und Blausäure, d. h. das Phenolphthalein geht in den farblosen Zustand über, schon ehe Wasserstoffionen im Ueberschuß sind und es bildet das gefärbte Salz mit schwachen Basen nur, wenn diese im Ueberschuß sind.

Auch der Umstand, daß die Dissoziation schwacher Basen durch Zusatz ihres Neutralsalzes zurückgedrängt wird, d. h. daß sie geschwächt werden, macht die Titration von Ammoniak mit Phenolphthalein als Indikator ungenau; denn durch Zusatz von Salzsäure zu der Ammoniaklösung entsteht Ammoniumchlorid, wodurch die Konzentration der Hydroxylionen vermindert wird. Eine durch Phenolphthalein gerötete Lösung von Ammoniak wird durch Zusatz von Ammoniumchlorid entfärbt. Desgleichen wird die Dissoziation einer schwachen Säure durch Zusatz ihres Neutralsalzes vermindert: Mit Natriumacetat versetzte Essigsäure zersetzt Natriumthiosulfat nicht mehr.

Ein solches Zusammentreffen von schwacher zu titrierender Base mit schwacher Indikatorsäure oder schwacher zu titrierender Säure mit starker Indikatorsäure muß daher stets vermieden werden. Man titriert schwache Säuren mit einer starken Base und einer Indikatorsäure, die schwächer als die zu titrierende Säure ist. Die Indikatorsäure muß bei sehr kleiner Konzentration der Wasserstoffionen umschlagen. Schwache Basen titriert man mit einer starken Säure und einem Indikator, der eine mittelstarke Säure ist und erst bei hoher Konzentration der Wasserstoffionen umschlägt, oder mit einem Indikator, der eine sehr schwache Base ist.

Phenolphthalein eignet sich zur Titration von anorganischen und organischen Säuren und von starken Basen, nicht aber von schwachen Basen. Es ist besonders auch für schwache Säuren geeignet, z. B. für die höheren Fettsäuren. Es ist der säureempfindlichste bekannte Indikator. Wegen dieser Eigenschaft müssen Laugen, die man bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator benützt, frei sein von Kohlensäure, NaHCO_3 rötet Phenolphthalein nur ganz schwach. Titriert man eine Säure mit einer kohlenstoffhaltigen Lauge, die gegen Methylorange eingestellt ist, mit Phenolphthalein als Indikator, so wird Rotfärbung erst bei einem Mehrverbrauch an Lauge eintreten, da das Carbonat derselben bei Methylorange wie Alkalihydroxyd wirkt, beim Phenolphthalein aber als NaHCO_3 fungiert und die Lauge schwächt. Titriert man andererseits eine kohlenstoffhaltige Lauge mit Säure, so wird bei Phenolphthalein die Rotfärbung bei Zusatz von weniger Säure verschwinden als bei Methylorange gebraucht wurde. Will man unter diesen Umstän-

1) Erklärung der hydrolytischen Spaltung auf Grund der Dissoziationstheorie! Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gleichgewichte der Ionen in wässriger Lösung. S. W. Böttger, Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionentheorie, 2. Aufl., 1908; W. Herz, Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie, III. Band von Margosches, »Die Chemische Analyse«, Stuttgart 1907; W. Ostwald, Grundlagen der analytischen Chemie.

den Phenolphthalein benutzen, so muß man in der Hitze titrieren. Die Darstellung einer kohlenstofffreien Lauge s. u. S. 28. Ev. benutzt man das stets kohlenstofffreie Barytwasser. Konzentration der Phenolphthaleinlösung: 1 g in 100 g Alkohol.

Methylorange eignet sich zur Titration von starken Säuren (nicht von den meisten organischen), von starken und schwachen Basen. Der Umschlag (gelb-rosa) ist scharf beim Titrieren mit $\frac{1}{1}$ und $\frac{1}{5}$ n-Säuren, weniger scharf bei $\frac{1}{10}$ n-Säuren; übrigens erhält man bei einiger Übung auch in diesem Falle noch gute Resultate. Man stellt auch wohl Vergleichslösungen bestimmter Farbe her, auf welche man nachher titriert. Im allgemeinen soll die zu titrierende Lösung möglichst dieselbe Konzentration besitzen, als man bei der Titerstellung benützt hatte.

Der Farbenumschlag von gelb nach rot ist leichter zu sehen als der von rot nach gelb; man fügt daher bei der Titration von Säuren zuerst einen bekannten Ueberschuß von Base hinzu und titriert dann mit Säure auf rot. Beim Hinzufügen von Säure zu einer mit Methylorange versetzten gelbgefärbten Lauge tritt vor der Rosafärbung ein Zwiebelrot auf. Es ist exakter, dies als Ende anzusehen, da zur Erzeugung der Rosafärbung mehr freie Säure zugesetzt werden muß, als zu der der zwiebelroten. Dieser kleine Ueberschuß bedeutet einen, wenn auch meist unbedeutenden Fehler in der Analyse. Er ist von der Menge des Indikators abhängig. Man setzt deshalb von ihm möglichst wenig zu, nämlich 3—5 Tropfen einer Lösung von 0,02 g in 100 ccm¹⁾.

Methylorange kann nicht beim Titrieren in der Hitze benützt werden. Besonders in erwärmter verdünnter Salpetersäure ist es völlig unbrauchbar²⁾.

Kohlensäure³⁾, Borsäure, Schwefelwasserstoff beeinflussen für gewöhnlich Methylorange nicht in merkbarer Weise; daher ist es bei der Titration von Alkalihydroxyden, die fast stets Kohlensäure enthalten, der am meisten benützte Indikator. Bei sehr genauen Analysen ist aber Phenolphthalein dem Methylorange vorzuziehen (in kohlenstofffreier Lösung siehe unten S. 29), da nach Küster und Sørensen⁴⁾ zur Titration von Lauge zum Neutralpunkt für Methylorange in kohlenstofffreier Lösung zu viel, in kohlenstoffhaltiger zu wenig Säure gebraucht wird.

Phosphorsäure verhält sich gegen Methylorange wie eine einbasische

1) Einen von R. Luther (Chem. Zeitung, **31**, 1172. 1907) empfohlenen Zusatz von Indigoschwefelsäure zur leichteren Erkennung des Umschlags befürworten Lunge und Berl nicht.

2) J. J. Fox, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1989. 1908.

3) Nach von Szyszkowski (Z. Physik. Chem. **58**, 420. 1907; Chem. Centr. **1907**, I, 1304) wirkt Kohlensäure in gesättigter Chlornatriumlösung, worin sie stärker dissociert ist als in reinem Wasser, auf Methylorange rötend. Verdünnte Ammoniaklösungen, die von Phenolphthalein nicht gerötet werden, färben sich auf Zusatz von Chlornatriumlösung und Phenolphthalein.

4) Z. anal. Chem. **44**, 174. 1905.

... gegen Phosphorsäure verhält sich ...
... gegen Schwefelsäure ...
... gegen Salpetersäure ...

... gegen Salpetersäure ...
... gegen Salpetersäure ...

den Eisenphosphaten besitzen, es muß also in der Hitze titrieren. Die Darstellung einer kohlensäurefreien Lauge aus 2 g alk. Kalilauge folgt der Weise kohlensäurefreie Kalilauge. Konzentration der Phenolphthaleinlösung: 1 g in 100 g Alkohol.

Methylorange eignet sich zur Titration von Säuren in wässriger Lösung von den meisten organischen, von starken und schwachen Säuren. Der Umschlag erfolgt erst bei sehr hohen Titrationen mit 1/10 und 1/100-Normal, weniger schon bei 1/100-Normal, übrige erhält man bei einiger Lösung sich in diesem Falle nach gute Resultate. Man stellt auch vom Vergleichszustand bestimmte Farbe ein, auf welche man nachher titriert ist allgemein gilt die zu titrierende Lösung möglichst derselben Konzentration besitzen, als man bei der Titration verwendet hat.

Der Farbumschlag von gelb nach rot ist leichter zu sehen als der von rot nach gelb, man legt daher bei der Titration von Säuren nicht einen bekannten Überschuss von Base hinzu und ändert dann mit Säure aus rot. Bei einmündigen von Säure in einem mit Methylorange versetzten gelblichweißen Lauge tritt vor der Umschlag ein Ausschlag ein. Es ist exakter, dies als Ende anzusehen, da zur Erregung der Reaktion mehr freie Säure zugesetzt werden muß, als es der der vorhandenen. Dieser kleine Überschuss bedeutet genau, wenn auch nicht unbedeutenden Fehler in der Analyse. Er ist von der Menge des Indikators abhängig. Man setzt deshalb von ihm möglichst wenig ein, nämlich 1-2 Tropfen einer Lösung von 0,2 g in 100 ccm³.

Methylorange kann nicht beim Titrieren in der Hitze benutzt werden. Besonders in verdünnter verdünnter Kalilauge ist es wenig anwendbar.

Kohlensäure²⁴, Boraxsäure, Schwefelwasserstoff besitzen von der gewöhnlich Methylorange nicht in wässriger Lösung, daher ist es bei der Titration von Alkalihydroxyden, die bei einer Kohlensäure anhalten, der am meisten geeignete Indikator. Bei sehr genaue Analyse ist aber Phenolphthalein dem Methylorange vorzuziehen die kohlensäurefreie Lösung nicht zuzusetzen S. 20, da auch Koxen und Salzen²⁵ zur Titration von Lauge aus Normalpunkt für Methylorange in kohlensäurefreier Lösung zu viel, in kohlensäurehaltigen zu wenig Säure gebraucht wird.

Phosphorsäure verhält sich gegen Methylorange wie eine einwertige

²⁴ Koenig von B. L. (Chem. Zentr. 21, 1912, 1913) empfiehlt es, es mit von Indikatoren kohlensäurehaltigen Indikatoren für die Lösung in verdünnter Lauge und 1/100-Normal.
²⁵ J. J. Cox, J. Chem. Soc. Lond. 1914, 1915.
²⁶ J. J. Cox, J. Chem. Soc. Lond. 1914, 1915.
²⁷ J. J. Cox, J. Chem. Soc. Lond. 1914, 1915.
²⁸ J. J. Cox, J. Chem. Soc. Lond. 1914, 1915.
²⁹ J. J. Cox, J. Chem. Soc. Lond. 1914, 1915.

Säure, ebenso schweflige Säure. Gegen Phenolphthalein verhält sich Phosphorsäure wie eine zweibasische Säure; Lackmus schlägt bei dieser Säure um, wenn 1,5 Äquivalente Alkali zugesetzt sind. Indessen ändert sich dies mit der Verdünnung und der Temperatur, da die hydrolytische Spaltung hievon stark beeinflusst wird.

Lackmus eignet sich zur Titration von organischen und starken anorganischen Säuren, von starken und schwachen Basen, wie Ammoniak. Bei Gegenwart von Kohlensäure treten Mischfarben auf.

Glaser teilt die Indikatoren in 3 Klassen ein: 1. Solche, die wenig oder kaum empfindlich gegen schwache Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure, sind; es sind dies die alkaliempfindlichen Indikatoren. Der Hauptvertreter ist das Methylorange. 2. Solche von mittlerer Empfindlichkeit gegen Säuren und 3. solche, welche auch gegen sehr schwache Säuren empfindlich sind. Repräsentant der dritten Klasse, der säureempfindlichen Indikatoren, ist das Phenolphthalein, zur zweiten gehört der Lackmus.

Für die meisten Fälle kommt man mit Methylorange und mit Phenolphthalein aus. Beim Titrieren von Alkaloiden braucht man noch Jodeosin und Hämatoxylin.

Das D. A. V. schreibt zur Titration starker Säuren und Basen das Dimethylaminoazobenzol vor (s. o. S. 15). Dieser basische Indikator besitzt nach Lunge¹⁾ keinen Vorzug vor dem Methylorange, im Gegenteil, er ist weniger empfindlich. Man benützt, da er wasserunlöslich ist, die alkoholische Lösung und zwar nach dem D. A. 1:200. Diese Lösung ist sehr konzentriert, es genügt 0,1:200. Dieser Indikator verhält sich im übrigen ganz wie Methylorange, er ist säureunempfindlich aber alkaliempfindlich.

Als sehr alkaliempfindlichen Indikator bezeichnen Rupp und Loose²⁾ die p-Dimethylamino-azobenzol-o-carbonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, das Methylrot. Man verwendet eine Lösung von 0,2 g in 100 g Alkohol. Die schwach gelbe Farbe in neutraler und alkalischer Lösung wird durch Säuren in Violettrot verwandelt. Der Indikator eignet sich zur Titration von schwachen Basen wie Ammoniak und Pflanzenalkaloiden.

Wie Phenolphthalein soll nach R. Mellet³⁾ die 6 Sulfo- β -naphtol-azo-m-oxybenzoesäure verwendet werden können⁴⁾.

Bezüglich weiterer Einzelheiten über Indikatoren s. namentlich: Glaser, Die Indikatoren, Wiesbaden 1901; A. Thiel, Stand der Indikatorenfrage (S. 17); Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmeth. 6. Aufl. 1910, I, S. 69 ff.; Beckurts-Lüning, Die Methoden der Maßanalyse, S. 68 ff.; Treadwell, Quantitative Analyse; J. Wagner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 138. 1901; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 17, 199. 1904; Sørensen, Z. anal. Che-

1) Lunge-Berl, Chem. Techn. Untersuchungsmeth. 1910, I, 86.

2) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3905. 1908.

3) Chem. Ztg. 34, 1073. 1910.

4) Von Pflanzenfarbstoffen beschreibt J. F. Sacher (Chem. Ztg. 34, 1333. 1904) den Farbstoff der roten Radieschen als sehr empfindlichen Indikator (in alkalischer Lösung grün bis blau).

mie 44, 172. 1905; Küster, Z. anorg. Chemie 35, 454. 1903; N. Schoorl, Chem. Zentr. 1907, 1, 300, 503; E. Rupp, Ueber Phenolphthaleinderivate als Indikatoren, Arch. Pharm. 249, 56. 1911.

Darstellung einer $\frac{1}{1}$ und $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und -Kalilauge.

Man bestimmt das sp. Gew. einer Salzsäure beliebiger Konzentration mittels Aräometer, multipliziert die nach dem Komma stehenden Zahlen mit 2 (siehe unten S. 34) und erhält ziemlich genau den Prozentgehalt der Säure; es sei das spez. Gew. 1,075 gefunden worden, dann ist die Säure rund 15⁰/₁₀ig. 1 Liter einer $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure enthält, da die Salzsäure einbasisch ist, 1 Mol, das sind 36,47 g HCl. Zur Darstellung eines Liters $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure wägt man $\frac{100 \cdot 36,47}{15} = 243$ g der obigen Salzsäure in einem Meßkolben von 1000 ccm ab und füllt auf zum Liter¹⁾. Die so dargestellte Säure ist annähernd normal, aber nicht genau; ihr Titer muß ermittelt werden. Dies geschieht mit reinem Natriumcarbonat²⁾. Entweder nimmt man verwittertes Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat; beide müssen frei sein von Chlorid und Sulfat (mit 2—3 g zu prüfen) und völlig löslich in Wasser. In zwei mit Deckel tarierte Platintigel bringt man je etwa 2—3,5 g verwittertes Natriumcarbonat oder etwa 3 g Natriumbicarbonat³⁾ und erhitzt bei 150 bis 200⁰ bis zur Gewichtskonstanz, indem man von je 2 zu 2 Stunden wägt. Das erhaltene Natriumcarbonat löst man ohne den geringsten Verlust in wenig Wasser, spült in ein Becherglas (Gesamtvolumen etwa 50—70 ccm), fügt 4—5 Tropfen Methylorange⁴⁾ und dann aus einer Bürette⁵⁾ so lange von der zu prüfenden $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure hinzu, bis die gelbe Lösung gerade ziebelrot geworden ist⁶⁾; 1 Tropfen einer n-Lauge muß die gelbe Farbe wieder herstellen⁷⁾. Die eine Portion habe 2,0342 g gewogen und habe 38,05 ccm Salzsäure gebraucht. Da 53,00 g Natriumcar-

1) Oder man verdünnt eine beliebige Säure auf das spez. Gew. 0,02 = 4⁰/₁₀ HCl, was etwas konzentrierter als $\frac{1}{1}$ n ist (3,65 g in 100 ccm).

2) Ueber Natriumcarbonat als Ur titersubstanz s. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 231. 1904; Sörensen, Z. analyt. Chemie 44, 141. 1905; 45, 217. 1906; Lunge-Berl, Chem. Techn. Untersuch. Meth. I, 105.

3) Man verwendet soviel, daß man nicht mehr als eine volle Bürette (von 50 ccm) braucht, aber auch nicht zu wenig, weil sonst der Fehler zu groß wird.

4) 0,02 g Methylorange in 100 ccm heißem Wasser gelöst.

5) Büretten und Pipetten müssen vor der Benützung entweder trocken sein, oder mehrmals mit der einzufüllenden Lösung ausgespült werden.

6) Man beobachtet den Farbumschlag zunächst bei Sodalösungen und Säuren ähnlicher Konzentration.

7) Zur Vermeidung des »Uebertitrierens« stellt F. Schulz (Chem. Ztg. 1909, 1187) ein beiderseits offenes Glasröhrchen von 12—15 mm Weite in die zu titrierende Flüssigkeit. Wenn man das Röhrchen nicht bewegt, bleibt beim Titrieren sein Inhalt außer Reaktion, erst beim Umrühren gegen den Schluß der Titration reagiert die in ihm enthaltene Lösung.

... dass ein in ...

... die ...

... sind aber nur dann genau ...

... die Menge des Natriumcarbonats ...

... dass diese ...

Ann. Chem. 1877, 4, 300, 301; 4, 301, 302. Diese Theorien sind in der
Ann. Chem. 1877, 4, 300, 301; 4, 301, 302.

Darstellung einer $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und -Kohlensäure.

Man bestimmt das 20 Gew. einer halbsäure beliebiger Kohlenwasserstoff
mittels Aräometer, multipliziert die nach dem Komma stehenden Zahlen
mit 2 (siehe oben S. 24) und erhält ziemlich genau das Feuchtgewicht
der Säure, es sei das spez. Gew. 1,075 gemessen worden, dann ist die
Menge rund 15^{1/2} g. 1 Liter einer 1/2 n-Säure enthält also die Säure
äquivalent ist 3 Mol, das sind 30,47 g HCl. Zur Darstellung eines
Liters $\frac{1}{10}$ n-Säure sagt man $\frac{100 \cdot 16,47}{25} = 658,28$ g der obigen Säure

steht in einem Maßfäßchen von 1000 ccm ab und füllt auf zum Liter¹⁾.
Die so dargestellte Säure ist annähernd normal, aber nicht genau, der
Titel muß ermittelt werden. Dies geschieht mit reinem Natriumcarbonat²⁾.
Entweder nimmt man verweiltes Natriumcarbonat oder Natrium-
bicarbonat, beide müssen frei sein von Chlorid und Sulfat (mit 2-3 g
zu prüfen) und völlig löslich in Wasser. In zwei mit destilliertem
Platinblei besetzte Messer nimmt man etwa 2-3 g verweiltes Natriumcarbonat
oder etwa 2 g Natriumbicarbonat³⁾ und erhitzt bei 100 bis 200° bei
Gewichtsverlust, wobei man von je 2 zu 2 Stunden wägt. Das er-
haltene Natriumcarbonat hat man ohne den geringsten Verlust in wenig
Wasser, spült in ein Reiberglas (Gesamtinhalt etwa 20-30 ccm) mit
4-5 Tropfen Methylorange⁴⁾ und dann aus einer Bürette⁵⁾ so lange
wie der zu prüfenden $\frac{1}{2}$ n-Säure hinzu, bis die gelbe Lösung ge-
rade zweifach geworden ist⁶⁾; 1 Tropfen einer n-Lauge macht die gelbe
Farbe wieder hervorkommen⁷⁾. Die eine Portion habe 1,0425 g gewogen
und habe 38,05 ccm n-Säure verbraucht. Die 51,047 Natriumcar-

1) Oder man verfährt wie obige Säure mit 20 spez. Gew. mit 20 g
HCl aus einem bestimmten ab 1/2 n (1,25 g in 100 ccm).

2) Dieses Natriumcarbonat als Ausgangsmaterial, Lössler, Zöcher, J. anorg.
Chem. 17, 222, 1894; S. 222, 223; J. anorg. Chem. 44, 121, 1903; 45, 375, 1905.
Lössler, Zöcher, Chem. Techn. Österreich. Reich, I, 109.

3) Man verwendet dieselbe, falls man nicht mehr als eine reine Probe (200
cc) braucht, oder auch nicht so wenig, weil sonst der Fehler zu groß wird.

4) 0,2 g Methylorange in 100 ccm kaltem Wasser gelöst.

5) Bürette und Pipetten nehmen vor der Bestimmung sorgfältig wässern, wie
auch natürlich mit der zuzusetzenden Lösung sorgfältig wässern.

6) Eine besondere der Fortschreibung wertige bei Sulfidungen und einem
bestimmten Natriumcarbonat.

7) Das Verhalten des Natriumcarbonat⁸⁾ sagt F. Schick (Chem. Abh. 1898,
127) von halbsäure einem Gleichgewicht, von 15-17 ccm Werte für die 100 ccm
Flüssigkeit. Wenn man das Natriumcarbonat wägt, sollte kein Titrieren sein, bei
dem man die Reaktion mit dem Natriumcarbonat gegen den Natriumcarbonat
die in der gewöhnlichen Lösung.

bonat $\left(= \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} \right)$ 1000 ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure brauchen, hätten für 2,0342 g 38,38 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure ($53,00 : 1000 = 2,0342 : x$; $x = 38,38$) verbraucht werden sollen; die Säure ist demnach etwas zu stark und zwar entspricht 1 ccm von ihr in Wirklichkeit $\frac{38,38}{38,05} = 1,009$ ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure. Bei der zweiten Portion sollen 2,2762 g 42,60 ccm der Salzsäure gebraucht haben; es wären zu deren Neutralisation 42,95 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure nötig gewesen. Nach dieser Bestimmung würde 1 ccm der Salzsäure = 1,008 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure sein.

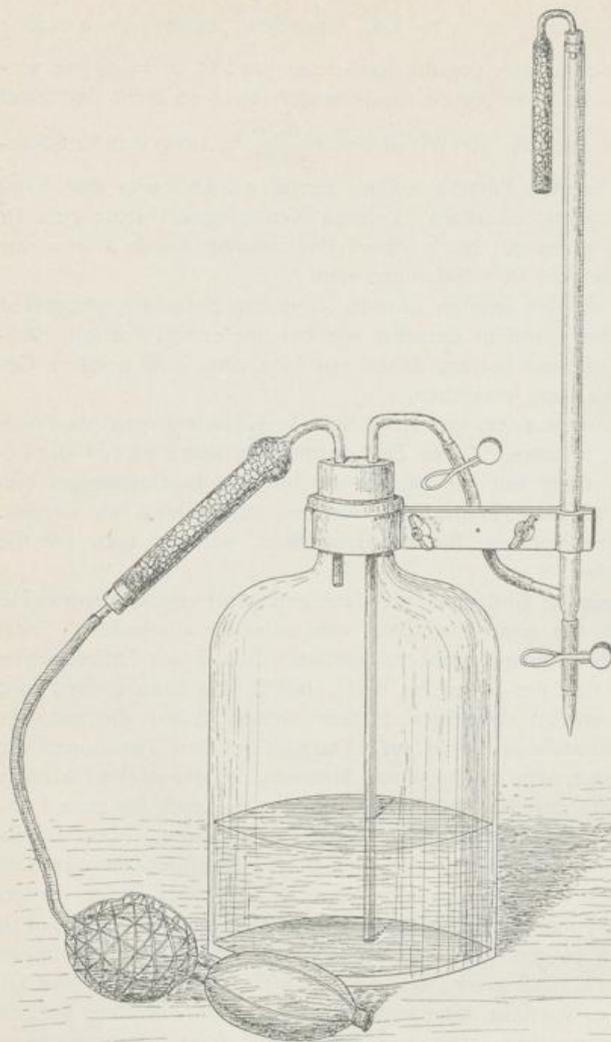
Würde man bei der zweiten Portion 42,58 ccm Salzsäure verbraucht haben, so wäre der Quotient derselbe wie bei der ersten Portion, nämlich 1,009; die Differenz beträgt daher nur 0,02 ccm, eine größere Genauigkeit läßt sich nicht erreichen.

Da die Quotienten 1,009 und 1,008 nahe beieinanderliegen, darf man das Mittel 1,0085 nehmen. Diese Zahl nennt man den Faktor der betreffenden Säure, denn mit ihr müssen die bei den Bestimmungen verbrauchten ccm Salzsäure multipliziert werden, um normal zu werden. Diese Zahl, beziehungsweise ihren Logarithmus, schreibt man auf die betreffende Flasche.

Die Bestimmungen sind aber nur dann genügend genau, wenn beide Quotienten nicht um mehr als 0,002 von einander abweichen. Sonst muß eine neue Bestimmung gemacht werden. Aus dieser Differenz von 0,002 sieht man, daß die Säure um 0,2% falsch sein kann ($1007 : 1009 = 100 : x$; $x = 100,2$); denselben Fehler weisen daher die mit ihr ausgeführten Bestimmungen auch auf. Da nun bei den Titrationen mit dieser Säure wieder neue Fehler hinzu kommen, ist die zweite Dezimale bei Prozenten stets unsicher, bei höheren Prozenten auch die erste Dezimale, die zweite braucht man daher niemals anzuführen. Man berechnet außerdem, um wieviel mg die Menge des Natriumcarbonats sich ändern muß, daß das Volumen der Säure in meßbarer Weise kleiner oder größer wird; man wird finden, daß auch dies bei Natriumcarbonatmengen, die etwa so groß wie die obigen sind, 0,2% des Natriumcarbonats ist, nämlich rund 4 mg; 0,1 ccm $\frac{1}{1}$ n-HCl = 0,0053 g Na_2CO_3 .

Wenn man es vorzieht, eine wirkliche n-Säure herzustellen, bereitet man, wie oben angegeben, etwa 2500 ccm einer etwas konzentrierteren Säure als eine n-Säure ist, d. h. man würde für das Liter nicht 243 g der Salzsäure von 15%, sondern 244 g abwägen. Man ermittelt dann wieder mit 2 Natriumcarbonatproben den Titer und man finde, daß 1 ccm 1,012 normaler Säure entspricht. Dann füllt man mit der Säure einen Meßkolben von 1000 ccm genau bis zur Marke und läßt aus einer Bürette 12 ccm (?) Wasser hinzufießen. Diese Säure ist dann normal (natürlich innerhalb der obigen Fehlergrenzen).

Eine praktische Einrichtung zur Aufbewahrung von maßanalytischen Flüssigkeiten mit der Möglichkeit die Bürette zu füllen, ohne die Flasche zu öffnen, veranschaulicht die folgende Abbildung.



Einen geeigneten Luftwaschaufsatz für Maßflüssigkeiten beschreibt Dr. H. Göckel¹⁾ in der Chem. Ztg. 1911, S. 279.

Dieser Salzsäure gegenüber stellt man eine $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge dar. Man löst 80 g Aetzkali (mit Alkohol gereinigt) in etwa 700 ccm Wasser, beseitigt durch allmählichen Zusatz von Barytwasser²⁾ die Kohlensäure³⁾

1) Zu beziehen von der Firma Göckel u. Co., Berlin NW. 6, Luisenstr. 21.

2) Vanino und Seitter füllen mit Barytwasser heiß.

3) Verwendet man Methylorange als Indikator, so ist die Entfernung der Koh-

Letzter Versuch: wiederum nicht unter 100 mm. Höchstmaß von Karyin-
wert ist zu vermeiden, kann abstrahiert und gleich mehrere Messungen von
100 mm ab bzw. nach Einstellbedeutung abgelesen, rasch durch Ablesen
und beschriftet in einer Flasche mit Natronalkaliat auf. Die Darstellung
einer Karyinwertkurve (p. 2) N. 20. 19.

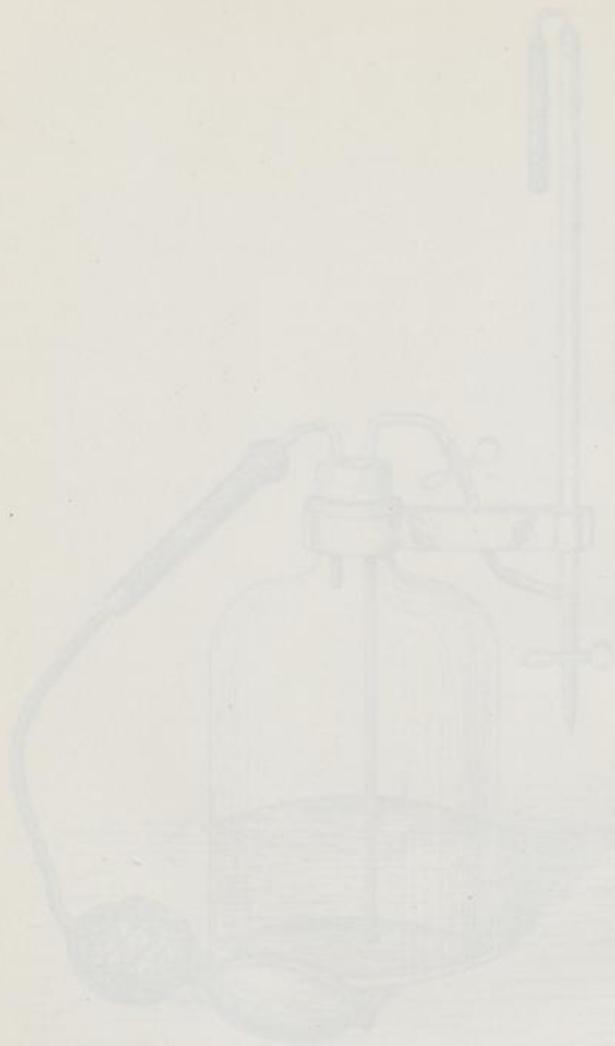
Einstellung der Länge gegen die Stärke: Man pipettiert 100 mm
der Länge in ein Reagenzglas, verfährt auf etwa 20 mm, gibt einige
Tropfen Methylenblau hinzu und läßt die zur Hälfte der Salzsäure
schlange zufließen, bis ein Tropfen gerade Vertikalstellung hervor-
ruft. Man wiederholt die Bestimmung noch einmal. Die beiden Be-
stimmungen müssen übereinstimmen. Man liest etwa mehr als 20 mm
der Stärke (z. B. 22,4 mm, 100 mm der Länge müssen demnach
auf 11,2 mm vermindert werden, damit die Länge mit der Stärke
übereinstimmt. Man gibt etwa weniger als die für die genau in dem
Reagenzglas befindliche Volumen Länge überschüssige Menge ausgeglich-
ten Wassers hinzu, da die Einstellung der Messzylinder nicht genau ist.
100 mm von einer Länge werden sodann wieder mit der Stärke abgelesen
und die Länge wieder vermindert. Die 100 mm von der genau 100 mm
der Stärke nachfolgend. Diese Länge ist je nach der verwendeten Salz-
säure normal oder sie besitzt denselben Faktor wie jene.

Man kann endlich auch die Länge unverändert lassen und diese
Tabelle bestimmen. Angenommen 100 mm der Länge haben wie oben
11,2 mm $\frac{1}{2}$ n-Säure vom Faktor 1,000, vermischt, dann ist der
Faktor der Länge = $\frac{11,2 - 1,000}{100}$

Übersichtnahme des Faktors bei Stärke und Länge ist besond. er-
wünscht, wenn es sich um Restorations handelt, da bei verschiedenen Faktoren
die verbrauchten von Säure und Länge vor der Subtraktion einzeln mit
dem betreffenden Faktor multipliziert werden müssen.

Zur Bestimmung kleinerer Mengen von Säuren oder Stärken braucht
man $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ n-Bestimmungen. Es seien 0,0375 g Natriumcarbonat zu
titrieren. Hierfür braucht man 25,0 mm $\frac{1}{2}$ n-Säure oder 12,5 mm
 $\frac{1}{4}$ n-Säure. Andererseits seien 0,0375 g Natriumcarbonat zu titrieren, die-
se Länge mit 25,0 mm $\frac{1}{2}$ n-Säure oder 12,5 mm $\frac{1}{4}$ n-Säure. Beide
Natriumcarbonatmengen unterscheiden sich um 0,7%, wie berechnet
man dieselbe, dies verhält sich die $\frac{1}{2}$ n-Säure einen merklichen Unter-
schied, nicht aber (oder kaum) bei der $\frac{1}{4}$ n-Säure.

0,0375 mm $\frac{1}{2}$ n-Säure entsprechen 2,0 mg Natriumcarbonat, da der
Faktor beim Ablesen der Säure 0,05 mm betragen kann, muß daher
die Menge der mit $\frac{1}{2}$ n-Säure zu titrierenden Natriumcarbonates
ergänzt sein, daß ein Fehler von 2,0 mg verhältnißmäßig ist. Das ist erst
bei der Fall bei mindestens 100 mg Natriumcarbonat, genauer wird das Re-
sultat bei 100 g. Wieviel g HCl müssen vorhanden sein, damit man
weniger oder mehr, soll man bei Phenolphthalein aufpassen. Es über-
schreite man die Maßlösung nicht unter 100 mm, sowohl von der
Schwefelsäure Länge.



Das gezeigte Luftschiffchen für Metallanalysen besteht aus 10, 11
 12 Stück 1/2 Zoll Durchmesser, 1/2 Zoll Höhe.

Die Luftschiffchen werden durch eine 1/2 Zoll lange Glas-
 röhre mit 1/2 Zoll Durchmesser (wie Alkohol gerührt) in etwa 1/2 Zoll Wasser,
 besetzt durch ein ähnliches Zinn- von Barytgestalt, die Kohlenstoff

- 1) Es werden von der Firma G. & C. Berlin NW, 6, Lieferant an
 2) Yacht und 1/2 Zoll, 1/2 Zoll als Wasserstoff.
- 3) Versucht man Metallanalyse im Luftschiff, so ist die Zugabe der Koh-

(man braucht meistens nicht unter 100 ccm, Ueberschuß von Barytwasser ist zu vermeiden), läßt absitzen und gießt in einen Meßzylinder von 1000 ccm ab, bez. man filtriert bedeckt möglichst rasch durch Asbest und bewahrt in einer Flasche mit Natronkalkrohr auf. Die Darstellung einer kohlenstofffreien $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge s. u. S. 28.

Einstellung der Lauge gegen die Säure: Man pipettiert 10,0 ccm der Lauge in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 50 ccm, fügt einige Tropfen Methylorange hinzu und läßt aus der Bürette die Salzsäure solange zufließen, bis ein Tropfen gerade Zwiebelrotfärbung hervorruft. Man wiederholt die Bestimmung noch einmal. Die beiden Bestimmungen müssen übereinstimmen. Man wird etwas mehr als 10 ccm der Säure brauchen, z. B. 11,4 ccm. 10,0 ccm der Lauge müssen demnach auf 11,4 ccm verdünnt werden, damit die Lauge mit der Säure übereinstimmt. Man fügt etwas weniger als die für das ganze in dem Meßzylinder befindliche Volumen Lauge berechnete Menge ausgekochten Wassers hinzu, da die Einteilung der Meßzylinder nicht genau ist. Je 10,0 ccm dieser Lauge werden sodann wieder mit der Säure titriert und die Lauge wieder verdünnt, bis 10,0 ccm von ihr genau 10,0 von der Säure neutralisieren. Diese Lauge ist je nach der verwendeten Salzsäure normal oder sie besitzt denselben Faktor wie jene.

Man kann natürlich auch die Lauge unverändert lassen und ihren Titer bestimmen. Angenommen 10,0 ccm der Lauge haben wie oben 11,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure vom Faktor 1,0085 verbraucht, dann ist der Faktor der Lauge $= \frac{11,4 \cdot 1,0085}{10,0} \cdot (f)$.

Übereinstimmung des Faktors bei Säure und Lauge ist bequemer, wenn es sich um Resttitrationen handelt, da bei verschiedenem Faktor die verbrauchten ccm Säure und Lauge vor der Subtraktion einzeln mit dem betreffenden Faktor multipliziert werden müssen.

Zur Bestimmung kleinerer Mengen von Laugen oder Säuren braucht man $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ n-Lösungen. Es seien 0,1325 g Natriumcarbonat zu titrieren. Hierfür braucht man 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure oder 2,5 ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure. Andererseits seien 0,1315 g Natriumcarbonat zu titrieren; hierfür braucht man 24,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure oder 2,48 ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure. Beide Natriumcarbonatmengen unterscheiden sich um 0,7% (wie berechnet man dies?); dies veranlaßt bei der $\frac{1}{10}$ Säure einen meßbaren Unterschied, nicht aber (oder kaum) bei der $\frac{1}{1}$ n-Säure.

0,05 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure entsprechen 2,6 mg Natriumcarbonat; da der Fehler beim Abmessen der Salzsäure 0,05 ccm betragen kann, muß daher die Menge des mit $\frac{1}{1}$ n-Säure zu titrierenden Natriumcarbonates so groß sein, daß ein Fehler von 2,6 mg unerheblich ist. Dies ist erst der Fall bei mindestens 1000 mg Natriumcarbonat, genauer wird das Resultat bei 2,0 g. Wieviel g HCl müssen vorhanden sein, damit man
lensäure nicht nötig, wohl aber bei Phenolphthalein und Lackmus. Da aber organische Säuren mit Methylorange nicht titriert werden können, braucht man eine kohlenstofffreie Lauge.

beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge ein gutes Resultat erwarten kann? Diese Ueberlegung ist bei allen Titrationsen anzustellen.

Zur Darstellung einer $\frac{1}{10}$ n-Säure mißt man von der $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure (mit oder ohne Faktor) genau 100,0 ccm in einen Kolben von 1000,0 ccm und füllt mit ausgekochtem und im Wasserstoffstrom erkaltetem Wasser zur Marke auf, um eine möglichst kohlenstofffreie Säure zu bekommen. Der Titer der Säure muß sodann ermittelt werden, 1. mit Natriumcarbonat und 2. durch gravimetrische Bestimmung des Chlorgehalts der Säure. Bei der Natriumcarbonattitration verfährt man genau so wie oben, aber unter Verwendung von nur je etwa 0,2 g; man löst die Soda in wenig Wasser, da der Umschlag des Methyloranges in den verdünnten Lösungen weniger gut zu sehen ist. Außerdem nimmt man nur 2—3 Tropfen Methylorangelösung.

Um das Chlor gewichtsanalytisch zu bestimmen, mißt man 2mal je 50,0 ccm ¹⁾ der $\frac{1}{10}$ n-Säure in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 150 ccm, fügt etwas verdünnte Salpetersäure hinzu und fällt mit Silbernitrat. Die erhaltenen Mengen Chlorsilber dürfen nur um wenige mg differieren. Es seien erhalten worden:

$$1) 0,7208 \text{ g AgCl} = 3,668 \text{ g HCl im Liter}$$

$$2) 0,7224 \text{ g } > = 3,676 \text{ g } > > >$$

Die Differenz beträgt rund 0,2%. Die Uebereinstimmung mit der Sodatitration sollte in derselben Grenze liegen. Man nimmt das Mittel, 3,672 g HCl im Liter, und berechnet hieraus den Faktor der Säure ²⁾.

$$\frac{3,672}{3,647} = 1,007.$$

Auch die Bestimmungen mit dieser Säure sind natürlich um 0,2% unsicher.

Dieser Säure gegenüber stellt man eine $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge her, indem man die $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge verdünnt und dann mit der $\frac{1}{10}$ n-Säure vergleicht.

Zur Darstellung eines Liters einer kohlenstofffreien $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge erhitzt man nach Küster ³⁾ etwa 40 ccm Alkohol in einem Rundkolben auf dem Wasserbade zum Sieden und trägt kleine Stücke blankes Natriummetall (2,5 g für 1 Liter Lauge) allmählich ein. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas. Nachdem das Natrium zum allergrößten Teile gelöst ist, gießt man kaltes ausgekochtes Wasser in kleinen Anteilen hinzu, wobei sich das Natrium vollends löst und der Alkohol verdampft ⁴⁾. Schließlich verdünnt man mit ausgekochtem und im Wasserstoffstrom erkaltetem Wasser. $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge kann man nach

1) Event. genügen auch 25,0 ccm.

2) Einfacher berechnet man den Faktor der $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure aus der in 50,0 ccm gefundenen Menge Chlorsilber, indem man diese mit $\frac{1}{200}$ AgCl dividiert (?).

3) Z. anorg. Chem. **13**, 134. 1897; **41**, 474. 1904. Harpf und Fleisner, Chem. Zentr. 1906, II, 994 und Küster ebenda.

4) Zur vollständigen Vertreibung des Alkohols leitet man Wasserstoff durch die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung.

desem Verfahren mit in gleicher Quantität bereiten. — Nach C. v. L. (1847) erhält man eine kohlenwasserstoffreiche, jedoch nur die Hälfte aromatische mit dreifacher Wassermenge. — In verschiedenen Fällen wies man 1870 man gibt dann mit Zugabe von Carbonat etc.

Mit Natriumcarbonat kann man die Darstellung der Säure leicht bis zur Kapillare in reinem Zustand darstellen. Natriumcarbonat (Mengen 1547) kochen, Schwefel, Lauge etc. Man wäscht es bei 100° wagt etwa 1-2 g in einem Reagenzglas ab, versetzt rasch durch Erhitzen in einer gelochten Glasplatte, damit nicht durch den Gehalt des Leuchtgases an Schwefelverbindungen Schwefelwasser in die Säure gelangt. Ist in Wasser, auf Arbeit mit der Säure (auch zur Methylierung); bei 1/2 n-Säure verwendet man entsprechend weniger. (Wasser zum 1/2 n-Säure entsprechen 1 1/2 g Natriumcarbonat)

Im Obigen zur Methylierung als Indikator benutzt werden. Dies hat im Vorst. dass die Lauge kohlenwasserstoff reich konzentriert sein Natriumcarbonat direkt filtriert können. Aber man kann mit Methylierung organische Säuren nicht filtrieren. Für dies müssen Phenolphthalein (wenige Tropfen einer alkoholischen Lösung 1/200 oder Lackmus) benutzt werden. Man filtert auch mit diesem Indikator die Flüssigkeit bei den eingestellten 1/2 und 1/4 n-Lösungen an.

Sind die Lauge frei von Kohlensäure, dann wird für die 1/2 n-Lauge kein wesentlich anderer Filter gefunden werden als bei Methylierung, wird aber bei den 1/4 n- und verdünnten Lösungen auf eben S. 19. Man gibt immer 1/2 n der Säure aus, diese Filter mit Natriumcarbonat und durch Zügelung des Olfers festgestellt werden normal bestimmt nach der den der Lauge. Bei der Titration mit Phenolphthalein muß nicht die dieser Faktor benutzt werden. Sind die Lauge kohlenwasserstoffreich werden trübliche Differenzen schon bei der 1/2 n-Lösungen auftreten (S. 11). In diesem Falle muß in der Hitze titriert werden oder man filtert einen gewissen kleinen Überschuss Säure hinzu, verreibt die Kohlenmenge durch Erwärmen und läßt den Ueberschuß der Säure mit Kalilauge zurück. — Verfahren des Zerfaserens, Kalkfiltration.

Oben man filtert die organische Säuren mit Kaliumwasser (S. 12), dessen Filter man mit 1/2 n-Salzsäure räumt (Indikator Phenolphthalein).

Man wäscht die und färbt sich weiter bei den Alkalimitrationen verwendet, siehe diese Cochranille 1 g Cochranille 30 ccm Alkohol, 100 g Wasser digeriert und filtriert wieder bei Ammoniak.

Chem. Jour. 1870, II, 100.
Chem. Jour. 1870, II, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

beim Titern mit 1/2 n-Kalilauge ein gelbes Nephelium entsteht.
Dieses Nephelium ist bei allen Titrationen vorhanden.

Zur Darstellung einer 1/2 n-Natrium-Lösung wird ein gewisses
n-Maßstab mit einer oder einem Faktor genau wie in einem Liter
von 1000 g aus und mit Wasser verdünnt, und im Wasserzählrohr
erhaltenen Wasser zur Mäße mit dem am wenigsten kaliumhaltigen
Säure an bekommen. Der Inhalt der Säure muß sodann verdünnt werden,
z. mit Natriumcarbonat und so durch geometrische Bestimmung der
Chloridmenge der Säure. Bei der Natriumcarbonat-Titration verfährt man
genau so wie oben, aber unter Verwendung von nur 1/2 oder 1/3 g. man
läßt die Säure in wenig Wasser, als der Umschlag der Natriumcarbonat-
den verdünnten Lösung vorzuziehen ist, ist schon ist. Außerdem erhält
man mit 2-3 Tropfen Methylrotlösung.

Um das Chlor genauheitsmäßig zu bestimmen, stellt man eine 1/2
n-Natrium-Lösung in ein Beckenglas, verdünnt mit einer verdünnten
Lösung etwas verdünnte Natriumcarbonat-Lösung und füllt mit Salzsäure. Die
enthaltenen Mengen Chlorid durch nur ein wenig abzufüllen. In
seiner erhalten wurden:

$$1) 0,1288 \text{ g AgCl} \equiv 0,568 \text{ g HCl in Liter}$$

$$2) 0,1224 \text{ g } \dots \dots \dots \equiv 0,528 \text{ g } \dots \dots \dots$$

Die Differenz beträgt rund 0,2%. Die Gehaltsbestimmung mit der
Nachprüfung sollte in derselben Grenze liegen. Man nimmt das Mittel
0,548 g HCl in Liter, und berechnet die Zahl der Kalium der Säure

$$\frac{0,548}{1,66} = 0,330$$

Nach den Bestimmungen mit dieser Säure sind natürlich um 0,2%
mehr.

Diese Säure gegenüber stellt man eine 1/2 n-Kalilauge her,
wobei man die 1/2 n-Kalilauge verdünnt und diese mit der 1/2 n-Säure
vergleicht.

Zur Darstellung einer Lösung einer kaliumhaltigen 1/2 n-Na-
trium-Lösung erhält man nach K. K. (1) 2 Liter 1/2 n-Natrium-Lösung
aus dem Wasserzählrohr mit Wasser und 1/2 Liter einer Lösung
einer Natrium-Lösung (1,2 g in 1 Liter Lösung) abgemessen ein. Man
bedeckt den Kolben mit einem Verglas. Nachdem die Säure mit
abgemessen wurde, schüttet man, falls man kaltes ausgekühltes Wasser in
demselben Anteil hinzugeben soll, kaltes nach dem Natrium vollständig hat und die
Lösung vollständig. Schließlich verdünnt man mit ausgekühltem und im
Wasserzählrohr erhaltenen Wasser. 1/2 n-Natrium-Lösung nach dem nach

(1) Diese Angabe ist 1/2 n.

(2) Natrium-Lösung eine der Faktor der 1/2 n-Natrium-Lösung mit der 1/2 n
von gelbem Nephelium Nephelium, wenn man diese mit der 1/2 n-Lösung
vergleicht.

(3) 1/2 n-Natrium-Lösung 1,2 g in 1 Liter Lösung, 1/2 n-Natrium-Lösung
1,2 g in 1 Liter Lösung, 1/2 n-Natrium-Lösung 1,2 g in 1 Liter Lösung.

(4) In der obigen Angabe ist die Angabe der Natrium-Lösung eine Wasserzählrohr
die auf dem Wasserzählrohr erhalten Lösung.

diesem Verfahren nur in kleineren Quantitäten bereiten. — Nach Cowles¹⁾ erhält man eine kohlenstofffreie Lauge, indem man die festen Aetzalkalien mit gleichviel Wasser übergießt und in verschlossener Flasche stehen läßt; man gießt dann vom Ungelösten (den Carbonaten etc.) ab.

Statt Natriumcarbonat kann man zur Titerstellung der Säuren auch das von Kahlbaum in reinem Zustand dargestellte Natriumoxalat (Mol.gew. 134,1) benützen, Sörensen²⁾, Lunge³⁾. Man trocknet es bei 100°, wägt genau etwa 2—3 g in einem Platintiegel ab, verascht vorsichtig durch Erhitzen in einer gelochten Asbestplatte, damit nicht durch den Gehalt des Leuchtgases an Schwefelverbindungen Schwefelsäure in die Soda gelangt, löst in Wasser und titriert mit der Säure (Indikator Methylorange); bei $\frac{1}{10}$ n-Säure verwendet man entsprechend weniger. Wieviel ccm n-Säure entsprechen 2,682 g Natriumoxalat?

Im Obigen war Methylorange als Indikator benützt worden. Dies hatte den Vorteil, daß die Laugen kohlenstoffhaltig sein konnten (daß man Natriumcarbonat direkt titrieren konnte). Aber man kann mit Methylorange organische Säuren nicht titrieren. Für diese müssen Phenolphthalein (einige Tropfen einer alkoholischen Lösung 1:100) oder Lackmus⁴⁾ benützt werden. Man führt auch mit diesen Indikatoren die Titrationen bei den eingestellten $\frac{1}{1}$ und $\frac{1}{10}$ n-Lösungen aus.

Sind die Laugen frei von Kohlensäure, dann wird für die $\frac{1}{1}$ n-Lauge kein wesentlich anderer Titer gefunden werden als bei Methylorange wohl aber bei den $\frac{1}{10}$ n- und verdünnteren Lösungen, vgl. oben S. 19. Man geht immer von der Säure aus, deren Titer mit Natriumcarbonat und durch Fällung des Chlors festgestellt worden ist und bestimmt nach ihr den der Lauge. Bei den Titrationen mit Phenolphthalein muß natürlich dieser Faktor benützt werden. Sind die Laugen kohlenstoffhaltig, so werden erhebliche Differenzen schon bei den $\frac{1}{1}$ n-Lösungen auftreten (S. 21). In diesem Falle muß in der Hitze titriert werden oder man fügt einen gemessenen, kleinen Ueberschuß Säure hinzu, vertreibt die Kohlensäure durch Erwärmen und mißt den Ueberschuß der Säure mit Kalilauge zurück — Verfahren des Zurücktitrierens, Resttitration.

Oder man titriert die organischen Säuren mit Barytwasser (s. S. 42), dessen Titer man mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure ermittelt (Indikator Phenolphthalein).

Hämatoxylin und Jodeosin werden bei den Alkaloidtitrationen verwendet, siehe diese, Cochenille (3 g Cochenille, 50 ccm Alkohol, 200 g Wasser digeriert und filtriert) zuweilen bei Ammoniak.

1) Chem. Zentr. 1908, II, 1066.

2) Zeitschr. analyt. Chem. 36, 639. 1897; 42, 333 und 512. 1903; 44, 141. 1905; 45, 217. 1906.

3) Zeitschr. angew. Chem. 17, 230. 1904; 18, 1520. 1905.

4) Nach Mohr gereinigt, s. Treadwell, Quant. Anal.; Schmidt, Pharmaceut. Chem., 5. Aufl., Org. T.; Medicus, Maßanalyse.

Zur Ermittlung des Titers einer Säure sind ferner noch vorgeschlagen¹⁾ worden 1) Calciumcarbonat, ganz rein und trocken, womöglich Doppelspath. Wieviel g entsprechen 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure? Man löst 1—2 g in 50,0 ccm der zu prüfenden $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zurück. 2) Borax²⁾, $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 10H_2O$ (Mol.gew. 382,2). Man löst 0,5—0,7 g Borax in lufttrockenen, durchsichtigen, unverwitterten Kristallen in wenig Wasser, fügt Methylorange hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure auf Zwiebelrot. Wieviel Liter $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure entspricht 1 Mol Borax. 3) Metallisches Magnesium³⁾; man löst in der Säure, deren Titer zu ermitteln ist.

Nach Acree und Brunel⁴⁾ neutralisiert man $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure oder Schwefelsäure mit reinem Natriumcarbonat gegen Methylorange, verdampft in einer Platinschale und glüht. Aus dem Gewicht des erhaltenen NaCl, bezw. Na_2SO_4 , berechnet man den Titer. Man kann auch die Säuren mit Ammoniak verdampfen, das zurückgebliebene Salz bei 100 bis 120° trocknen und wägen.

Nach Küster⁵⁾ ermittelt man durch sorgfältige Bestimmung des spez. Gew. der $\frac{1}{10}$ und schwächeren n-Salzsäuren und Schwefelsäuren den Titer dieser Säuren sehr genau.

Des weiteren sind feste Säuren und saure Salze zur Darstellung von Normalsäuren und als Urtitersubstanzen für Laugen vorgeschlagen worden. Nach Mohr, Wagner, Kühling⁶⁾ und Anderen kann man zur Darstellung einer $\frac{1}{10}$ n-Säure von reiner Oxalsäure ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O = 126,05$), bez. vom Kaliumtetraoxalat ($C_2O_4H_2 \cdot C_2O_4HK \cdot 2H_2O = 254,2$) ausgehen. Die Oxalsäure muß kristallisiert, nicht verwittert, lufttrocken und vollständig flüchtig sein (5 g in einer Platinschale ohne Rückstand). Event. reinigt man sie durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure (?) und darauf folgendes dreimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser, bis sie frei von Salzsäure ist; dann läßt man an der Luft trocknen. Das Kaliumtetraoxalat läßt sich über Schwefelsäure ohne zu verwittern trocknen. Es muß 18,54% K enthalten (etwa 1 g in einer Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht und das geglühte Kaliumsulfat gewogen). Zur Darstellung neutralisiert man den vierten Teil einer Oxalsäurelösung genau mit reiner Kalilauge, vereinigt mit den anderen $\frac{3}{4}$ und konzentriert. Event. kristallisiert man um, bis der Titer sich gegen Lauge nicht mehr ändert.

Man löst von der Oxalsäure genau 6,303 g, vom Kaliumtetraoxalat $\frac{1}{100}$ Mol = 8,473 g zum Liter (warum $\frac{1}{100}$ Mol?). Waren die Oxalsäure und das Kaliumtetraoxalat in der Tat ganz rein⁷⁾, so hat man direkt $\frac{1}{10}$ n-Lösungen. Indessen wird man es doch meist vorziehen, diese zu prüfen und dann hat ihre Darstellung keinen Vorzug vor der im obigen angegebenen der Salzsäure. Man prüft mit Natriumcarbonat; hierbei kann Methylorange als Indikator nicht verwendet werden (s. oben S. 20), man muß Phenolphthalein oder Lackmus benutzen. Dies hat den Nachteil, daß keine Kohlensäure anwesend sein darf, man muß die Soda mit einer gemessenen

1) Ueber Urtitersubstanzen s. die Seite 14 zitierte Abhandlung von Vanino und Seitter.

2) Z. anal. Chemie **35**, 338. 1896; Chem. Ztg. **31**, 97. 1907.

3) Vesterberg, Z. anal. Chem. **46**, 81. 1907.

4) Chem. Zentr. 1906, II, 1081.

5) S. dessen Rechentabellen, Tafel XIV.

6) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1030. 1903; Chemiker-Ztg. 1904, 596, 612.

7) Lunge fand entgegen Kühling bei Kaliumtetraoxalat einen wechselnden Wassergehalt (Zeitschr. angew. Chemie **17**, 227. 1904).

...besteht die Menge des Sauerstoffes, die ...

...nach ... und ...

1) Von ...

... die Menge des ...

2) Man ...

3) Man ...

4) und ...

Anwendungen

I. Analytische

Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Mineraläuren.

...bestimmt ...

...
...
...

Zur Darstellung der Thiere sind kleine und kleine sehr sorgfältig gezeichnete
Darstellungen beigefügt, ganz wie bei anderen, ebenfalls sorgfältig. Wiewohl
die Zeichnungen nicht von der Natur, sondern von einem Künstler gezeichnet
sind, so sind sie doch sehr gut gelungen. Die Thiere sind in der Natur
gezeichnet, und die Zeichnungen sind sehr gut gelungen. Die Thiere sind
in der Natur gezeichnet, und die Zeichnungen sind sehr gut gelungen.

Nach K. (S. 117) enthält das Thier eine sehr große Menge an Fettstoff
und einen sehr geringen Gehalt an Wasserstoff. Die Thiere sind in der
Natur gezeichnet, und die Zeichnungen sind sehr gut gelungen.

Nach K. (S. 117) enthält das Thier eine sehr große Menge an Fettstoff
und einen sehr geringen Gehalt an Wasserstoff. Die Thiere sind in der
Natur gezeichnet, und die Zeichnungen sind sehr gut gelungen.

Die Thiere sind in der Natur gezeichnet, und die Zeichnungen sind sehr
gut gelungen. Die Thiere sind in der Natur gezeichnet, und die Zeichnungen
sind sehr gut gelungen. Die Thiere sind in der Natur gezeichnet, und die
Zeichnungen sind sehr gut gelungen. Die Thiere sind in der Natur gezeichnet,
und die Zeichnungen sind sehr gut gelungen. Die Thiere sind in der Natur
gezeichnet, und die Zeichnungen sind sehr gut gelungen.

Man hat von der Oxidation eines Thiers eine sehr große Menge an Fettstoff
und einen sehr geringen Gehalt an Wasserstoff. Die Thiere sind in der
Natur gezeichnet, und die Zeichnungen sind sehr gut gelungen.

1) Diese Untersuchungen s. die Seite 24 dieser Abhandlung von W. Müller
und K. Müller.

2) K. Müller, Chem. II, 117 (1841) Chem. II, 117 (1841).

3) W. Müller, J. prakt. Chem. II, 117 (1841).

4) W. Müller, J. prakt. Chem. II, 117 (1841).

5) W. Müller, J. prakt. Chem. II, 117 (1841).

6) W. Müller, J. prakt. Chem. II, 117 (1841).

7) W. Müller, J. prakt. Chem. II, 117 (1841).

überschüssigen Menge der Säure zersetzen, die Kohlensäure in der Wärme vertreiben und mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zurückmessen oder man muß in der Siedehitze titrieren.

Nach P h e l p s und W o o d ¹⁾ können Bernsteinsäure, Malonsäure, Benzoesäure, Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid als Urtitersubstanzen für $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge und Barytlösung mit Phenolphthalein als Indikator benützt werden, nach R u p p ²⁾ Borax bei Gegenwart von Glycerin. Von anderen wurde reiner Weinstein empfohlen, Indikator Phenolphthalein; wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge entspricht $\frac{1}{10}$ Mol Weinstein?

Endlich vergleicht man die alkali- und acidimetrischen Lösungen mit jenen, welche bei der Jodometrie, der Oxydimetrie oder bei den Titrationen mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat benützt werden, und also dort geprüft worden sind. Auch einige in der Jodometrie benützten Urtitersubstanzen lassen sich zur Prüfung der acidimetrischen Lösungen verwenden.

1) Von den in der Jodometrie benützten Salzen Kaliumbichromat, Kaliumjodat (JO_3K , JO_3H), Ammoniumtrijodat ³⁾ stellt man eine $\frac{1}{10}$ n-Lösung her (wieviel g sind das?). Man titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge: Gleiche ccm müssen einander neutralisieren.

2) Wirkt Säure auf ein Gemenge von Kaliumjodat und Kaliumjodid ein, so wird bekanntlich Jod freigemacht:



Von der Menge der zugesetzten Säure ist es abhängig, wieviel Jod man erhält. Eine $\frac{1}{10}$ n-Kaliumjodatlösung enthält $\frac{1}{600}$ Mol (?). Man mißt von der Kaliumjodatlösung 30 ccm ab oder man wägt 0,2 g KJO_3 ab und löst es in Wasser, fügt 2 g Jodkalium und 25 ccm der zu prüfenden $\frac{1}{10}$ n-Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure) hinzu und mißt das ausgeschiedene Jod mit einer eingestellten $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung: Man muß 25 ccm hiervon brauchen (?).

3) Man vergleicht mit einer gegen Eisen eingestellten Lösung von Permanganat die $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure oder Kaliumtetraoxalatlösung. Siehe die Einzelheiten unter Oxydimetrie.

4) Man vergleicht die $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure mit einer $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung auf die weiter unten bei den Silbertitrationen angegebene Weise. Wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat entsprechen 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure?

$\frac{1}{1}$ und $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure stellt man wie die entsprechenden Salzsäuren dar und ermittelt den Titer mit Natriumcarbonat und bei der $\frac{1}{10}$ n-Säure durch eine genaue Schwefelsäurebestimmung als Barymsulfat.

Anwendungen.

I. Acidimetrie.

Bestimmung des Säuregehaltes von Mineralsäuren.

Verdünnte Säuren bis zu 25 % kann man abpipettieren, konzentriertere müssen abgewogen werden, s. u. S. 35. Ist der Gehalt einer verdünnten Säure annähernd bekannt, so verdünnt man ein abgemessenes Volumen in einem Meßkolben auf etwa $\frac{1}{1}$ n; ist er nicht bekannt, dann

1) Z. anorg. Chem. **59**, 114, 120. 1908.

2) Chem. Ztg. **31**, 97. 1907.

3) Chem. Centr. 1907, I, 593.

bestimmt man das spez. Gew. mit einem Araometer, entnimmt einer Tabelle den entsprechenden Prozentgehalt und verdünnt dann wie oben. Es sei eine etwa 25 %ige Salzsäure zu titrieren. Da die $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure rund 3,6 %ig ist, ist die Säure etwa 7fach normal; es wird also eine passende Verdünnung sein, 10,0 ccm von ihr zu 100,0 zu verdünnen und nachher 25,0 ccm zu titrieren oder auch 50,0 zu 250,0 zu verdünnen und 25,0 ccm zu titrieren. Ist die Säure nicht konzentrierter als 2fach normal, so braucht man nicht zu verdünnen, sondern man titriert direkt 10,0 ccm von ihr (wie konzentriert kann hiernach eine verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure sein, ohne verdünnt werden zu müssen?).

Die zur Titration abpipettierte Säure wird, wenn sie etwa $\frac{1}{2}$ normal ist, nicht mehr verdünnt, sonst fügt man Wasser bis etwa zu dieser Konzentration hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge unter Benützung desjenigen Indikators, für den der Titer der Lauge gilt. Wenn möglich nimmt man Methylorange. Sehr verdünnte Säuren titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

Man erfährt so, wieviel g Säure in 100,0 ccm enthalten sind. Wünscht man Gewichtsprozente zu wissen, was meistens der Fall ist, so muß man entweder eine bestimmte Menge Säure in einem geeigneten Gefäß (Filtertrockenglas) abwägen, event. verdünnen und dann titrieren oder man muß, wenn man den Gehalt von 100,0 ccm ermittelt hat, das spez. Gew. der betreffenden Säure mit einem Pyknometer oder genauen Araometer bestimmen und erfährt so das Gew. von 100,0 ccm.

Weniger als 10,0 ccm einer zu titrierenden Säure oder überhaupt einer zu titrierenden Lösung wendet man womöglich nicht an und ebenso soll man die Menge der zu bestimmenden Substanz so wählen, daß man von der zuzusetzenden Lösung nicht weniger als 10 ccm braucht. Ein Fehler von 0,05 ccm im Abmessen beträgt bei 10,0 ccm 0,5 %, bei 5,0 ccm 1 %. Vergl. die Gewichtsanalyse! Ist man genötigt, mit weniger als 5,0 ccm zu arbeiten, so ist aus diesem Grunde größte Genauigkeit beim Abmessen erforderlich.

Beispiel: Verdünnte Salzsäure von etwa 15 %.

Da die Säure etwa 4fach normal ist, verdünnt man 25,0 ccm zu 100,0. 25,0 ccm der verdünnten Säure sollen sodann 29,8 ccm Kalilauge ($\frac{1}{10}$ n oder mit Faktor) verbraucht haben, Indikator Methylorange; hatte die Lauge einen Faktor, so müssen die verbrauchten ccm mit diesem multipliziert werden, um normal zu werden¹⁾.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge entsprechen 36,47 g HCl, folglich 1 ccm 0,03647 g HCl und 29,8 ccm = $29,8 \cdot 0,03647 = 1,087$ g HCl, welche in 25 ccm enthalten sind; in 100 ccm der verdünnten Säure sind demnach $4 \cdot 1,087$ und in 100 ccm der ursprünglichen Säure $4 \cdot 4 \cdot 1,087 = 17,4$ g HCl enthalten.

Beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n-Lösungen rechnet man stets in dieser Weise: Durch Multiplikation der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n-Lö-

¹⁾ Man führt die Titration mehrmals (mindestens 2mal) aus, bis volle Uebereinstimmung oder mindestens bis auf 0,05 ccm besteht.

Man will dem $\frac{1}{2}$ Äquivalentgewicht der titrierten Stoffes verfahren man dessen Menge ...

Man hebt nicht, wenn man die ...

Man bestimmt namentlich das spez. Gew. ...

Man bestimmt namentlich das spez. Gew. ...

1) spez. Gew. ...

2) Nach dem Verfahren ...

von nicht ab	16	25	30	35	100
die ermittelten	16	25	30	35	100
betragen	0,001	0,005	0,008	0,012	0,012

Man prüft aus ...

3) Nach dem spez. Gew. ...

W. v. d. W. ...

bestimmt man das 2500 Gew. bei einem Anzeigerstand, entspricht einer Tabelle den entsprechenden Prozentsatz und verdünnt dann wie oben. Es sei dies etwa 25%ige Salzsäure zu thun. Da die 10% Salzsäure rund 25% ist, ist die Säure etwa 4-fach normal; es wird also eine passende Verdünnung sein, 17,5 ccm von ihr zu 100 ccm zu verdünnen und nachher 25,0 ccm zu titrieren oder auch 50,0 zu 100,0 zu verdünnen und 25,0 ccm zu titrieren. Ist die Säure nicht konzentrierter als 4-fach normal, so braucht man nicht zu verdünnen, sondern man titriert direkt 10,0 ccm von ihr (wie konzentriert) gegen hiesige eine verdünnte Kaliperisäure oder Schwefelsäure sein, ohne verdünnt werden zu müssen.

Die zur Titration abgemessene Säure wird, wenn sie etwa 1/2 normal ist, nicht mehr verdünnt, sonst fügt man Wasser bis etwa zu dieser Konzentration hinzu und titriert mit 1/10 N-Lauge unter Benutzung derjenigen Indikatoren, für den der Titer der Lauge gilt. Wenn möglich nimmt man Methylorange. Sehr verdünnte Säuren titriert man mit 1/10 N-Kalilauge.

Man erhält so, wenn 1 g Säure 12,100 ccm verbraucht sind, Wägzahl von Gewichtsprocente zu wissen, was meistens der Fall ist, so muß man nur noch eine bestimmte Menge Säure in einem geeigneten Gefäß (Titrationgefäß) abwiegen, essent. verdünnen und dann titrieren oder man muß, wenn man den Gehalt von 10,0 ccm genau feststellen will, das spez. Geg. der betreffenden Säure mit einem Pyrometer oder gewöhnlichen Aräometer bestimmen und erfüllt so das Ges. von oben.

Weniger als 100 ccm einer zu titrierenden Säure oder alkalischer oder zu titrierender Lösung wendet man wemöglich nicht an und ebenso soll man die Menge der zu bestimmenden Substanz so wählen, daß man von der resultierenden Lösung nicht weniger als 10 ccm braucht. Ein Fehler von 0,05 ccm im Ablesen beträgt bei 10,0 ccm 0,5% bei 5,0 ccm 1%. Vergl. die Gewichtsanalyse. Ist man gezwungen, bei weniger als 10 ccm zu arbeiten, so ist aus diesem Grunde gewisse Genauigkeit beim Ablesen erforderlich.

Beispiel: Verdünnte Salzsäure von etwa 14%.

Da die Säure etwa 4-fach normal ist, verdünnt man 17,5 ccm zu 100,0 ccm der verdünnten Säure sollen solche 25 ccm Kalilauge (1/10 N oder mit Faktor) verbraucht haben, Indikator Methylorange; falls die Lauge hiesig Faktor, so müssen die verbrauchten ccm mit diesem multipliziert werden, um normal zu werden.

100,0 ccm 1/10 N-Lauge entsprechen 16,47 g HCl, folglich 1 ccm verbraucht 164,7 mg HCl und 25,0 ccm = 4119 mg HCl = 4,119 g HCl, welche in 25 ccm enthalten sind; in 100 ccm der verdünnten Säure sind demnach 16,47 mal so viel ccm der ursprünglichen 25 ccm Säure = 164,7 mal = 679,2 g HCl enthalten.

Wenn Verwechslung mit 1/10 N-Lösungen vorliegt, so ist in dieser Weise durch Multiplikation des verbrauchten ccm 1/10 N-L.

10 mal mit 10 Teilchen schrittweise gefunden, daß die, im vollen Titer verbrauchte oder verdünnte Säure 10 mal so viel enthält.

sung mit dem $\frac{1}{1000}$ g Äquivalentgewicht des titrierten Stoffes erfährt man dessen Menge. Mit was multipliziert man beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n-Lösungen?

Man findet somit, wenn man die Lösung, deren Gehalt an einem Stoff man bestimmen will, abmißt, g des betreffenden Stoffes in 100 ccm.

Man bestimmt nunmehr das spez. Gew.¹⁾ der Säure mit einem Pyknometer. Man benützt ein solches, das wie die maßanalytischen Gefäße (S. 4) für eine bestimmte Temperatur des Fläschchens auf eine bestimmte Anzahl ccm geeicht ist, was z. B. für ein Pyknometer von 50,0 ccm mit der Normaltemperatur von 15° durch 50,0 ccm bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ bezeichnet wird; das Pyknometer²⁾ faßt somit 50,0 ccm bei einer Temperatur des Pyknometers von 15°. Man trocknet und tariert ein solches Pyknometer, etwa von 50,0 ccm, füllt es mit der auf 15° gebrachten Säure und wägt. Das Gewicht der Säure, die es faßt, habe 54,012 g betragen, dann ist das spez. Gew. der Säure $\frac{54,012}{50} = 1,080$ bezogen auf Wasser von 4°, d. h. man erfährt, wieviel mal schwerer die Säure von 15° ist, als dasselbe Volumen Wasser von 4°. So findet man die spez. Gew. der Säuren (und anderer Flüssigkeiten sowie fester Körper) meistens angegeben, z. B. in den Tabellen von Landolt und Börnstein³⁾.

1) Spez. Gew. =

$$\frac{\text{Gew. der Flüssigkeit oder des Körpers}}{\text{Gew. einer Wassermasse von } 4^{\circ} \text{ vom Vol. der Flüssigkeit oder des Körpers}} \text{ oder } d$$

$$= \frac{P}{v} \text{ oder } = \text{Gewicht von } 1 \text{ ccm; kennt man Gew. und spez. Gew., so ist das Volumen } v = \frac{P}{d}.$$

2) Nach den Vorschriften des N. E. C. vom 1. Febr. 1908 dürfen die Abweichungen bei Pyknometern

von mehr als		10	25	50	75 ccm
bis einschließlich	10	25	50	75	100 >
betragen	0,003	0,005	0,008	0,010	0,012 >

Man prüft sie, wie die Meßkolben; die g Wasser, die sie enthalten müssen, ergeben sich aus den Tabellen S. 6. — Sehr exakte Pyknometer liefert die S. 8 genannte Firma G ö c k e l u. C o m p. in Berlin.

3) Sind die spez. Gew. auf Wasser von anderer Temperatur als 4° gezogen, dann repräsentieren sie nicht genau das Gewicht von 1,0 ccm. Vielfach wird Wasser von 15° zugrunde gelegt; so beziehen sich die spez. Gew. des *D. A. V.* auf Wasser von 15°. Ein Pyknometer enthalte in Luft von 15° mit Messinggewichten gewogen 100,0 g Wasser von 15°. 100,0 g Wasser von 15° in Luft mit Messinggewichten gewogen, nehmen nach S. 5 einen Raum ein von 100,2 ccm. Um daher aus spezifischen Gewichten, die auf Wasser von 15° bezogen und mit einem Pyknometer bestimmt sind, das in Luft gewogen 100,0 g faßt, das Gewicht von 1,0 ccm zu erhalten, müssen sie mit 1,002 dividiert werden (?), wodurch sie in spezifische Gewichte,

Weinland, Maßanalyse. 3. Aufl.

100,0 ccm der Säure wägen somit 108,0 g und hiernach sind in 100,0 g enthalten: $108,0 : 17,4 = 100 : y$; $y = 16,1^1$).

Da, wie oben (S. 25) auseinandergesetzt, die n-Laugen und Säuren um 0,2% falsch sein können, werden die Bestimmungen um denselben Betrag unrichtig sein, die gefundenen 16,1% können um 0,03% zu hoch oder zu niedrig sein.

Eine Säure von 1,080 spez. Gew. enthält nach der Tabelle von Lunge und Marchlewski¹⁾ 16,15% HCl. Die Abweichung beträgt also 0,3 pro 100 HCl.

Es ist jetzt noch zu untersuchen, wie stark das Resultat von einem Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 ccm n-Lauge beeinflusst wird²⁾. 25,0 ccm der Säure sollen 29,7 ccm n-Lauge gebraucht haben; dies entspricht 16,05% Salzsäure. Man überschreitet also, wenn man mit den angegebenen Mengen Säure und Lauge arbeitet, die Fehlergröße, die durch die Ungenauigkeit der Lauge gegeben ist, nur wenig. Würde man weniger Säure titriert und entsprechend weniger Lauge gebraucht haben, so würde der Fehler von 0,1 ccm größer sein.

Man bestimmt den Gehalt noch anderer verdünnter Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure).

Das D. A. V. läßt den Gehalt der offiziellen Salzsäuren (von rund 25 und 12,5%), der Salpetersäure (von 25%) und der verdünnten Schwefelsäure (von rund 16%) titrimetrisch bestimmen. Es schreibt den Indikator Dimazo³⁾ vor; Methylorange ist aber vorzuziehen (S. 23). Bei der Salpetersäure darf der Indikator, da er von ihr verändert wird (S. 22), erst zuletzt zugesetzt werden. Das D. A. läßt von den 25%igen Säuren 5,0 ccm abmessen; die Titration wird genauer, wenn man wie oben (S. 32) angegeben verfährt, da ein kleiner Fehler beim Abmessen der 5,0 ccm dieser ziemlich konzentrierten Säuren sehr ins Gewicht fällt.

die auf Wasser von 4° bezogen sind, verwandelt werden. Die Korrektur ist für gewöhnlich klein.

1) Bei der wässerigen Salzsäure besteht die Beziehung, daß die mit 2 multiplizierten Zahlen des spez. Gew., welche nach dem Komma stehen, annähernd den Prozentgehalt der Säure angeben:

$d_{4^{\circ}}^{15^{\circ}}$	% HCl
1,010	2,14
1,020	4,13
1,040	8,16
1,080	16,15
1,125	24,78
1,150	29,57
1,200	39,10

Lunge und Marchlewski (Tabellen von Landolt und Börnstein 3. Aufl. S. 324).

2) Die Rechnung, wie viel ein Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 ccm ausmacht, ist bei allen maßanalytischen Bestimmungen auszuführen.

3) Dimazo ist Abkürzung für Dimethylaminoazobenzol.

Es berechnet, wieviel von $\frac{1}{2}$ schillige 25% von einer Schmelze bestehen, die durch Verdünnung von 200 von 25%iger Säure von spez. Gew. 1,124 ($\frac{1}{2}$) zu 25% von schmelzen wurde. Ferner wieviel von $\frac{1}{2}$ schillige 25% von verdünnter Schmelze mit 12,5% enthält spez. Gew. 1,072 ($\frac{1}{2}$) nachher erhalten verbleiben $\frac{1}{2}$.

Konzentrierte Säuren müssen abgemessen werden, jedoch keine Titration. Man wägt z. B. etwa 5 g konzentrierte Schwefelsäure (24,5%) in ein Filterrockenglas, verdünnt auf 200 ccm in einem Maßkolben und übrigt 200 ccm hiervon. Von konzentrierter Kaliumpermanganat- oder Salzsäure von etwa 39% wägt man etwa 20 g ab und verfährt wie bei der Schwefelsäure. In diesen Fällen, bei denen man die zu analysierende Lösung abwägt, misst man direkt Gewichtsprocente.

Kochende Schwefelsäure wägt man im Filterrockenglas über kristallisiertem Natriumsulfat ab; dieses gibt kein Kristallwasser an die Säure ab, wobei diese ohne heftige Reaktion verdünnt wird.

Von festen Säuren oder sauren Salzen (saures Fluorid, Jodid und -Chromat), deren Säure man bestimmen will, wägt man eine solche Menge (scharf getrocknet) ab, daß man mindestens $\frac{1}{2}$ ccm $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{2}$ mlänge zur Titration braucht.

1) Es sei eine Säure von 25% auf eine solche von 12,5% zu verdünnen und man wolle 1000 g der letzteren darstellen. Diese 1000 g enthalten 125 g HCl, von 125 g HCl es bekommt, muß man von der 25%igen Säure $\frac{1000-125}{12} = 81,1$ g ab-

wägen und 1000 g Wasser hinzugeben. — Wenn die spez. Gew. beider Säuren bekannt sind, kann man auch folgendermaßen rechnen: Spez. Gew. der Säure von 25% 1,124, folgender von 12,5% 1,072. Das Volumen der 1000 g der 25%igen Säure einschließen beträgt (S. 33 Anm. 4) $\frac{1000}{1,124} = 890,5$ cc. Es ist also $\frac{1000}{1,072} = 932,9$ und

$\frac{1000-125}{1,072} = 808,7$ cc. Wasser, damit eine Säure von 12,5% erhalten wird (S. 33 Anm. 5). Diese Berechnung ist nur dann richtig, wenn bei der Verdünnung keinerlei Kontraktion eintritt.

Eine Phosphorsäure von 25% habe die spez. Gew. 1,154, welchen Gehalt hat eine Säure von 1,072 spez. Gew. 100 g Säure von spez. Gew. 1,072 enthält etwa 100 g Säure von 25% oder $\frac{100}{1,154} = 86,6$ cc. Es ist also Säure von 1,154 zu be-

kommen, welche nach $\frac{100-86,6}{1,072} = 12,5$ cc 100 g der Säure x = 25,2 g Wasser hinzugegeben werden. In 100 g der Säure von 25% sind also 24,8 g H₂O enthalten, demnach ist die Säure von spez. Gew. 1,154 21,9 %ig.

2) Schwefelsäure in Salzen verschiedener Metalle gibt man auf Weisheit (s. S. 33 Anm. 4) ab, oder man wägt ein bestimmtes Gewicht ab, welches man verdünnt, es sei dem Filter in Wasser auf und durch die Säure mit $\frac{1}{2}$ in Maßkolben (Phosphorsäure) Raschig; v. Knecht, Comp. Dig. 1910, 401. 5. Darüber auch mehr bekannt.

1000 ccm der Säure wägen somit 702,2 g und hiernach sind in 100 ccm g enthalten (siehe 11,4 zu 100,7, $y = 16,14$).

Da wir oben (S. 25) auseinandergesetzt, die n-Lauge und Säuren um 0,2 % falsch sein könnten, werden die Bestimmungen von diesem Betrag unrichtig sein; die gefundenen 16,1 % können nur 0,2 % zu hoch oder zu niedrig sein.

Eine Säure von 1,286 spez. Gew. enthält nach der Tabelle von Lange und Marchlewski¹⁾ 16,15% HCl. Die Abweichung beträgt also 0,1 pro 100 HCl.

Es ist jetzt noch zu untersuchen, wie stark das Resultat von einem Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 ccm n-Lauge beeinflusst wird; 25,0 ccm der Säure sollen 20,7 ccm n-Lauge gebraucht haben, dies entspricht 16,05% Salzsäure. Man überschreitet also, wenn man mit der angegebenen Menge Säure und Lauge arbeitet, die Fehlergröße, die durch die Unexaktheit der Lauge gegeben ist, nur wenig. Würde man weniger Säure titriert und entsprechend weniger Lauge gebraucht haben, so würde der Fehler von 0,1 ccm größer sein.

Man bestimmt der Gehalt noch anderer verdünnter Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure).

Das D. A. V. läßt den Gehalt der officinellen Säuren (von rund 25 und 12,5 %) der Salpetersäure (von 25 %), und der verdünnten Schwefelsäure (von rund 16 %) titrimetrisch bestimmen. Es schreibt den Indikator Dipazo²⁾ vor; Methylorange ist aber vorzuziehen (S. 25). Bei der Salpetersäure darf der Indikator, da er von ihr verändert wird (S. 22), erst zuletzt zugegeben werden. Das D. A. läßt von den 25 %igen Säuren 5,0 ccm abmessen; die Titration wird genauer, wenn man 2,5 ccm (S. 32) angegeben verfährt, da ein kleiner Fehler beim Abmessen der 5,0 ccm dieser ziemlich konzentrierten Säuren sehr im Gewicht fällt.

da mit Wasser von 4° kühler noch versetzt werden. Im Klartext ist die ge-
wöhnlich liess.

1) Bei der Standardlösung besteht die Verbindung, daß die mit 2 mal so
großem Volumen des spez. Gew., welche nach dem Korrekturwert, ausgleichend
den Procentgehalt der Flüssigkeit.

$\frac{100}{\rho}$	% HCl
1,000	1,74
1,020	1,75
1,040	1,76
1,060	1,77
1,080	1,78
1,100	1,79
1,120	1,80

Lange und Marchlewski (Tabellen von Lange und Marchlewski, S. 25, 26).

2) Der Indikator, wie oben ein Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 ccm aus-
macht, ist bei allen volumetrischen Bestimmungen zu beachten.

3) Dieses ist die Bezeichnung für Dipazylhydroxydiazol.

Zu berechnen, wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge 25,0 ccm einer Salzsäure brauchen, die durch Verdünnen von 50,0 ccm 25%iger Säure vom spez. Gew. 1,126 ($\frac{15^0}{4^0}$) zu 250,0 ccm erhalten wurde. Ferner wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge 10,0 ccm verdünnter Salzsäure von 12,5% mit dem spez. Gew. 1,062 ($\frac{15^0}{4^0}$) zur Neutralisation verbrauchen¹⁾.

Konzentrierte Säuren müssen abgewogen werden behufs Titration. Man wägt z. B. etwa 5 g konzentrierte Schwefelsäure²⁾ in ein Filtertrockenglas, verdünnt auf 250,0 ccm in einem Meßkolben und titriert 50,0 ccm hiervon. Von konzentrierter Salpetersäure von etwa 68 % und Salzsäure von etwa 39 % wägt man etwa 10 g ab und verfährt wie bei der Schwefelsäure. In diesen Fällen, bei denen man die zu analysierende Lösung abwägt, erfährt man direkt Gewichtsprozente.

Rauchende Schwefelsäure wägt man im Filtertrockenglas über kristallisiertem Natriumsulfat ab; dieses gibt sein Kristallwasser an die Säure ab, wobei diese ohne heftige Reaktion verdünnt wird.

Von festen Säuren oder sauren Salzen (sauren Fluoriden, -Jodaten und -Chromaten), deren Säure man bestimmen will, wägt man eine solche Menge (scharf getrocknet) ab, daß man mindestens 25 ccm $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ n-Lauge zur Titration braucht.

1) Es sei eine Säure von 15% auf eine solche von 12,5% zu verdünnen und man wolle 1000 g der letzteren darstellen. Diese 1000 g enthalten 125 g HCl; um 125 g HCl zu bekommen, muß man von der 15%igen Säure $\frac{100 \cdot 125}{15} = 833$ g abwägen und 167 g Wasser hinzufügen. — Wenn die spez. Gew. beider Säuren bekannt sind, kann man auch folgendermaßen rechnen: Spez. Gew. der Säure von 15% 1,075, derjenigen von 12,5% 1,062. Das Volumen, das 1000 g der 15%igen Säure einnehmen, beträgt (S. 33 Anm. 1) $\frac{1000}{1,075} = 930$ ccm. Es ist also $\frac{1000}{930} = 1,075$ und $\frac{1000 + x}{930 + x} = 1,062$; hiernach ist x die zu 1000 g der Säure von 15% zuzusetzende Menge Wasser, damit eine Säure von 12,5% erhalten wird ($x = 200$ g). Diese Berechnung ist nur dann richtig, wenn bei der Verdünnung keinerlei Kontraktion stattfindet.

Eine Phosphorsäure von 25% habe das spez. Gew. 1,154; welchen Gehalt hat eine Säure von 1,205 spez. Gew.? 100 g Säure vom spez. Gew. 1,205 nehmen einen Raum von 82,98 ccm ein, es ist $\frac{100}{82,98} = 1,205$. Um eine Säure von 1,154 zu bekommen, müssen nach $\frac{100 + x}{82,98 + x} = 1,154$ zu 100 g der Säure $x = 27,5$ g Wasser zugesetzt werden. In 127,5 g der Säure von 25% sind aber 31,9 g PO_4H_3 enthalten, demnach ist die Säure vom spez. Gew. 1,205 31,9 %ig.

2) Schwefelsäure in Salzen verschiedener Metalle fällt man mit Benzidinhydrochlorid als sehr schwer lösliches Benzidinsulfat, wäscht dieses aus, schwemmt es mit dem Filter in Wasser auf und titriert die Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (Phenolphthalein). Raschig, v. Knorre, Chem. Ztg. 1910, 405. S. hierüber auch unter Jodometrie.

Das Äquivalentgewicht der Jodsäure sei zu bestimmen unter Verwendung von $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge; man titriert etwa 0,4 g. Rechnung! Kohlensäurebestimmungen siehe weiter unten S. 42.

Borsäure wird durch Zusatz von viel Glycerin (Mannit) (0,5 g Borsäure, in wenig Wasser gelöst, 50 g neutrales (!) Glycerin) zu einer Säure, welche titriert werden kann. Die mit Phenolphthalein versetzte Lösung von 1 Mol BO_3H_3 wird genau nach Zusatz von 1 Mol Natronlauge rot. Das Alkali der Borate läßt sich mit Methylorange als Indikator ebenso titrieren, wie dasjenige des Natriumcarbonates (s. unten).

Borsäure in Alkaliboraten¹⁾ bestimmt man folgendermaßen: In einem Teil der Lösung (25 ccm einer solchen von etwa 5,0 g $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zu 100) ermittelt man mit $\frac{1}{1}$ n-Säure das Alkali (Methylorange). Zu einer andern Portion (10 ccm der obigen Lösung) setzt man genau die nach der ersten Titration zur Neutralisation des Alkalis erforderliche Menge $\frac{1}{1}$ n-Säure (ohne Methylorange) (welche Stoffe befinden sich jetzt in der Lösung²⁾), fügt 50 g Glycerin hinzu und titriert wie oben mit $\frac{1}{1}$ n-Lauge²⁾ (Phenolphthalein).

Wie Borsäure wird nach A. Rosenheim und M. Weinheber³⁾ die Tellursäure durch Glycerin zu einer dem Phenolphthalein gegenüber einbasischen Säure.

Die Säure (und indirekt das Metall) von Metallsalzen, auch von Komplexsalzen, wie den Chlorostannaten, welche durch Lauge oder Soda vollständig gefällt werden, läßt sich in der Art bestimmen, daß man das betreffende Salz in einem Meßkolben mit überschüssiger $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge oder n-Soda versetzt, zur Marke auffüllt, absitzen läßt, ein bestimmtes Quantum der überstehenden klaren Flüssigkeit herauspipettiert und die nicht verbrauchte Lauge zurücktitriert. Sitzt der Niederschlag nicht klar ab, so filtriert man durch trockenes Filter in trockenen Kolben und titriert in abgemessenem (nicht zu kleinem) Volumen des Filtrats zurück (z. B. Salpetersäure im basischen Wismutnitrat: etwa 2—3 g Salz, 50,0 ccm $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge zu 100,0 ccm aufgefüllt etc.). Man wendet diese Methode besonders bei Nitraten an (?). Bei diesen Bestimmungen ist Abhaltung der Kohlensäure der Luft, wenn man Phenolphthalein benützen muß, von größter Wichtigkeit.

In manchen wasserlöslichen Salzen von Metallen, deren Metallhydroxyde schwache Basen sind, läßt sich auch die Säure direkt (entsprechend wie das Alkali in Alkalisalzen schwacher Säuren) mit Lauge titrieren, z. B. in den Aluminiumsalzen⁴⁾. Wenn sich hierbei basische Salze abscheiden, wie z. B. bei Kupfersulfat⁵⁾, ist das Verfahren natürlich nicht brauchbar.

1) Die Bestimmung der Borsäure in Salzen auf diese Weise, nachdem sie durch Phosphorsäure und Methylalkohol als Methylborat in einen Ueberschuß von $\frac{1}{10}$ n-Lauge destilliert ist, s. v. Spindler, Chem. Ztg. 1905, 582; Mandelbaum, Z. anorg. Chem. 62, 364. 1909.

2) Vgl. v. Genersich, Z. Unters. v. Nahr- u. Genußm. 16, 209. 1908.

3) Z. anorg. Chem. 69, 267. 1911.

4) Die Einzelheiten s. Beckurts-Lüning, Die Methoden der Maßanalyse, S. 222.

5) Privatmitteilung von Herrn Prof. Carl Bülow in Tübingen.

2. Organische Säuren.

Organische Säuren prüft man mit Phenolphthalein oder Lackmus als Indikatoren, nicht mit Methylorange.

Der Faktor der Lauge wird bestimmt mit einem Indikatoren von der Säure aus festgesetzt.

Die verwendete Lauge muß frei sein von Kohlensäure oder man muß in der Hitze titrieren.

Für die zu verwendende Menge gilt das bei den Mineraläuretitrationen von D. A. V. erwähnte Gesetz:

Ameisensäure, 1 mmol $\frac{1}{2}$ N-Lauge mit 1 g HCOOH.

Das D. A. hält 1/2 mmol dieser Säure fest; es ist aber genauer, 1/20 mmol bis 1/100 mmol zu verwenden und 1/20 mmol dieser verdünnten Säure zu titrieren. Bei der Rechnung 1000 Gew. berücksichtigen!

Nach J. (1898) kann man die Ameisensäure auch so bestimmen, daß man sie völlig saure Lösung mit überschüssigem Bromwasser löst und die so erhaltene Bromwasserlösung titriert.



Man kann auch die gleiche Bromwasserlösung nach V. titrieren mit der natriumthiosulfat-Lösung, s. unter Fällungsmethoden.

Essigsäure. Gehalt mindestens 94 % CH_3COOH .

Etwa 2 g (in einem Maßkolben abgemessen) mit 100 ccm Wasser, besser auf 1000 ccm verdünnt, mit 1000 bzw. 250 ccm titrieren. — Die Bestimmung des Gehaltes der 10%igen Säure wird genauer durch Abpipettieren von 250 ccm etc., wie bei der Ammonium.

Für die Bestimmung der Essigsäure in Salzen durch Destillation eignet sich der hier abgebildete Apparat.



Man mache die Essigsäure durch Phosphorsäure (P₂O₅) oder Schwefelsäure, wenn keine schmelzbaren Salze vorhanden sind.

Z. Chem. Ind., 1900, II, 415.

Das Ammoniumsalz wird durch Erhitzen unter Verwendung von $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge (man mischt etwa 0,25 "Rechnung") Kalkhydrat mit einem Ueberschuß an Alkali (siehe weiter unten S. 47).

Formazin wird durch Zusatz von viel Glycerin (Menge 100 g Formazin, in wenig Wasser gelöst, 50 g neutrales (3) Glycerin, in wenig Wasser, welche Lösung werden kann. Die mit Phenolphthalein versetzte Lösung von 1 Mol HCl wird genau durch Zusatz von 1 Mol Natronlauge mit. Das Alkali der Lösung löst sich mit Metaphormalein als löslicher ebenso löslicher, wie dasjenige des Natriumcarbonats (s. unten).

Formazin (Alkalibicarbonat) bestimmt nachfolgendermaßen: In einem Teil der Lösung (2) von einer solchen von etwa 50 g Na_2CO_3 (HCl) zu 100) ermittelt man mit $\frac{1}{2}$ n-Säure die Alkali (Metaphormalein). Zu einer andern Portion (10 vom der obigen Lösung) mischt man genau die nach der ersten Titration zur Neutralisation des Alkalis erforderliche Menge $\frac{1}{2}$ n-Säure (siehe Metaphormalein) (welche Stoff befindet sich jetzt in der Lösung) (10 g Glycolol) mischt und titriert wie oben mit $\frac{1}{2}$ n-Lauge (3) Phenolphthalein.

Wie Formazin wird auch A. Kalkhydrat und N. Weinsäure (s. die Tabelle) durch Erhitzen in einer mit Phenolphthalein gemischten alkalischen Flüssigkeit.

Die Stärke und Mächtigkeits des Metalls von Metallcarbonat, auch von Komplexsalzen, als die Quantitäten, welche nach Länge oder Zeit vollständig gelöst werden, ist sich in der Art bestimmend, daß man die Mächtigkeitszahl in einem Maßstab mit überschüssiger $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ n-Lösung oder einem anderen, zur Mächtigkeitszahl, ablesen läßt, ein bestimmtes Quantum der Flüssigkeit, das kleine Flüssigkeit hervorgerufen wird die nicht veränderliche Länge veränderlich, was die Mächtigkeitszahl darstellt, so titriert man durch Ueberschuß einer kleinen Menge und immer in abgemessener (nicht in kleineren) Teilchen der Flüssigkeit, welche in bestimmter in bestimmter Wassermenge (etwa 2-3 g) gelöst, genau die $\frac{1}{2}$ n-Lösung zu bestimmen abgemessen wird. Man wieder diese Methode bestimmt im Hinblick auf die, die diese Bestimmungen in Abhängigkeit der Mächtigkeitszahl der Flüssigkeit, und Phenolphthalein bestanden sind, von großer Wichtigkeit.

In manchen vorerwähnten Fällen von Metallen, deren Mächtigkeitszahl, gewisse Fälle sind, läßt sich auch die Stärke (Mächtigkeitszahl) des Alkali in Abhängigkeit ablesen (siehe weiter unten) mit Lösung versetzen, z. B. in dem Alkali-Natronlauge. Wenn sich hierbei gewisse Fälle ablesen, wie z. B. bei Ammonium, so ist die Methode natürlich nicht brauchbar.

Die Bestimmung der Mächtigkeitszahl in Salzen auf diese Weise, geschieht wie durch Phenolphthalein und Metaphormalein die Bestimmung in einem Maßstab von $\frac{1}{2}$ n-Lauge (siehe oben) in v. Spindler, Chem. Ztg. 1896, 191; N. v. S. 1896, 191; Z. 1896, Chem. 63, 194, 199.

1) Vgl. v. S. 1896, 191; Z. 1896, Chem. 63, 194, 199.

2) Vgl. v. S. 1896, 191; Z. 1896, Chem. 63, 194, 199.

3) In der Einleitung v. S. 1896, 191; Z. 1896, Chem. 63, 194, 199.

4) In der Einleitung v. S. 1896, 191; Z. 1896, Chem. 63, 194, 199.

2. Organische Säuren.

Organische Säuren titriert man mit Phenolphthalein oder Lackmus als Indikatoren, nicht mit Methylorange.

Der Faktor der Lauge wird natürlich mit diesen Indikatoren von der Salzsäure aus festgestellt.

Die verwendete Lauge muß frei sein von Kohlensäure oder man muß in der Hitze titrieren.

Für die anzuwendenden Mengen gilt das bei den Mineralsäuren Gesagte.

Vom D. A. V. werden titriert:

Ameisensäure, 1 ccm $\frac{1}{1}$ n-Lauge \equiv ? g HCOOH.

Das D. A. läßt 5,0 ccm dieser Säure titrieren; es ist aber genauer, 25,0 ccm zu 100,0 zu verdünnen und 25,0 ccm dieser verdünnten Säure zu titrieren. Bei der Rechnung spez. Gew. berücksichtigen!

Nach Joseph¹⁾ kann man die Ameisensäure auch so bestimmen, daß man in völlig neutraler Lösung mit überschüssigem Bromwasser kocht und dann die gebildete Bromwasserstoffsäure titriert:

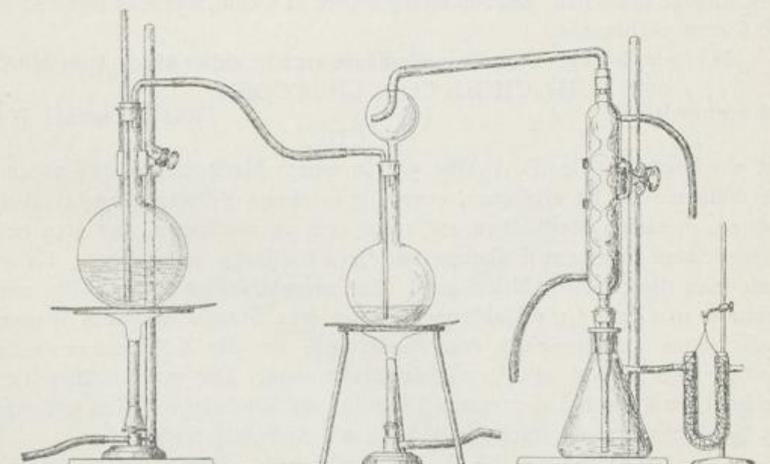


Man kann auch die gebildete Bromwasserstoffsäure nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat bestimmen, s. u. unter Fällungsanalysen.

Essigsäure. Gehalt mindestens 96 % CH_3COOH .

Etwa 5 g (in einem Meßkolben abgewogen) und auf 50,0 ccm, besser auf 100,0 ccm verdünnt und 10,0 bzw. 25,0 ccm titriert. — Die Bestimmung des Gehaltes der 30%igen Säure wird genauer durch Abpipettieren von 25,0 ccm etc. wie bei der Ameisensäure.

Für die Bestimmung der Essigsäure in Salzen durch Destillation eignet sich der hier abgebildete Apparat.



Man macht die Essigsäure durch Phosphorsäure (Fresenius) oder Schwefelsäure, wenn keine reduzierenden Substanzen vorhanden sind,

¹⁾ Chem. Zentr. 1910, II, 1836.

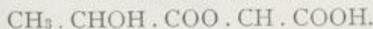
frei und treibt sie durch einen Wasserdampfstrom in $\frac{1}{5}$ n-Lauge. Hierbei muß Kohlensäure von der vorgelegten Lauge sorgfältig abgehalten werden; dem Wasserdampfentwicklungsgefäß setzt man aus demselben Grunde Kalilauge oder Barytwasser zu.

Essig¹⁾ stellt annähernd eine $\frac{1}{1}$ n-Essigsäure vor (wie viel ccm entsprechen 10,0 ccm $\frac{1}{1}$ n-Lauge?). Ist der Essig sehr gefärbt, so tüpfelt man oder man destilliert unter Zusatz von Phosphorsäure und titriert im Destillat die Säure. Wie weist man Mineralsäuren im Essig nach? Qualitativ mit Methylviolett in verdünnter Lösung (bei geringen Mengen unsicher), quantitativ, indem man 1. die Gesamtsäure titriert, 2. Salzsäure und Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt, 3. in der Asche Kalium, Natrium und Calcium ermittelt. Wie rechnet man dann?

Holzeßig. Der rohe soll mindestens 6 % Essigsäure enthalten (man tüpfelt mit gutem Lackmuspapier), der rektifizierte etwa 5%. — Meerzwiebeleßig soll 4,4 bis 5 % Essigsäure enthalten.

Trichloressigsäure, Molgew. 163,4. Man trocknet sehr hygroskopische Substanzen wie die Trichloressigsäure, indem man etwa die für die Analyse nötige Menge in einem mit Glasstopfen tarierten offenen Filtertrockenglas über Schwefelsäure mehrere Tage liegen läßt. Dann verschließt man das Glas, wägt, löst in Wasser und titriert. Genau 0,5 g einer sehr hygroskopischen Substanz abzuwägen, wie es das D. A. V. vorschreibt, ist unbequem. Wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge brauchen 0,6234 g einer Säure von 99,7 %? — Warum sagt das D. A., daß nicht mehr als eine bestimmte Anzahl ccm verbraucht werden soll? Salpetersäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure. Zu berechnen, wie viel 0,5 g einer Trichloressigsäure, welche 10 % Monochloressigsäure enthält, ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge brauchen. Die Rechnung ergibt 32,8 ccm, während reine Säure 30,6 ccm verbraucht.

Milchsäure. Die officinelle Säure enthält außer Milchsäure Milchsäureanhydrid²⁾,



Was ist Lactid? Was

ist ein Lacton? Das D. A. läßt 5 g in einem Meßkölbchen auf 50 ccm verdünnen. Es ist einfacher, etwa 5 g in einem Filtertrockenglas abzuwägen, in einem Meßkolben auf 100,0 ccm zu verdünnen und 40,0 ccm dieser Säure in einem Kölbchen mit $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge zu titrieren. So erhält man die Prozente Milchsäure. Zur neutralisierten Lösung fügt man weitere 10,0 ccm $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade unter Darüberleiten von Wasserstoff, um die Kohlensäure abzuhalten, und titriert mit $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure zurück. Die verbrauchten ccm rechnet man wie bei der ersten Titration auf Milchsäure. Man soll rund 75 % Milchsäure als solche und 15 % als Anhydrid finden.

Camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, zweibasisch. Formel! Wie viel ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge verbrauchen 0,5 g? Diese Titration dient im wesentlichen

1) Siehe auch unter Silbertitrationen weiter unten!

2) A. Besson, Chem. Ztg. 1911, 26.

zum Besatz der Identität. Man löst etwa 25 g bei 10° verdünnter Säure in 20 ccm Alkohol und mischt es zu Kohlensäure.

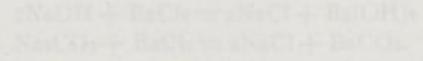
3. Analyse: $C_2H_4O_4$ und H_2O werden durch die Analyse sehr leicht erhalten. Man löst in 20 ccm der Säure 10 g $C_2H_4O_4$ und mischt die Säure zu Kohlensäure. Die Kohlensäure wird durch Erhitzen entfernt und zurückzuführen oder überführt in der Hitze zu Wasser. Man verfährt so den Gehalt an Gessensalkali. Die feste Aetzalkalien hat man so viel, Lauge verdünnt man so, daß die Lösungen etwa normal sind und übertrifft von diesen Lösungen soviel, daß man nicht mehr 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure braucht. Man löst z. B. vom Aetzkali 5–8 g (in einem Filtertrichter abgetrennt) ab etwa 100 ccm und mischt von dieser Lösung 25,0 ccm; s. auch unten S. 22. Von einer etwa 25%igen Natronlauge verdünnt man 25,0 ccm zu 100 ccm in einem Maßkolben und mischt 25% der verdünnten Lösung. Um in diesem Falle Gewichtprocente zu bekommen, muß selbstverständlich das spez. Gew. der Lauge bestimmt werden wie bei den Säuren S. 32. Konzentrierte Lauge sagt man ab wie die konzentrierte Säure. Wie viel g KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure?

II. Aetzalkalien.

1. Alkalien, Alkalicarbonate, Erdalkalien, Erdalkalicarbonate, Ammoniak.

Die festen Aetzalkalien und die Lauge verhalten sich gegenüber Kohlensäure. Man muß dabei entweder Meßrinne als Indikator verwenden oder, wenn man Phenolphthalein, bzw. Lackmus besitzen will, einen bekannten kleinen Ueberschuß an Säure versetzen, die Kohlensäure durch Erhitzen entfernen und zurückzuführen oder überführt in der Hitze zu Wasser. Man verfährt so den Gehalt an Gessensalkali. Die feste Aetzalkalien hat man so viel, Lauge verdünnt man so, daß die Lösungen etwa normal sind und übertrifft von diesen Lösungen soviel, daß man nicht mehr 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure braucht. Man löst z. B. vom Aetzkali 5–8 g (in einem Filtertrichter abgetrennt) ab etwa 100 ccm und mischt von dieser Lösung 25,0 ccm; s. auch unten S. 22. Von einer etwa 25%igen Natronlauge verdünnt man 25,0 ccm zu 100 ccm in einem Maßkolben und mischt 25% der verdünnten Lösung. Um in diesem Falle Gewichtprocente zu bekommen, muß selbstverständlich das spez. Gew. der Lauge bestimmt werden wie bei den Säuren S. 32. Konzentrierte Lauge sagt man ab wie die konzentrierte Säure. Wie viel g KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure?

Will man den Gehalt von Aetzalkalium oder einer Lauge an $Ca(OH)_2$ feststellen, so verfährt man folgendermaßen (Cf. Winkler): Man löst feste Aetzalkalien in etwa $\frac{1}{10}$ n-Lösungen (10,7 g KOH in 100 ccm), Lauge verdünnt man ebenso (z. B. 10,0 ccm einer etwa 25%igen Natronlauge zu 100 ccm). In einer Portion (25,0 ccm) bestimmt man, wie oben beschrieben, das Gessensalkali mit $\frac{1}{10}$ n-Säure (Meßrinne). Eine 2. Portion (25,0 ccm) versetzt man mit Baryumchloridlösung (25,0 ccm einer 25%igen Lösung) im Ueberschuß (auch Säure kann in der Hitze).



Zu der ersten Flüssigkeit fügt man sodann nach Zutritt einiger Tropfen Phenolphthalein $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure sehr langsam unter beständigem Umrühren hinzu bis zur Entfärbung; diese tritt ein, wenn das Baryumhydroxyd neu-

1. Journ. Chem. Soc. 1871, 1872.
2. Journ. Chem. Soc. 1873, 1874, 1875.
3. Journ. Chem. Soc. 1876, 1877, 1878.

bei und besta die durch einen Wechseldampfstrom in $\frac{1}{2}$ n-Lauge. Hierbei muß Kohlensäure von der vorgelegten Lauge sorgfältig abgehalten werden; dem Wasserdampfentwicklungsgefäß setzt man aus demselben Grunde Kalklauge oder Barywasser zu.

Essig?) stellt man sich eine $\frac{1}{2}$ n-Essigsäure vor (wie viel entspricht 200 g einer $\frac{1}{2}$ n-Lauge?), ist der Essig sehr gefärbt, so stillt man oder man destilliert unter Zusatz von Phosphorsäure und fängt im Destillat die Säure. Wie weist man Mineralisuren im Essig nach? Qualitativ mit Methylviolett in verdünnter Lösung (bei geringen Mengen weicher), quantitativ, indem man 1. die Grössenbest. liefert, 2. Salzsäure und Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt, 3. in der Asche Kalium, Natrium und Calcium ermittelt. Wie rechnet man diese?

Holzessig. Der rohe soll mindestens 6% Essigsäure enthalten (eine Löffel mit gutem Lackmospapier), der reibbereit etwa 3%.

Messersiebessig soll 4,4 bis 5% Essigsäure enthalten.

Trichloroessigsäure. Molecul. 162,5. Man trocknet sehr hygroskopische Substanzen wie die Trichloroessigsäure, indem man eben die für die Analyse nötige Menge in einem mit Glasstopfen versehenen offenen Filtertrockenglas über Schwefelsäure mehrere Tage liegen läßt. Dann verschließt man das Glas, wägt, löst in Wasser und titriert. Genau 0,1 g einer sehr hygroskopischen Substanz abzuwiegen, wie es das D. A. V. vorschreibt, ist ungenügend. Wieviel von $\frac{1}{2}$ n-Kalklauge brauchen 0,672 g einer Säure von 98,7 %? — Warum sagt das D. A., daß nicht mehr als $\frac{1}{4}$ eine bestimmte Anzahl ccm verbraucht werden soll? Salpetersäure, Monochloroessigsäure, Dichloroessigsäure. Zu berechnen, wie viel 0,5 g einer Trichloroessigsäure, welche 10% Monochloroessigsäure enthält, von $\frac{1}{2}$ n-Kalklauge brauchen. Die Rechnung ergibt 12,5 ccm, während seine Säure 30,0 ccm verbraucht.

Milchsäure. Die officinelle Säure enthält außer Milchsäure Milchzuckeranhydrid?



Was ist Lactid? Was



ist zu Lacton? Das D. A. läßt 5 g in einem Meßkolbchen auf 30 ccm verdünnen. Es ist einfacher, etwa 5 g in einem Filtertrockenglas abzuwiegen, in einem Meßkolben auf 100,0 ccm zu verdünnen und 20,0 ccm dieser Säure in einem Kolbchen mit $\frac{1}{2}$ n-Kalklauge zu titrieren. So erhält man die Prozent Milchsäure. Zur neutralisierten Lösung fügt man weitere 100 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalklauge, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Wasserstoff, um die Kohlensäure abzuscheiden, und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Die verbrauchten ccm rechnet man wie bei der ersten Titration auf Milchsäure. Man soll rund 13% Milchsäure als Säure und 15% als Anhydrid finden.

Campferessigsäure, Caffeoläure, weinisch. Essenz! Wie viel von $\frac{1}{2}$ n-Lauge verbrauchen 0,5 g? Diese Titration dient im wesentlichen

1) Seltz und seine Titrationen, vgl. oben!
2) A. Reimer, Chem. Ztg. 1881, 24.

zum Beweis der Identität. Man löst etwa 0,5 g bei 80° getrockneter Säure in 20 ccm Alkohol und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

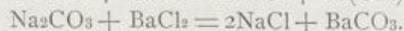
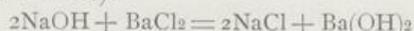
Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, ein Lacton, Derivat des Naphtalins, geht durch Kochen mit Laugen in Salze der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, über; löst man das Santonin in überschüssiger alkoholischer Lauge, so kann man den Ueberschuss mit Säure zurückmessen (Phenolphthalein als Indikator). Katz¹⁾, Thäter²⁾, Görlich³⁾.

II. Alkalimetrie.

1. Alkalien, Alkalicarbonate, Erdalkalien, Erdalkalicarbonate, Ammoniak.

Die festen Aetzalkalien und die Laugen enthalten stets Kohlensäure. Man muß daher entweder Methylorange als Indikator verwenden oder, wenn man Phenolphthalein, bezw. Lackmus benützen will, einen bekannten kleinen Ueberschuß an Säure zusetzen, die Kohlensäure durch Erwärmen vertreiben und zurücktitrieren oder überhaupt in der Hitze titrieren. Man erfährt so den Gehalt an Gesamtalkali. Von festen Aetzalkalien löst man so viel, Laugen verdünnt man so, daß die Lösungen etwa normal sind und titriert von diesen Lösungen soviel, daß man nicht unter 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure braucht. Man löst z. B. vom Aetzkali 5–8 g (in einem Filtertrockenglas abgewogen) zu 100,0 ccm und titriert von dieser Lösung 25,0 ccm; s. auch unten S. 44. Von einer etwa 15%igen Natronlauge verdünnt man 25,0 ccm zu 100,0 in einem Meßkolben und titriert 25% der verdünnten Lösung. Um in diesem Falle Gewichtsprocente zu bekommen, muß selbstverständlich das spez. Gew. der Lauge bestimmt werden wie bei den Säuren, S. 32. Konzentrierte Laugen wägt man ab wie die konzentrierten Säuren. Wie viel g KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure?

Will man den Gehalt von Alkalihydroxyd oder einer Lauge an Carbonat feststellen, so verfährt man folgendermaßen (Cl. Winkler): Man löst feste Aetzalkalien zu etwa $\frac{1}{10}$ n-Lösungen (0,7 g KOH zu 100,0 ccm), Laugen verdünnt man ebenso (z. B. 10,0 ccm einer etwa 15%igen Natronlauge zu 250,0 ccm). In einer Portion (25,0 ccm) bestimmt man, wie oben beschrieben, das Gesamtalkali mit $\frac{1}{10}$ n-Säure (Methylorange). Eine 2. Portion (25,0 ccm) versetzt man mit Baryumchloridlösung (25,0 ccm einer 5%igen Lösung) im Ueberschuß (nach Sørensen in der Hitze):



Zu der trüben Flüssigkeit fügt man sodann nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure sehr langsam unter beständigem Umrühren hinzu bis zur Entfärbung: diese tritt ein, wenn das Baryumhydroxyd neu-

1) Arch. Pharm. 237, 245. 1899.

2) Ebenda 235, 401. 1897; 237, 626. 1899.

3) Apoth. Ztg. 1910, 801, 812, 823.

tralisiert ist¹⁾. Die hierzu nötige Säure entspricht dem Hydroxydgehalt des Alkalis. Rechnung! Wie viel g Na_2CO_3 entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure?

Bei der Rechnung ist anzugeben, wieviel g NaOH und g Na_2CO_3 in 100 g des Alkalis oder in 100 ccm (g) der Lauge enthalten sind. Bei sehr genauen Bestimmungen muß man vor dem Zusatz des Chlorbaryums den größten Teil des Alkalihydroxydes mit Salzsäure neutralisieren²⁾.

Erdalkalihydroxyde titriert man mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange oder Phenolphthalein.

Ammoniak in wässriger Lösung titriert man unter Verwendung von Methylorange, Cochenille oder Lackmus als Indikatoren, nicht von Phenolphthalein (?). Für genaue Bestimmungen muß die Ammoniaklösung verdünnt werden, bis sie nicht mehr als 3fach normal ist. Sehr konzentrierte Ammoniaklösungen wägt man in einem engen Wägegglas mit Glasstöpsel ab, läßt dieses in einen Meßkolben geeigneter Größe, der teilweise mit Wasser gefüllt ist, nach Entfernung des Glasstöpsels gleiten und füllt auf zur Marke (3 g eines 20%igen zu 100,0 ccm; 50,0 ccm zu titrieren). S. auch unten S. 44.

Zur Bestimmung von Ammoniak in Ammoniumsalzen ist $\frac{1}{1}$ n-Säure zu konzentriert, $\frac{1}{10}$ n-Säure dagegen meist zu verdünnt. Geeignet ist hierfür eine $\frac{1}{4}$ n-Säure. Man verdünnt je 125 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure und $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge zu 500, vergleicht beide untereinander und ermittelt deren Titer, indem man feststellt, wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure 10,0 ccm $\frac{1}{4}$ n-Lauge brauchen, Indikator durchweg Methylorange, oder man macht eine gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors in 25,0 (event. 10,0) ccm der $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure.

Man löst eine passende Menge (es müssen etwa 30 ccm $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure verbraucht werden) des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in dem Destillationskolben des S. 37 abgebildeten Apparates (den Wasserdampfstrom braucht man nicht) in etwa 60 ccm Wasser, fügt 20 ccm 15%ige Natronlauge hinzu, und destilliert nach Zusatz von einigen Siedesteinchen $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit in eine abgemessene, überschüssige Menge $\frac{1}{4}$ n-Säure (wie viel hiervon muß z. B. für 0,4 g Chlorammonium genommen werden?) und titriert mit $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge zurück (Indikator Methylorange). Da der Uebergang von rot nach gelb beim Methylorange schwer zu sehen ist, fügt man zunächst überschüssige $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge hinzu und titriert dann mit $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure auf Zwiebelrot zurück.

Sehr kleine Ammoniakmengen bestimmt man genauer jodometrisch, s. unter Jodometrie.

Will man nicht destillieren, so kann man auch das Ammoniak durch Erwärmen mit einer bekannten überschüssigen Menge $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge aus dem Salz vertreiben unter Abhaltung der Kohlensäure durch Darüber-

1) Ebenso läßt sich in einem trüben Kalkwasser das Calciumhydroxyd bestimmen.

2) Sörensen und Andersen, Z. anal. Chem. 47, 279. 1908; F. W. Küster, Z. anorg. Chem. 13, 126. 1897.

... mit Wasserstoff und dem Kohlenstoff des Leuchtgas ...
... (0,5 g NH₄Cl) ...

... wird in alkalischer und saurer Lösung durch ...
... (Al 25 T., Cu 20 T., Zn 2 T.) ...
... (z. B. etwa 0,5 g Stick) ...
... (3 g getrocknetes Zink, 2 g Eisenpulver und 50 ccm Kalilauge von ...
... (2% Lösung und 100 ccm) ...
... (1/2 n-Säure) ...

Bei Verwendung Davy'scher Legierung ...
... (Inhalt etwa 1% Eisen) ...
... (30 ccm Kalilauge von 15%) ...
... (2-2,5 g gepulverte Davy'sche Legierung hinzu und setzt den Apparat zusammen. ...
... (durch gelindes Erwärmen ein ...
... (dann schließt man zum Sieden ein. ...
... (Man beobachtet Erzeugnis NO₂ oder NO.)

Zur Reduktion in saurer Lösung nach Ullrich) ...
... (nicht mehr als 0,5 g Kaliumnitrat in 25 ccm Wasser, setzt 10 ccm 32%ige Schwefelsäure ...
... (2%) hinzu und 5 g des kohligen durch Wasserstoff reduzierten ...
... (Nachdem man den Destillationsaufsatz auf den Kaliumnitrat ...
... (mit kleiner Flamme in schwächerer nicht störender ...
... (die Hitze langsam, so daß nach etwa vier ...
... (Minuten die Flüssigkeit zu siedeln beginnt. Man fügt dann etwa 50 ccm ...
... (Wasser hinzu, macht mit 50 ccm 15%iger Natronlauge alkalisch und ...
... (destilliert das Ammoniak in 1/2 n-Säure ab.)

Nach A. Richter) ...
... (100 g KNO₃ in 75 g Wasser lösen, etwa 5 g Eisenpulver, ...
... (10 ccm konzentrierte Salzsäure); man versetzt etwa 75 Milliliter ...
... (mit dem Wasser hinzu, macht alkalisch, etc.)

... durch kathodischen Wasserstoff ...

... (etwa 2 g entwässert und 4-5 g ...
... (3 g Kaliumcarbonat und 1,5 g ...
... (Will man Fleischpepton oder Leichnam anwenden, so ...
... (in der Hitze oder man fügt einen kleinen Ueberschuß ...
... (durch Erwärmen die Kohlensäure und rührt den ...)

1) ...
2) ...
3) ...

entspricht in %) die hierzu nötige Säure entspricht dem Hydroxygehalt des Alkalis. Rechnung! Wie viel g NaOH entspricht 1 cem $\frac{1}{2}$ n-Säure?

Bei der Rechnung ist anzugeben, wieviel g NaOH und g Na_2CO_3 in 100 g des Alkalis oder in 100 cem (2) der Lauge enthalten sind. Bei sehr genauen Bestimmungen muß man vor dem Zusatz der Chlorbaryum den größten Teil des Alkalihydroxydes mit Salzsäure neutralisieren²⁾.

Erdalkalihydroxyde titriert man mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ n-Säuren unter Anwendung von Methylorange oder Thymolphthalein.

Ammoniak in wässriger Lösung titriert man unter Verwendung von Methylorange, Cochenille oder Lackmus als Indikatoren, nicht von Phenolphthalein (3). Für genaue Bestimmungen muß die Ammoniaklösung verdünnt werden, bis sie nicht mehr als 2-fach normal ist. Sehr konzentrierte Ammoniaklösungen wägt man in einem genau wägbaren mit Glasstopfen ab, läßt dieses in einem Melkcolben geeigneter Größe, der teilweise mit Wasser gefüllt ist, nach Entfernung des Glasstopfens gleiten und füllt auf zur Marke (1 geteilt zu 100,0 cem; 5,00 cem zu titrieren). S. auch unten S. 44.

Zur Bestimmung von Ammoniak in Ammoniumsalzen ist $\frac{1}{2}$ n-Säure zu konzentrieren, $\frac{1}{4}$ n-Säure dagegen meist zu verdünnen. Geeignet ist hierfür eine $\frac{1}{4}$ n-Säure. Man verdunstet je 100 cem $\frac{1}{2}$ n-Säure und $\frac{1}{4}$ n-Kallauge zu 500, vergleicht beide untereinander und ermittelt deren Titer, indem man feststellt, wieviel cem $\frac{1}{2}$ n-Säure 100 cem $\frac{1}{4}$ n-Lauge laugen, Indikator durchweg Methylorange, oder man macht eine gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors in 100 cem, 1000 cem der $\frac{1}{4}$ n-Säure.

Man löst eine passende Menge (es müssen etwa 20 cem $\frac{1}{2}$ n-Säure verbraucht werden) des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in dem Destillationskolben des S. 37 abgebildeten Apparates (das Wasserdampfbad braucht man nicht) in etwa 60 cem Wasser, läßt 30 cem 12%ige Natronlauge hinzukommen und destilliert nach Zusatz von einigen Millilitern $\frac{1}{2}$ der Flüssigkeit in eine abgemessene, überschüssige Menge $\frac{1}{2}$ n-Säure (wie viel hiervon muß z. B. für 0,4 g Chlorammonium genommen werden) und titriert mit $\frac{1}{4}$ n-Kallauge zurück (Indikator Methylorange). Da der Übergang von rot nach gelb beim Methylorange schwer zu sehen ist, läßt man zunächst überschüssige $\frac{1}{4}$ n-Kallauge hinzukommen und titriert dann mit $\frac{1}{4}$ n-Säure auf Zwiebelrot zurück.

Sehr kleine Ammoniakmengen bestimmt man genauere Jodometrie, s. unter Jodometrie.

Will man nicht destillieren, so kann man auch das Ammoniak durch Fällung mit einer bekannten überschüssigen Menge $\frac{1}{4}$ n-Kallauge aus dem Salz entfernen unter Abhaltung der Kohlensäure durch Durch-

1) Hierin läßt sich in einem guten Kolben aus dem Gehaltgewicht bestimmen.
 2) S. K. F. J. und W. D. J. Z. anal. Chem. 12, 119, 1907; F. W. K. J. Z. anal. Chem. 12, 119-120.

leiten von Wasserstoff und den Ueberschuß der Lauge mit $\frac{1}{4}$ n-Säure zurücktitrieren (0,5 g NH_4Cl , 50,0 ccm $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge).

Salpetersäure wird in alkalischer und saurer Lösung durch nascierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert. Man reduziert alkalisch entweder mit Aluminium, oder mit Zink und Eisen, oder (am besten) mit Devardascher Legierung (Al 45 T., Cu 50 T., Zn 5 T.) und Natronlauge¹⁾. Man löst z. B. etwa 0,5 g NO_3K im Destillationskolben des Ammoniakbestimmungsapparates in etwa 25 ccm Wasser, fügt 5 g granuliertes Zink, 5 g Eisenpulver und 50 ccm Kalilauge von 15% hinzu und läßt 1 Stunde stehen. Dann destilliert man das Ammoniak in $\frac{1}{4}$ n-Säure etc.

Bei Benützung Devardascher Legierung löst man im Destillationskolben des Ammoniakapparates (Inhalt etwa $\frac{3}{4}$ Liter) annähernd 0,5 g Kaliumnitrat (über Schwefelsäure getrocknet) in 150 ccm Wasser, fügt 5 ccm Alkohol, 40 ccm Kalilauge von 15% und 2–2,5 g gepulverte Devardasche Legierung hinzu und setzt den Apparat zusammen. Man leitet die Wasserstoffentwicklung durch gelindes Erwärmen ein und läßt sie etwa eine Stunde dauern, dann erhitzt man zum Sieden etc. Man berechnet Prozente NO_3 oder N_2O_5 .

Zur Reduktion in saurer Lösung nach Ulsch²⁾ löst man im Destillationskolben des Ammoniakapparates nicht mehr als 0,5 g Kaliumnitrat in 25 ccm Wasser, setzt 10 ccm 45%ige Schwefelsäure (spez. Gew. 1,35) hinzu und 5 g des käuflichen durch Wasserstoff reduzierten Eisens. Nachdem man den Destillationsaufsatz auf den Kolben gesetzt hat, erwärmt man mit kleiner Flamme zu lebhafter aber nicht stürmischer Gasentwicklung und steigert die Hitze langsam, so daß nach etwa vier Minuten die Flüssigkeit zu sieden beginnt. Man fügt dann etwa 50 ccm Wasser hinzu, macht mit 50 ccm 16%iger Natronlauge alkalisch und destilliert das Ammoniak in $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure ab.

Nach A. Kleiber³⁾ reduziert Zinnchlorür bei Gegenwart von Eisen sehr gut (0,5 g KNO_3 in 7,5 g Wasser gelöst, etwa 5 g festes $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4–5 g Eisenfeile, 15 ccm konzentrierter Salzsäure); man erwärmt etwa 15 Minuten lang, fügt 100 ccm Wasser hinzu, macht alkalisch, etc.

Ueber die Reduktion durch kathodischen Wasserstoff siehe W. Böttger⁴⁾.

Alkalicarbonat titriert man kalt mit Methylorange als Indikator (für $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure nimmt man etwa 2 g entwässertes und 4–5 g kristallwasserhaltiges Natriumcarbonat, 3 g Kaliumcarbonat und 1,5 g Ammoncarbonat). Will man Phenolphthalein oder Lackmus anwenden, so titriert man in der Hitze oder man fügt einen kleinen Ueberschuß Säure hinzu, vertreibt durch Erwärmen die Kohlensäure und mißt den Säureüberschuß

1) S. auch Treadwell, Quantitative Analyse; Beckurts-Lüning, Meth. d. Maßanalyse; Classen, Ausgewählte Meth. d. anal. Chemie.

2) Chem. Ztg. 1893, 978; 1896, 1032; 1909, 1203.

3) Ebenda 1909, 479.

4) Z. Elektrochem. 16, 698. 1910.

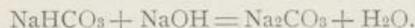
mit Lauge zurück. Titriert man mit Phenolphthalein in der Kälte, so tritt der Umschlag dann ein, wenn gerade das Carbonat in Bicarbonat verwandelt ist:



Will man so verfahren, so muß die Spitze der Säurebürette in die Sodalösung eintauchen, damit keine Kohlensäure entweichen kann.

In Alkalibicarbonaten bestimmt man das Gesamtalkali wie in den Carbonaten.

Alkalicarbonat neben Bicarbonat (Vorkommen in der Natur?) nach Cl. Winkler: In einer Probe wird das Gesamtalkali bestimmt. Zu einer anderen fügt man einen bekannten Ueberschuß von $\frac{1}{10}$ n-Lauge:



In der Lösung befinden sich jetzt Natriumcarbonat und der Ueberschuß der Natronlauge, man hat daher nunmehr Alkali neben Carbonat zu bestimmen. Dies geschieht, wie oben durch Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum etc. Berechnung!

Erdalkalicarbonat löst man in überschüssiger n-Säure auf, erwärmt und titriert zurück (etwa 1,0 g CaCO_3 , 2,0 g BaCO_3 in 30,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl).

Erdalkalihydroxyd neben Carbonat s. oben S. 39.

Erdalkalicarbonat im Trink- oder Gebrauchswasser. Man fügt zu 100 ccm nach Zusatz von einigen Tropfen Methylorange $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, bis der erste Umschlag von gelb nach orange auftritt. 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl = $\frac{1}{20}$ Mol CaCO_3 ; man erfährt so den Gehalt an Calciumcarbonat — vorübergehende Härte¹⁾.

Zur Bestimmung der bleibenden Härte (CaSO_4) fügt man zu 100 ccm Wasser einen bekannten Ueberschuß von $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung (100 ccm), verdampft zur Trockene, erwärmt den Rückstand mit heißem Wasser, läßt erkalten, filtriert ab und wäscht Filter und Rückstand aus. Im Filtrat titriert man die nicht verbrauchte Soda zurück²⁾.

Es sei hier noch die Bestimmung von freier Kohlensäure und Bicarbonatkohlensäure (sog. halbgebundener) besprochen.

Zur Ermittlung des Kohlensäuregehaltes einer wässerigen Lösung fügt man überschüssige titrierte Barytlösung³⁾ hinzu und titriert den Ueberschuß der letzteren mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure unter Zusatz von Phenolphthalein unter den oben S. 39 angegebenen Bedingungen zurück.

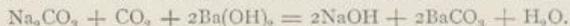
Zur Bestimmung von freier und halbgebundener Kohlensäure im Trinkwasser versetzt man mit Baryumchlorid⁴⁾ und dann mit einem Ueber-

1) Die Härte eines Wassers wird häufig auch mit Hilfe von Seifenlösung (s. Medicus, Maßanalyse) oder (genauer) so ermittelt, daß man Kalk, Magnesia und Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

2) Diese Bestimmung der vorübergehenden und bleibenden Härte gibt nur bei Abwesenheit von Alkalicarbonaten zuverlässige Resultate.

3) Etwa $\frac{1}{5}$ n aus $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 315,6$ dargestellt, indem man 35,0 g davon und 5 g Baryumchlorid zum Liter löst und filtriert, Stutzer.

4) Baryumchlorid wird wegen etwa vorhandenem Natriumbicarbonat hinzugefügt; in diesem Fall würde man sonst auch die Carbonatkohlensäure mitbestimmen:



schon in dieser Hinsicht. Diese Arbeit wird sich mit der Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff.

Die Verbindung des Stickstoffs mit dem Phosphor ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Das Stickstoff-Phosphor-Verhältnis ist in der Natur vorkommt. Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Man kann nachfolgend bei den Stickstoff-Phosphor-Verbindungen die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt, mit dem Phosphor-Verhältnis.

Phosphor-Verhältnis ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt. Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

Die Stickstoff-Phosphor-Verbindung ist die Stickstoff-Phosphor-Verbindung, die in der Natur vorkommt.

mit Lösung zurück. Thierst und ein Phosphorsäure in der Erde, so mit der Umstellung dann ein, wenn gerade das Carbonat in Bicarbonat verwandelt ist.



Will man es verhindern, so muß die Spure der Schwefelsäure in die Sulfatbildung einfließen, damit keine Kohlensäure entstehen kann.

In Alkalisilberhydroxyden bestimmt man das Gesamtalkali nach dem Carbonat.

Alkalischcarbonat enthält Bicarbonat (Vorkommen in der Natur) nach Kl. Winkler. In einer Probe wird das Gemischalkali bestimmt. Zu einer anderen folgt man einem bekannten Ueberschuß von $\frac{1}{2}$ n-Lauge.



In der Lösung betrachtet man jetzt Natriumcarbonat und die Ueberschuld der Natriumlauge, man hat daher nunmehr alkali neben Carbonat in Lösung. Dies geschieht, wie oben durch Zusatz von überschüssigen Chlorwasser etc. - Berechnung!

Erdalkalibicarbonat ist nur in Ueberschuss in Säure löslich, erstickt und thierst zurück (zwei 10 g CaCO_3 , 10 g Na_2CO_3 in 100 ccm $\frac{1}{2}$ n-HCl).

Erdalkalihydroxyd neben Carbonat s. oben S. 39.

Erdalkalibicarbonat im Trialkohol der Glycerinreihe. Man rührt es mit viel Wasser von einigen Tropfen HCl-Lösung. Die Lösung ist für eine Ueberschuld von $\frac{1}{2}$ n-Lauge stark alkalisch. Man rührt $\frac{1}{2}$ n-HCl zu, bis die Lösung sauer ist, so der Gehalt an Calciumcarbonat = $\frac{1}{2}$ n-Lauge. (S. 39).

Zur Bestimmung der kohlensäurehaltigen Base (CaCO_3) rührt man es mit Wasser überschüssigen Ueberschuß von $\frac{1}{2}$ n-Lauge (wie oben) an, rührt ein Tröpfchen verdünntes Essigsäure nach, bis die Lösung sauer ist, dann rührt man $\frac{1}{2}$ n-Lauge zu, bis die Lösung alkalisch ist.

Es ist hier nach die Bestimmung von freier Kohlensäure und von carbonatalkalischer Lösung. (S. 39) (S. 39) (S. 39).

Zur Bestimmung des Kalkgehalts (alkalischer Lösung) rührt man es mit Wasser (wie oben) an, rührt ein Tröpfchen verdünntes Essigsäure nach, bis die Lösung sauer ist, dann rührt man $\frac{1}{2}$ n-Lauge zu, bis die Lösung alkalisch ist.

Zur Bestimmung von freier und alkalischer Lösung. Kohlensäure im Trialkohol der Glycerinreihe. Man rührt es mit viel Wasser (wie oben) an, rührt ein Tröpfchen verdünntes Essigsäure nach, bis die Lösung sauer ist, dann rührt man $\frac{1}{2}$ n-Lauge zu, bis die Lösung alkalisch ist.

Die Base, diese Wasser, ist stark alkalisch, man rührt ein Tröpfchen verdünntes Essigsäure nach, bis die Lösung sauer ist, dann rührt man $\frac{1}{2}$ n-Lauge zu, bis die Lösung alkalisch ist.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Trialkohol der Glycerinreihe. Man rührt es mit viel Wasser (wie oben) an, rührt ein Tröpfchen verdünntes Essigsäure nach, bis die Lösung sauer ist, dann rührt man $\frac{1}{2}$ n-Lauge zu, bis die Lösung alkalisch ist.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Trialkohol der Glycerinreihe. Man rührt es mit viel Wasser (wie oben) an, rührt ein Tröpfchen verdünntes Essigsäure nach, bis die Lösung sauer ist, dann rührt man $\frac{1}{2}$ n-Lauge zu, bis die Lösung alkalisch ist.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Trialkohol der Glycerinreihe. Man rührt es mit viel Wasser (wie oben) an, rührt ein Tröpfchen verdünntes Essigsäure nach, bis die Lösung sauer ist, dann rührt man $\frac{1}{2}$ n-Lauge zu, bis die Lösung alkalisch ist.



schuß titrierter Barytlösung. Hierauf titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein wie oben zurück.

Die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft nach Pettenkofer mittelst Baryumhydroxydlösung und Oxalsäure s. Medicus, Maßanalyse.

Das Alkali in Alkalisulfiden, Alkalisulfhydraten, Boraten, Silikaten, Cyaniden, Arseniten läßt sich, wie dasjenige der Carbonate mit Methylorange direkt mit $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{10}$ n-Säure titrieren.

Man kann natürlich bei den Sulfiden und Cyaniden auch durch überschüssige Säure die schwache Säure vertreiben und mit Phenolphthalein titrieren.

Pyridin läßt sich mit Methylorange titrieren (nicht ganz genau), wenn man Vergleichslösungen herstellt. Diese erhält man aus dem sehr gut kristallisierten Pyridinchlorostannat¹⁾, $\text{SnCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, indem man eine bestimmte Menge davon (etwa 1,0 bis 1,5 g) im Ammoniakbestimmungsapparat mit Kalilauge zersetzt und das Pyridin in die berechnete Menge $\frac{1}{5}$ n-Salzsäure leitet (1 Mol $\text{SnCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (491,8) = 10 Liter $\frac{1}{5}$ n-Säure), der dann Methylorange zugesetzt wird. Auf dieselbe Nuance titriert man später bei den Bestimmungen.

Ammoniak trennt man von Pyridin mittelst Hypochloritlösung; diese zersetzt das erstere²⁾.

Auf der geringen Dissociation gewisser Quecksilbersalze beruhen einige alkali- und acidimetrischen Bestimmungen des Quecksilbers. Andrews³⁾ titriert die bei der Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Blausäure



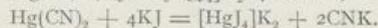
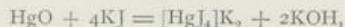
(Verdrängung einer starken Säure durch eine schwache!) freiwerdende Salzsäure mit p-Nitrophenol als Indikator. Diese Reaktion läßt sich auch zur Titration der Blausäure benützen (s. unter Fällungstitionen).

Rupp⁴⁾ hat auf die Einwirkung von Cyankalium auf Mercurisalze und von Jodkalium auf Quecksilbercyanid und Quecksilberoxyd einfache Bestimmungen des Quecksilbers gegründet. Man fügt entweder zu der neutralen Lösung von Quecksilberchlorid, -nitrat oder -sulfat überschüssige $\frac{1}{4}$ n-Cyankaliumlösung, die mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure eingestellt ist (Methylorange) und titriert mit der Salzsäure zurück, oder man titriert direkt mit $\frac{1}{2}$ n-Cyankaliumlösung und Phenolphthalein als Indikator auf rot:



Im ersten Fall wird das Alkali des Cyankaliums titriert, wobei die Blausäure ohne Einwirkung auf den Indikator ist, im zweiten wird ein kleiner Ueberschuß des Cyankaliums infolge seiner hydrolytischen Spaltung durch Phenolphthalein angezeigt. Die neutrale Lösung des Mercurisalzes erhält man durch Zusatz von Chlornatrium und Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge (Phenolphthalein).

Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid wirken auf Jodkalium nach den Gleichungen:



In beiden Fällen titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und Methylorange als Indikator.

1) Z. anorg. Chem. **62**, 260. 1909.

2) Houghton, Chem. Zentr. 1910, I, 1294.

3) Amerik. Chem. J. **30**, 187, 1903.

4) Chem. Ztg. **1908**, 1077; Arch. Pharm. **246**, 467. 1908; Apoth. Ztg. **1909**, 939. — S. auch Morawitz, Z. anorg. Chem. **60**, 456. 1908.

— Sonstige Eigenschaften der Lösung des Quecksilberjodids in Jodkalium? — Andere Titrations des Quecksilbers s. unter Jodometrie und Fällungstitrations.

Vom D. A. V. werden folgende Basen und Carbonate titriert: Ammoniak, 10%ig, spez. Gew. 0,96. Wieviel ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure brauchen 10 ccm eines 5%igen Ammoniaks (spez. Gew. 0,979)? Indikator Methylorange. Um einen Verlust an Ammoniak zu vermeiden, läßt das D. A. überschüssige Säure zusetzen und den Ueberschuß zurückmessen. Dabei ist aber der Farbübergang undeutlich; man fügt deshalb einen Ueberschuß von Kalilauge hinzu und titriert wieder auf rot. S. auch oben S. 40.

Kalkwasser. 100,0 ccm eines Wassers, das im Liter 1,40 g Ca(OH)_2 enthält, brauchen wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure? Das D. A. läßt 100,0 ccm mit $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure titrieren; es ist aber genauer, 50,0 ccm Kalkwasser und $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zu nehmen. Damit Carbonat nicht mit-titriert wird, wird Phenolphthalein und nicht Methylorange benützt (S. 39).

Aetzkali fest. Es sollen 5,6 g zu 100,0 ccm gelöst werden, und 20,0 ccm dieser Lösung sollen mindestens 17,0 ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure brauchen. Indikator Methylorange oder Dimazo¹⁾, da stets Carbonat vorhanden. Vom D. A. IV. wurden nur 10 ccm der Lösung titriert. Was geben in diesem Fall die verbrauchten ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure direkt an? Procente KOH im Aetzkali =
$$\frac{\text{verbr. Anzahl ccm } \frac{1}{1} \text{ n-Salzsäure} \times 0,056^2}{5,6^2} \times 100$$

Wieviel g NaOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 müßte man abwägen, damit die unter denselben Bedingungen verbrauchten ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure direkt Gewichtsprocente angeben? Da aber beim Kaliumhydroxyd, wie man sieht, 0,1 ccm schon 1% ausmachen, läßt das D. A. V. 20,0 ccm der Lösung titrieren. Damit wird aber auch das unangenehme Abwägen von genau 5,6 g überflüssig. Man bringt eine Stange oder ein Stück von 5—10 g rasch in ein Filtertrockenglas, wägt, löst zu 100,0 ccm und titriert 25,0 ccm (S. 39).

Das D. A. schreibt sodann, daß man zur Lösung von 1 g Aetzkali 15,0 ccm Kalkwasser hinzufügen soll: Das Filtrat soll mit Säuren nicht brausen. Wie viel g Kaliumcarbonat dürfen hiernach in jenem 1 g Aetzkali im Maximum enthalten sein, wenn man die Annahme macht, daß das Kalkwasser im Liter 1,56 g Ca(OH)_2 enthält? Wie würde man genau den Carbonatgehalt ermitteln? (s. oben S. 39).

Bei der Titration der Kalilauge und Natronlauge, welche rund 15%ig sind, läßt das D. A. V. 5,0 ccm titrieren. Die Bestimmung wird genauer, wenn man 25,0 ccm zu 100,0 verdünnt und 25,0 ccm dieser verdünnten Lauge titriert (S. 39). Wieviel ccm $\frac{1}{1}$ n-HCl sind bei der letzteren Verdünnung nötig, wenn die Kalilauge das spez. Gew. 1,139 und die Natronlauge 1,170 besitzt und beide 15%ig sind? Indikator wegen des Kohlensäuregehaltes Methylorange oder Dimazo. Der

1) S. oben S. 34 Anmerkung 3.

2) Eigentlich müßten 5,611 g Kaliumhydroxyd abgewogen werden.

etwas Gehalt an Carbonat wird wieder mit Kaliumoxyd festgestellt, er beträgt bei der Kalkung etwa 1,1 g K_2CO_3 in 100 g; bei der Natriung etwa 0,9 g Na_2CO_3 .

Bei allen folgenden Bestimmungen läßt man U. S. eine bestimmte Menge Substanz abwägen. Dies ist insbesondere besonders bei den kognitiven Salzen. Man wägt wie es bei der Gewichtsanalyse üblich ist, eine Menge ab, die innerhalb der für die Bestimmungen geeigneten Grenzen liegt. Bei den Carbonaten ist der Indikator Methanum oder auch Indikan; will man Phenolphthalein besitzen, dann Essigsäure.

Lithiumcarbonat 0,5 g bei 100° getrocknet, sollen nicht weniger als 11,1 ccm n-Salzsäure verbrauchen. Es verlingert:

0,5 g reines Li_2CO_3 (73,9)	11,1 ccm n-Säure
0,5 g Na_2CO_3 (106,0)	9,4 " "
0,5 g K_2CO_3 (138,2)	7,7 " "
0,5 g $CaCO_3$ (100,0)	6,0 " "
0,5 g $MgCO_3$ (84,3)	4,7 " "
0,5 g MgO , CO_2 , $2H_2O$ (84,6)	4,7

Warum ist für das Lithiumcarbonat mehr $\frac{1}{2}$ n-HCl erforderlich als für die anderen Carbonate? Wieviel ccm n-Säure würden 0,5 g eines mit 10% Na_2CO_3 oder 10% basischem Magnesiumcarbonat vermischten Lithiumcarbonats verbrauchen? Zur Bestimmung wägt man 0,5 bis 1,0 g ab.

Natriumcarbonat. 1 Reib. 2. Ml 10 HCl (Mol gew. 88,0), 2,0 g sollen nicht weniger als 12,2 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure brauchen. Wieviel sind berechnet und was bedeutet das nicht weniger? Wieviel ccm wurden 2,0 g Natriumcarbonat vermischt²⁾, das 1% Chloratrium oder Natriumsulfat enthält?

1. Bei 40°-50° verflüchtigt, 1 g soll nicht weniger als 14 ccm n-Silber verbrauchen. Zu berechnen wieviel Mol HCl diese Soda noch enthält.

2. Reib. 2. g sollen mindestens 13,5 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure neutralisieren (= 1% Na_2CO_3 , 98,5%).

Kaliumcarbonat. 2. Reib. (Mol gew. 138,2), 1 g (getrocknet) soll nicht weniger als 11,7 ccm $\frac{1}{2}$ n-Säure brauchen, berechnet sind für reines Carbonat 12,47 ccm. Das Lithiumcarbonat soll hierin nicht weniger als 94,7 %ig sein (?). Warum ist diese Bestimmung nicht genau? Wieviel g Carbonat muß man verwenden, um ein besseres Resultat zu erhalten? Aus was bestehen die 5% Fremdkörper? Wieviel ccm $\frac{1}{2}$ n-Säure braucht 1 g Na_2CO_3 (Mol gew. 106,0)? Wie wirkt die Gegenwart von Natriumcarbonat auf das Resultat? ... Zur Bestimmung

1) Die Rechnung zeigt, daß ein bei Depressur von 10% dass diese Carbonate etwa 0,2 oder weitere Menge verbraucht werden. Von Nachweis der Abwesenheit der meisten Carbonate sind daher qualitative Bestimmungen vorzuziehen.

2) Auch hier sind qualitative Bestimmungen viel wichtiger. Außerdem muß man, um ein genaues Resultat zu erhalten, nicht 2,0 g 1,0 g Salz nehmen.

— Bestimmungsgang bei Lösung der Quecksilberprobe in Salpetersäure — An-
forderung an die Quecksilberprobe, wenn Jodwasser und Phosphorsäure...

Vom D. A. V. werden folgende Reagenzien und Carbonatbestimmungs-
Apparatik, 10/10 g, spez. Gew. 1,95. Wird von 10/10 g, spez. Gew. 1,95, mit
etwa 10 ccm einer 2%igen Ammoniak (spez. Gew. 0,93) Lösung
Methylorange. Um einen Verlust an Ammoniak zu vermeiden, läßt das
D. A. überschüssige Salzsäure zusetzen und den Ueberschuß durch Kochen
abzutreiben (ist aber der Farbübergang unendlich; man läßt deshalb einen
Ueberschuß von Natronlauge hinzusetzen und titriert wieder auf rot, s. oben
S. 40).

Kalkwasser: 100,0 ccm eines Wassers, das im Liter 1,25 g
Ca(OH)₂ enthält, brauchen wieviel ccm 1/2 N-Salzsäure? Das D. A.
läßt 100,0 ccm mit 1/2 N-Salzsäure titrieren, es ist aber genauer, 100 ccm
Kalkwasser mit 1/2 N-Salzsäure zu nehmen. Dann Carbonat nicht mit-
titriert wird, wird Phenolphthalein und nicht Methylorange benutzt (S. 10).

Acetatalkali fest. Es sollen 2,0 g zu 100,0 ccm gelöst werden,
und 10,0 ccm dieser Lösung sollen mit 10,0 ccm 1/2 N-Säure
braunen. Indikator Methylorange oder Dimarsol, da stets Carbonat
vorhanden. Vom D. A. IV. wurden nur 10 ccm der Lösung direkt
weggelassen in diesem Fall die verbrauchten ccm 1/2 N-Salzsäure direkt auf
Prozente KOH im Acetatalkali =

Wird g NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ mitgeteilt, muß abgezogen, damit die
unter denselben Bedingungen verbrauchten ccm 1/2 N-Salzsäure direkt
Gewichtprozente angeben. Da aber beim Kalkwasserwert, was man
nicht 0,1 ccm schon 1% ansprechen, läßt das D. A. V. sich zum
Lösung hinreichend. Damit wird aber auch das ungenügende Abzählen
von genau 2,0 g überflüssig. Man bringt eine Waage oder ein Stück
von 5–10 g reich in ein Filtertrichterglas, wägt, über 10 ccm und
läßt 2,0 ccm (S. 20).

Das D. A. schreibt anheim, daß man zur Lösung von 1 g Acetatalkali
10,0 ccm Kalkwasser hinzufügen soll. Das Filter soll mit Wasser nicht
bräunen. Wie viel g Kalkwasser dürfen höchstens in genau 1 g Acetatalkali
im Maximum enthalten sein, wenn man die Annahme macht, daß
das Kalkwasser im Liter 1,25 g Ca(OH)₂ enthält? Wie würde man ge-
nau den Carbonatgehalt ermitteln? (s. oben S. 30).

Bei der Titration der Natronlauge und Natronlauge, welche
auch 10%ig sind, läßt das D. A. V. 5,0 ccm titrieren. Das Bestim-
mung wird genauer, wenn man 10,0 ccm mit 10,0 ccm verdünnt und 10,0 ccm
dieser verdünnten Lauge titriert (S. 30). Wird von 1/2 N-Säure
bei der letzten Verdünnung nötig, wenn die Natronlauge spez. Gew.
1,10 und die Natronlauge 1,100 lautet und beide 10%ig sind? In-
diesem Fall der Kohlendioxidgehalt Methylorange oder Dimarsol. Das

10/10 g, spez. Gew. 1,95

10/10 g, spez. Gew. 1,95 g Kalkwasserlösung abgezogen werden.

erlaubte Gehalt an Carbonat wird wieder mit Kalkwasser festgestellt, er beträgt bei der Kalilauge etwa 1,2 g K_2CO_3 in 100 g, bei der Natronlauge etwa 0,9 g Na_2CO_3 .

Bei allen folgenden Bestimmungen läßt das D. A. eine bestimmte Menge Substanz abwägen. Dies ist unbequem (besonders bei den hygroskopischen Salzen). Man wägt, wie es bei der Gewichtsanalyse üblich ist, eine Menge ab, die innerhalb der für die Bestimmungen geeigneten Grenzen liegt. Bei den Carbonaten ist der Indikator Methylorange oder auch Dimazo; will man Phenolphthalein benützen, dann Restmethode.

Lithiumcarbonat. 0,5 g, bei 100° getrocknet, sollen nicht weniger als 13,4 ccm n-Salzsäure verbrauchen. Es verlangen:

0,5 g reines Li_2CO_3 (73,9)	13,5 ccm n-Säure
0,5 g Na_2CO_3 (106,00)	9,4 > >
0,5 g K_2CO_3 (138,20)	7,2 > >
0,5 g $CaCO_3$ (100,09)	10,0 > >
0,5 g $MgCO_3$ (84,32)	11,9 > >
0,5 g $7MgO, 5CO_2, 8H_2O$ (646,4)	10,8 > >

Warum ist für das Lithiumcarbonat mehr $\frac{1}{1}$ n-HCl erforderlich als für die anderen Carbonate? Wieviel ccm n-Säure würden 0,5 g eines mit 10% Na_2CO_3 oder 10% basischem Magnesiumcarbonat vermischten Lithiumcarbonates brauchen¹⁾? Zur Bestimmung wägt man 0,5 bis 1,0 g ab.

Natriumcarbonat. 1. Rein. a. Mit 10 H_2O (Mol.gew. 286,16). 2,0 g sollen nicht weniger als 14,0 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure brauchen. Wieviel sind berechnet und was bedeutet das »nicht weniger«? Wieviel ccm würden 2,0 g Natriumcarbonat verbrauchen²⁾, das 1% Chlornatrium oder Natriumsulfat enthält?

b. Bei 40°—50° verwittert. 1 g soll nicht weniger als 14 ccm n-Säure verbrauchen. Zu berechnen wieviel Mol. H_2O diese Soda noch enthält.

2. Roh. 2 g sollen mindestens 13,5 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure neutralisieren (= % $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$).

Kaliumcarbonat. a. Rein (Mol.gew. 138,2). 1 g (getrocknet) soll nicht weniger als 13,7 ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure brauchen; berechnet sind für reines Carbonat 14,47 ccm. Das Kaliumcarbonat soll hiernach nicht weniger als 94,7% ig sein (?). Warum ist diese Bestimmung nicht genau? Wieviel g Carbonat muß man verwenden, um ein besseres Resultat zu erhalten? Aus was bestehen die 5% Fremdkörper? Wieviel ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure braucht 1 g Na_2CO_3 (Mol.-gew. 106,0)? Wie wirkt die Gegenwart von Natriumcarbonat auf das Resultat? — Zur Bestimmung

1) Die Rechnung ergibt, daß erst bei Gegenwart von 10% eines dieser Carbonate etwa 0,2 ccm n-Säure weniger verbraucht werden. Zum Nachweis der Abwesenheit der andern Carbonate sind daher qualitative Reaktionen vorzuziehen.

2) Auch hier sind qualitative Reaktionen viel schärfer. Außerdem muß man, um ein genaueres Resultat zu erhalten, statt 2,0 g 4,0 g Salz titrieren.

glüht man 2—3 g Kaliumcarbonat schwach in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel, läßt im Exsiccator erkalten, wägt bedeckt und titriert die ganze Menge.

b. Roh. 1 g soll mindestens 13,0 ccm n-Säure brauchen. Wieviel g Kaliumcarbonat müssen demnach in 1 g Rohpottasche enthalten sein, wenn man alles titrierte Alkali als Kaliumcarbonat rechnet? Ein richtiges Resultat erhält man nur bei einer Einwage von 2—3 g; man verfährt wie bei a.

c. Lösung von etwa 33,3% reinem Salz; spez. Gew. 1,334 bis 1,338. Das D. A. läßt 5,0 ccm abpipettieren. Da aber die Lösung ein hohes spez. Gew. hat, ist es genauer, wie bei den konzentrierten Laugen und Säuren etwa 5 g in einem Filtertrockenglas abzuwägen, quantitativ in ein Becherglas zu spülen und zu titrieren. Man erfährt so direkt Gewichtsprozente; wenn man pipettiert, muß das spez. Gew. berücksichtigt werden.

Kaliumbicarbonat (Mol.gew. 100,1). 2,0 g sollen 20,0 ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure brauchen. Äquivalentgewicht des Kaliumbicarbonats?

Borax. Mol.gew. 382,2. 2,0 g sollen eine zwischen 10,4 und 10,8 liegende Anzahl ccm einer $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure verbrauchen (Methylorange oder Dimazo) (S. 22). Das A. gestattet eine geringe Verwitterung des Salzes. Wieviel g $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$ zeigt 1,0 ccm einer $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure an? Man verwendet besser etwa 4 g Borax.

III. Säurezahlen, Säuregrade, Esterzahlen, Verseifungszahlen etc. von Wachsarten, Fetten, ätherischen Oelen, Harzen, Balsamen.

Die Menge der in Wachsarten, Fetten etc. vorhandenen Säuren — seien sie frei oder verestert — läßt sich durch Titration ermitteln. Diese Produkte enthalten meistens mehrere Säuren, deren Mengenverhältnis bei einem und demselben einigermaßen schwankt. Eine quantitative Isolierung der einzelnen Säuren ist in der Regel nicht möglich. Man rechnet daher die verbrauchten ccm Lauge nicht auf eine bestimmte Säure, sondern man bestimmt vielmehr, wieviel mg KOH die in 1 g des Wachses, Fettes etc. enthaltene Säure zur Neutralisation braucht. Man unterscheidet:

1. Säurezahl = mg KOH, welche die in 1 g des betreffenden Wachses etc. vorhandene freie Säure zur Neutralisation braucht.

2. Esterzahl = mg KOH, welche die in 1 g in Form von Ester vorhandene Säure braucht.

3. Verseifungszahl (Köttstorfersche Zahl) = mg KOH, welche die gesamte (sei sie frei oder verestert) vorhandene Säure zur Neutralisation braucht.

Obgleich diese Zahlen bei demselben Wachs etc. verschiedener Herkunft etwas schwanken, läßt sich doch aus einer Abweichung von den bei den reinen Produkten beobachteten Grenzzahlen die Minder-

wertigkeit, Verdünnbarkeit oder Färbung mit einer anderen Substanz möglich nachweisen.

Man bestimmt zur Ermittlung dieser Zahlen $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, $\frac{1}{10}$ n-Natriumsulfid und eine alkoholische $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, die etwa $\frac{1}{10}$ n ist. Als Indikator dient eine Phenolphthalein-Lösung, von dieser muß in alkoholischen Lösungen mehr angesetzt werden, als in wässrigen. Diese ist Tropfenweise zuzugeben.

Der Faktor der $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, die vollständig kaliumneutral sein soll (Herstellung S. 22) ermittelt man mit der $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung als Indikator.

Die $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung stellt man wie die $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung dar (S. 22), indem man von einer Salzsäure bekannten Gehaltes so viel abmißt und mit 1 Liter verdünnt, daß 1 Liter annähernd 98,7 g HCl enthält (von einer 15%igen verdünnt man 122 g aus 1 Liter). Der Titer wird mit Natriumcarbonat ermittelt (s. S. 22) oder man löst 100,000 g (siehe genau abmessen) mit Silbernitrat und wägt das erhaltene Chlorid ab, oder man vergleicht (von dem Bösen) mit der $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

Zur Darstellung der alkoholischen etwa $\frac{1}{10}$ n-Lauge übergibt man 15-20 g K_2CO_3 Kaliumhydroxyd (mit Alkohol gereinigt oder besser das Merck'sche spez. analys.) mit 1 Liter 95%igen Alkohols und schüttelt nach einigen Tagen zum angeführten K_2CO_3 . Alkoholische Lauge zerfällt sich langsam mit der Zeit. Nach Fricke und Maréchal erhält man die Kaliumoxal- und Bariumhydroxyd-Lauge, die sich nicht zerfällt. O. Knapf (Pharmazeutische) stellt eine solche Lauge durch Vermischen der Lösung des Arztkalks in der oben angegebenen Menge Wasser mit absolutem Alkohol dar. So verfahren auch Böhrisch und Kerschner¹⁾ sowie R. Quere²⁾, der wie A. Halla³⁾ gefunden hat, daß die Aufbewahrung am Fenster die Gelbfärbung sehr verlangsamt. Das D. A. V. schreibt auch Aufbewahrung im Licht vor. Gelbfärbte Lauge wird durch Tierkohle entfärbt (Gare).

Der Titer der Lauge wird mit der $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung unter denselben Umständen, welche später bei den Bestimmungen herrschen (Bestimmung derselben Menge, s. ob. blinder Versuch). Die Denaturierung der Gelbfärbung durch alkoholische Lösungen ist eine andere als die durch wässrige. Die alkoholische $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge und die $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung sind ungefähr konzentriert, 0,1 n, denn die Lauge enthält 2,8 mg KOH, man muß daher bei Bestimmungen mit dieser Lösungen sehr sorgfältig arbeiten. Der Titer der Lauge muß öfter kontrolliert werden. Wirsel⁴⁾ wägt KOH ab und $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

1) L. W. Wigler, Z., ungen. Chem. 1911, 392) - enthält die beste Methode der Arbeit nach dem Fricke-Maréchal-Verfahren die Verdünnung verfährt nach dem Verfaßten von Fricke-Maréchal.
2) Z. anal. Chem. 44, 412, 1897.
3) Pharm. Zett. 11, 1898, 222, 228.
4) Journ. 119, 1898, 104. 5) Chem. Ztg. 1898, 509.

gibt man 2-3 g Kaliumcarbonat schwarz in einem bedeckten Fläschchen Porzellanschale, wie im Laborator erhalten, wagt bedacht und misst die gelbe Masse.

1. Roh. 1 g soll nicht mehr als 100.0000 Säure brauchen. Wenn 2 Kaliumcarbonat reine Gemisch in 1 g Rohstoffe enthalten war, wenn man alles strengt Alkali als Kaliumcarbonat verbrennt? Ein solches Resultat erhält man nur bei einer Einwaage von 2-3 g; man verfährt wie bei 1.

2. Lösung von etwa 22 1/2 reiner Salz spez Gew. 1.422 bis 1.518. Das D.A. Bitt 2.0 von äquivalentem. Da aber die Lösung ein höher spez. Gew. hat, ist es genauer, wie bei den konzentrierten Lösungen und Säuren etwa 3 g in einem Filtriertrichter abzumessen, quantitativ in ein Reagenzglas zu geben und zu filtrieren. Man erhält so direkt Gewichtspromille, wenn man pipettiert, muß das spez. Gew. berücksichtigt werden.

Kaliumbistarterbenat (Nolgew. 192.1); 2.0 g sollen etwa 100.0000 spez. Gew. brauchen. Äquivalentgewicht der Calciumbistarterbenat?

Baria. Nölgew. 192.4. 2.0 g sollen eine zwischen 100.0 und 100.0000 Anzahl von etwa 1/4 n-Säuren verdrängen (Methylorange oder Hämato) (S. 26). Das A. gestattet eine genaue Verwirrung des Salzes. Wie bei 2. Nölgew. 100.0) zeigt 1.0 spez. Gew. in schwacher Art. Man verwendet besser etwa 4 g Baria.

III. Säurezahlen, Säuregrade, Esterzahlen, Verseifungszahlen etc. von Wachsarten, Fetten, ätherischen Ölen, Harzen, Balsamen.

Die Menge der in Wachsarten, Fetten etc. vorhandenen Säuren — seien sie frei oder verestert — läßt sich durch Titration ermitteln. Diese Produkte enthalten meistens mehrere Säuren, deren Mengenverhältnisse bei einem und demselben einigemmaßen schwanken. Eine quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren ist in der Regel nicht möglich. Man verfährt daher die verschiedenen exp. Lauge nicht auf eine bestimmte Säure, sondern man bestimmt vielmehr, wieviel mg KOH die in 1 g des Wachses, Fettes etc. enthaltenen Säuren zur Neutralisation braucht. Dies geschieht:

- 1. Säurezahl = mg KOH, welche die in 1 g des betreffenden Wachses etc. vorhandene freie Säure zur Neutralisation braucht.
- 2. Esterzahl = mg KOH, welche die in 1 g in Form von Ester vorhandene Säure braucht.
- 3. Verseifungszahl (Kautschukische Zahl) = mg KOH, welche die gesamte bei der frei oder verestert) vorhandene Säure zur Neutralisation braucht.

Bezüglich dieser Zahlen bei demselben Wachs etc. verschiedener Herkunft etwas schwanken, läßt sich doch aus einer Abweichung von dem bei den verschiedenen besterhaltenen Gemischen die Minder-

wert
häuf
säur
Indi
Löst
eine
soll
Pher
inde
zu r
eine
wed
fällt
halte
n-Ka
man
das
deka
bräu
aus
O. B
der
abso
ner
Auf
D. A
wird
selbe
nütz
der
wäss
ziem
muß
arbe
mg
folge
man

wertigkeit, Verdorbenheit oder Vermischung mit einer andern Substanz häufig nachweisen.

Man benützt zur Ermittlung dieser Zahlen $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure und eine äthylalkoholische¹⁾ Kalilauge, die etwa $\frac{1}{2}$ n ist. Als Indikator dient stets Phenolphthalein; von diesem muß in alkoholischen Lösungen mehr zugesetzt werden, als in wässrigen (etwa 20 Tropfen einer 1 %igen Lösung).

Den Faktor der $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, die womöglich kohlenstofffrei sein soll (Darstellung s. S. 28) ermittelt man mit der $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure (S. 28), Phenolphthalein als Indikator.

Die $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure stellt man wie die $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure dar (S. 24), indem man von einer Salzsäure bekannten Gehaltes so viel abwägt und zu 1 Liter verdünnt, daß 1 Liter annähernd 18,5 g HCl enthält (von einer 15 %igen verdünnt man 122 g zum Liter). Ihr Titer wird entweder mit Natriumcarbonat ermittelt (2mal je etwa 1 g S. 24), oder man fällt 10,0 ccm (sehr genau abmessen) mit Silbernitrat und wägt das erhaltene Chlorsilber, oder man vergleicht (10,0 ccm Säure) mit der $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

Zur Darstellung der alkoholischen etwa $\frac{1}{2}$ n-Lauge übergießt man 31—34 g (?) Kaliumhydroxyd (mit Alkohol gereinigt oder besser das Mercksche »pro analysi«) mit 1 Liter 96 %igen Alkohols und dekantiert nach einigen Tagen vom ungelösten (?). Alkoholische Lauge bräunt sich häufig mit der Zeit. Nach Thiele und Mark²⁾ erhält man aus Kaliumsulfat und Baryumhydroxyd eine Lauge, die sich nicht bräunt. O. Rumpf (Privatmitteilung) stellt eine solche Lauge durch Vermischen der Lösung des Aetzkalis in der eben hinreichenden Menge Wasser mit absolutem Alkohol dar. So verfahren auch Bohrisch und Kürschner³⁾ sowie R. Gaze⁴⁾, der wie A. Halla⁵⁾ gefunden hat, daß die Aufbewahrung am Fenster die Gelbwerdung sehr verlangsamt. Das D. A. V. schreibt auch Aufbewahrung im Licht vor. Gebräunte Lauge wird durch Tierkohle entfärbt (Gaze).

Der Titer der Lauge wird mit der $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure festgestellt unter denselben Umständen, welche später bei den Bestimmungen herrschen (Benützung derselben Meßgefäße, sog. blinder Versuch). Die Benetzung der Gefäße durch alkoholische Lösungen ist eine andere als die durch wässrige. Die alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und die $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure sind ziemlich konzentriert, 0,1 ccm der Lauge enthält 2,8 mg KOH; man muß daher bei Bestimmungen mit diesen Lösungen sehr sorgfältig arbeiten. Der Titer der Lauge muß öfter kontrolliert werden. Wieviel mg KOH enthält 1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge?

1) L. W. Winkler (Z. angew. Chem. 1911, 636) verwendet mit bestem Erfolge den höher siedenden Propylalkohol; die Verseifung verläuft rasch und man braucht keinen Rückflußkühler.

2) Z. anal. Chem. 44, 214, 1905.

3) Pharm. Zentr. H. 1910, 549, 588.

4) Apoth. Ztg. 1910, 668.

5) Chem. Ztg. 1908, 890.

Zur Bestimmung von Säurezahlen in Maschinenölen wird $\frac{1}{10}$ n-alkoholische Kalilauge benützt.

Alkoholische Lauge wird benützt, weil (bei Verseifungen) die betreffenden Substanzen alkohollöslich und weil die zu titrierenden Säuren meistens schwach und daher ihre Alkalisalze in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten (? vgl. oben S. 21) sind: Eine Lösung von neutraler Seife in Alkohol reagiert neutral oder nur schwach alkalisch (S. 83), eine solche in Wasser alkalisch.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man die betreffende Substanz entweder in starkem Alkohol (event. heiß, Wachsarten, Balsame), oder in einem Gemenge von Alkohol und Aether bezw. in Chloroform (Fette) und titriert direkt mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge oder $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, oder man löst in überschüssiger $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück (Harze).

Nach H. Löbell¹⁾ bekommt man beim Titrieren von Mineralschmierölen in alkoholisch ätherischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-alkoholischer Lauge bei Phenolphthalein und Alkaliblauf ganz falsche Werte. Der Farbumschlag tritt erst bei Zusatz von zuviel Lauge ein. In einer Mischung von 1 Teil 96%igem Alkohol und 2 Teilen Benzol sind die Umschläge für Alkaliblauf schärfer und für Phenolphthalein in derselben Lösung, wenn man mit wässriger $\frac{1}{10}$ n-Baryumhydroxydlösung titriert.

Die Verseifungszahl ermittelt man, indem man das Wachs, Fett etc. $\frac{1}{2}$ Stunde oder länger mit überschüssiger alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitriert. Da sich der Titer der alkoholischen Lauge beim Kochen ändert, macht man gleichzeitig einen blinden Versuch mit der Lauge allein und benützt bei der Berechnung den so erhaltenen Titer.

Man kann in langhalsigen Gefäßen auch ohne Rückflußkühler verseifen. — Rupp und Lehmann²⁾ verseifen unter Druck: Die starkwandige, das Fett und die Lauge enthaltende Glasstöpselflasche von 120 ccm Inhalt wird zugebunden und 25—30 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt unter gelegentlichem vorsichtigem Bewegen.

Bei dunklen Ölen sieht man nach Marx³⁾ den Farbumschlag bei der Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl besser in einer Porzellanschale von 600 ccm Inhalt.

Zieht man von der Verseifungszahl die Säurezahl ab, so erhält man die Esterzahl.

Im allgemeinen muß bei diesen Bestimmungen die jeweils angegebene Vorschrift (Mengenverhältnisse, Dauer des Kochens, direkte oder indirekte Titration) genau eingehalten werden, da man sonst bei demselben Stoffe wechselnde Zahlen erhält. Dies kann z. B. daran liegen, daß bei der Ermittlung der Säurezahl die Lauge auch auf den Ester einwirkt.

1) Chem. Ztg. 1911, 276.

2) Apoth. Ztg. 1909, 972.

3) Chem. Ztg. 1910, 124.

Man bestimme zunächst die Säure- und Esterzahlen dieser Säure und Ester.

1. Säurezahlen

a) Fettsäuren

Man löse 0,5–1,0 g reinen, frisch über Natriumcarbonat gereinigten Palmölsäure (M. 284,4, 216,1) oder Stearinsäure (284,4) oder Oleinsäure (284,4) (Formeln dieser drei Säuren) in 20 ccm absoluten Alkohol unter Zusatz von etwas Äther oder Chloroform und titriert nach Zusatz von 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit stütziger $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge auf rot. Die verbrauchten ccm Lauge multipliziert man mit 0,00562 und erhält die Menge Kaliumhydroxyd, die zur Neutralisation der angegebenen Menge Säure nötig war; man berechnet wieviel mg Kaliumhydroxyd hierzu 1 g Säure verbrauchen würde und erhält die Säurezahl, diese vergleicht man mit der berechneten (für Palmölsäure z. B. $216,1 : 56,107 = 3,85$); die Differenz soll nur wenige Einheiten betragen.

Man kann auch in überschüssiger alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge lösen und mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitrieren, aber muß genau, um ein genaues Resultat zu erhalten, etwa 2 g Säure verwenden; man löst etwa 1 g Säure in 20,0 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Rechnung!

b) Aromatische Säuren

Man löst etwa 0,5 g (nicht mehr) reinen, über Schwefelsäure getrockneten Benzoesäure (Molgew. 122,12) oder Salicylsäure (138,12) oder Zimtsäure (148,14) (Formeln dieser Säuren) in 20 ccm absoluten Alkohol und titriert nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge auf rot. Man berechnet die Säurezahl. — Oder man löst etwa 1,0 bis 1,5 g in 20,0 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Bei Zimtsäure scheidet sich hierbei für in Alkohol schwerlösliches Kaliumsalz aus.

2. Esterzahlen

Man löst etwa 0,5 g Benzoesäureäthylester (150,1) oder 0,5 g Dibenzoylacetäthylester (272,1) oder 0,5 g Dimethylterephthalat (172,1) oder 1,0 g Acetylphenylacetat (172,1) oder 0,5 g Phenylacetat (136,1) (Formeln dieser Ester) in 20,0 ccm absoluten $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge, erhitzt an einem guten Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, um Neesen und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Gleichzeitig macht man mit der Lauge alle diese Versuche und bestimmt deren Titer mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure. Man berechnet endlich wieviel mg Kaliumhydroxyd die in der angegebenen Menge des Esters enthaltenen Säure ge- wissig hat, und dann wieviel 1 g des Esters verbrauchen würde; diese

1) Wie geht man an diese Zahl?

2) Über Schwefelsäure sprechen.

Waterscheid, Kolonnen 2. Aufl.

Zur Bestimmung von Säurezahlen in Marshscheiden wird die alkalische Kalklauge benutzt.

Alkoholische Lauge wird benutzt, weil (bei Verdünnung) die betreffenden Substanzen alkoholisch sind und die zu untersuchenden Säuren meistens schwach sind und ihrer Alkalität in schwacher Lösung leichter gleichgeproben (S. vgl. oben S. 11) sind. Eine Lösung von unpolare Stoffe in Alkohol reagiert neutral oder nur schwach alkalisch (S. 23) diese solche in Wasser alkalisch.

Zur Bestimmung der Säurezahl hat man die betreffende Substanz entweder in starkem Alkohol (event. heiß, Wachsaure, Schmelze) oder in einem Gemenge von Alkohol und Äther bzw. in Chloroform (Fett) und filtriert diese mit alkoholischer $\frac{1}{2}n$ -Kalklauge oder $\frac{1}{2}n$ -Kalklauge, oder man löst in überschüssiger $\frac{1}{2}n$ -Kalklauge und filtriert mit $\frac{1}{2}n$ -Salzsäure zurück (Harze).

Nach M. J. (1871) bestimmt man beim Titieren von Marshscheiden in alkoholischer Mischung mit $\frac{1}{2}n$ -alkalischer Lauge bei Phenolphthalein und ähnlichen paar Indikatoren. Der Färbeschlag tritt erst bei Zusatz von zwei Tropfen $\frac{1}{2}n$ -Lauge ein. In einer Mischung mit 1 Teil pfälzigen Alkohol und 2 Teilen Essig und die übrige in Alkohol löslicher Stoffe Phenolphthalein in derselben Lösung, was man mit schwacher $\frac{1}{2}n$ -Natriumhydroxyd-Lösung titiert.

Die Versäuerungszahl ermittelt man, indem man das Wachs, Fett etc. $\frac{1}{2}$ Stunde oder länger mit überschüssiger alkoholischer $\frac{1}{2}n$ -Kalklauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit $\frac{1}{2}n$ -Salzsäure zurückfiltriert. Da sich der Titer der alkoholischen Lauge beim Erhitzen ändert, macht man gleichzeitig einen blinden Versuch mit der Lauge allein und benutzt bei der Berechnung den so erhaltenen Titer.

Man kann in hängeligen Säuren auch eine Rückflußkühler (S. 11) S. 11 und L. (S. 11) verwenden unter Druck. Die verdünnte, die Fett und die Lauge enthaltende Gemischflüssigkeit von 100 oder 1000 wird zugewogen und 25-50 Wasser im verdünnten Wasserbad nicht unter Zugewicht verdünntem Essig.

Bei hängeligen Säuren gibt man nach M. J. (1871) der Färbeschlag bei der Bestimmung der Säure und Versäuerungszahl besser in einer Formalkalohol von 100 oder 1000.

Zieht man von der Versäuerungszahl die Säurezahl ab, so erhält man die Esterzahl.

In allgemeinen sind bei diesen Bestimmungen die jeweils angegebenen Vorschriften (Mengenverhältnisse, Dauer des Kochens, direkte oder indirekte Titration) genau eingehalten werden, da nur sonst die gewünschten Stoffe verschiedene Zahlen erhält. Dies kann z. B. dann liegen, daß bei der Ermittlung der Säurezahl die Lauge auch auf den Ester zutrifft.

1) Chem. Ztg. 1871, 100.
2) Journ. Pharm. 1872, 100.
3) Chem. Ztg. 1871, 100.

Man bestimmt zunächst die Säure- und Esterzahlen reiner Säuren und Ester.

1. Säurezahlen.

a) Fettsäuren.

Man löst 0,5—1,0 g reine, einen Tag lang über Schwefelsäure getrocknete Palmitinsäure (Mol.gew. 256,3) oder Stearinsäure (284,3) oder Oelsäure (282,3) (Formeln dieser drei Säuren!) in 50 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether oder Chloroform und titriert nach Zusatz von 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit wässriger $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge auf rot. Die verbrauchten ccm Lauge multipliziert man mit 0,00561 und erhält die Menge Kaliumhydroxyd, die zur Neutralisation der angewandten Menge Säure nötig war; man berechnet wieviel mg Kaliumhydroxyd hiernach 1 g Säure brauchen würde und erhält die Säurezahl; diese vergleicht man mit der berechneten (für Palmitinsäure z. B. $256,3 : 56110^4 = 1 : x$); die Differenz soll nur wenige Einheiten betragen.

Man kann auch in überschüssiger alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge lösen und mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitrieren, aber man muß, um ein genaues Resultat zu erhalten, etwa 2 g Säure anwenden; man löst zirka 2 g Säure in 30,0 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Rechnung!

b) Aromatische Säuren.

Man löst etwa 0,5 g (nicht mehr) reiner, über Schwefelsäure getrockneter Benzoesäure (Mol.gew. 122,05) oder Salicylsäure (136,05) oder Zimmtsäure (148,06) (Formeln dieser Säuren!) in 30 ccm absolutem Alkohol und titriert nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge auf rot. Man berechnet die Säurezahl. — Oder man löst etwa 1,0 bis 1,5 g in 30,0 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Bei Zimmtsäure scheidet sich hierbei ihr in Alkohol schwerlösliches Kaliumsalz aus.

2. Esterzahlen.

Man löst etwa 0,6 g Benzoessäureäthylester (150,1) oder 0,6 g Baldriansäureäthylester (130,1) oder 0,5 g Dimethyloxalat (118,05) oder 1,0 g Acetylsalicylsäure²⁾ (180,1) oder 0,6 g Phenylacetat (150,1) (Formeln dieser Ester!) in 25,0 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge, erhitzt an einem guten Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Gleichzeitig macht man mit der Lauge allein einen blinden Versuch und bestimmt deren Titer mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure. Man berechnet zunächst, wieviel mg Kaliumhydroxyd die in der angewandten Menge des Esters enthaltene Säure gesättigt hat, und dann wieviel 1 g des Esters verbrauchen würde; diese

1) Wie gelangt man zu dieser Zahl?

2) Ueber Schwefelsäure getrocknet.

Weinland, Maßanalyse. 3. Aufl.

Zahl, die Esterzahl, vergleicht man mit der berechneten (erlaubte Differenz wie bei den Säurezahlen). Esterzahl des Dimethyloxalates? Wieviel von dem bei der Acetylsalicylsäure verbrauchten KOH kommt als Esterzahl in Rechnung?

Essigester wägt man direkt in die alkoholische Lauge, verschließt sogleich und erhitzt an einem sehr guten Rückflußkühler (1 g Ester, 50,0 ccm Lauge).

A. Wachsarten.

Bienenwachs besteht hauptsächlich aus¹⁾:

Etwa 14 % Cerotinsäure, $C_{26}H_{52} \cdot CO_2H$, in heißem Alkohol löslich; etwa 80 % Palmitinsäuremelissylester²⁾, in heißem Alkohol sehr schwer löslich;

paraffinartigen Kohlenwasserstoffen.

Cholesterinester (mindestens 0,6 %) wurden von Berg³⁾ nachgewiesen.

Da das Bienenwachs etwas Jod addiert, muß es auch eine ungesättigte Säure enthalten.

Carnaubawachs (von den Blättern der brasilianischen Palme *Corypha cerifera*) besteht aus: Cerotinsäuremelissylester⁴⁾ und etwas Cerotinsäure und Melissylalkohol; es enthält Lactone.

Chinesisches Wachs (auf *Fraxinus sinensis* durch *Coccus ceriferus* gebildet) besteht im wesentlichen aus Cerotinsäurecerylester⁴⁾.

Japanwachs aus den Früchten von *Rhus succedana*, ist im wesentlichen Tripalmitin⁴⁾; außerdem enthält es freie Palmitinsäure.

Ceresin, aus Ozokerit, ist ein Paraffin (?).

Bestimmung der Säure- und Esterzahl nach dem D. A. V., etwas modifiziert. 3,0 g Wachs übergießt man in einem Kolben mit 30 ccm 96 % igem Alkohol, setzt einen Rückflußkühler auf und erhitzt auf dem Wasserbade zum lebhaften Sieden etwa 10 Minuten lang behufs Lösung der Cerotinsäure. Man fügt dann 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert heiß möglichst rasch mit der etwa $\frac{1}{2}$ n-alkoholischen Kalilauge auf rot; man braucht höchstens 3 ccm. Sollte das Wachs hierbei erstarren, so muß wieder erwärmt werden. Die verbrauchten und mit dem Faktor multiplizierten ccm Lauge multipliziert man mit 28,05 (?) und dividiert das Produkt durch die Menge des angewandten Wachses, wodurch man die Säurezahl erhält. Das D. A. gibt beim gelben Wachs als Grenzen für die Säurezahl⁵⁾ 18,7 und 24,3, beim weißen 18,7 und 21,4 an.

1) Nach Benedict und Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin 1904, S. 901; s. auch Anmerkung 5 S. 50.

2) Zu formulieren! Melissylalkohol (Myricylalkohol) = $C_{30}H_{61}(OH)$; Cerylalkohol = $C_{26}H_{53}(OH)$; Palmitinsäure = $C_{16}H_{31} \cdot COOH$.

3) Chem. Ztg. 1908, 777.

4) Zu formulieren!

5) Der Säurezahl 20 entsprechen 0,14 g Cerotinsäure und der Esterzahl 73 ent-

Man füllt sodann mehrere aus einem der alkoholischen etwa 1/2 n-Kalilauge bereit, enthält mindestens 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum Sieden stehen und filtert dann mit 1/2 n-Salzsäure auf. Es ist zu bemerken, dass bei deutschem Brauchwasser etwa 20 ccm erforderlich sind und zugleich erhält man 200 ccm der alkoholischen Lösung mit 20 ccm 96%igen Alkohol ebensolang zum Sieden und filtert dann mit 1/2 n-Salzsäure. Die Differenz der in beiden Versuchen verbrauchten etwa 1/2 n-Salzsäure multipliziert man, nach ev. Berücksichtigung der Feuchte der Säure, mit 1000, dividirt das Product durch die angewandte Menge Wachs und erhält die Esterzahl.

Die Grenzen der Esterzahl sollen nach dem D.A.V. beim gelben Wachs zwischen 75.0 und 75.7 und beim weißen zwischen 74.8 und 76.7 liegen.

Nach Ragnar Berg¹⁾, P. Rohrsch und Richter²⁾ u. Anderen genügt 1-stündiges Erhitzen nicht bei allen Wachsorten (z. T. wegen der schwer verflüchtigen Cholesterinester), besonders nicht beim Cassia-Wachs, zur Verseifung. Es muß wenigstens 2 Stunden kochen werden³⁾. Um dies zu vermeiden, fügt R. Berg Xylol⁴⁾ hinzu wegen seines Lösungsvorganges für die Paraffine und zur Erhöhung des Siedepunktes. Man verfährt nach Berg, Rohrsch und Katschauer⁵⁾ folgendermaßen:

2.00 g Wachs werden mit 20 ccm Xylol und 20 ccm absolutem Alkoholischen Rückschuttler, der auch durch ein 1.5-m langes Glasrohr ersetzt werden kann, auf dem Aufstandspunkt über einer kleinen Gasflamme erhitzt und 5-10 Minuten lang im Sieden erhalten. Hierauf versetzt man die heiße Flüssigkeit sofort mit 1/2-alkoholischer Kalilauge, deren Titer man vorher gegen 1/2-Salzsäure eingestellt hat. Es ist vorzuziehen, die Titration möglichst schnell auszuführen, um ein etwaiges Erstarren der Flüssigkeit zu vermeiden. Man setzt deshalb vorschnellig fast die ganze Menge der nachher gemessen zu verbrauchenden Kalilauge auf einmal zu und rührt dann zu Ende. Als Indikator dient eine 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung. Nachdem an die Säurezahl bestimmt worden ist, läßt man 20 ccm 1/2-alkoholischer Kalilauge⁶⁾ zusetzen und erhält eine gewisse 1/2 n-Falkaliverbrauchszahl, in der die Säure äquivalentgewicht über 100 beträgt:

1) Zur Verseifung des Waxes (1) wird mit 96%igen Alkohol verdünnt Lösung genommen, die über Nacht mit dem alkalischen von 1/2 n.

2) Chem. Ztg. 1898, 55; Apoll. Ztg. 1916, 754.

3) Pharm. Zentralbl. 1906, 14.

4) Nach G. Katschauer (Chem. Ztg. 1907, 104, 770) genügt es die Regel 1-stündiges Kochen auf dem Dampfbad mit 1/2-alkoholischer (absoluter Alkohol) Kalilauge.

5) Nach G. Katschauer (Pharm. Ztg.) erfolgt die Verseifung leichter, wenn man nach 10 min kochendes Erhitzen (100-110°) sofort Cassiaölige Wachs weiter kochen läßt.

6) Pharm. Zentralbl. 1916, 14; Pharm. Ztg. 1911, 105.

7) W. 2, 47 angegeben, S. 200-201.

Zahl die Esterzahl entspricht nur mit der Berechnung erhaltene Differenz wie bei den Säurezahlen. Esterzahl des Dimethylammonium? Wirdel von dem bei der Ammoniumlösung verbrauchten KOH abgezogen die Esterzahl in Berechnung?

Es ist aber nötig man führt in die alkoholische Lösung, umsetzt zugleich und erhält an einem sehr guten Rückstehender (1 g Ester, 2 ml von Laug)

4. Wachsorten

1. Bienenwachs besteht hauptsächlich aus¹⁾:

- Etwa 14% Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, in heißem Alkohol löslich
- etwa 50% Palmitinsäuremethylster²⁾, in heißem Alkohol sehr schwer löslich

paraffinartiges Kohlenwasserstoffen.

Ca_{12} ester (esterbindung 20%) werden von Ca_{12} abgeleitet.

Da das Bienenwachs etwa Jod enthält, muß es auch eine ungesättigte Säure enthalten.

Carnaubawachs von den Blättern der brasilianischen Palme *Carnaubia cerifera* besteht aus: Cerotinsäuremethylster³⁾ und etwas Ceraureure und Nonylalkohol; es enthält Lactone.

Ulmwaxwachs (auf *Fraxinus siliqua* durch Copolium *terre* gebildet) besteht im wesentlichen aus Cerotinsäuremethylster⁴⁾.

Japanwachs aus den Früchten von *Rhus verniciflora*, ist im wesentlichen Tripalmitin⁵⁾; außerdem enthält es freie Palmitinsäure.

Carvata, aus Ölbaum, ist ein Paraffin II.

Bestimmung der Säure- und Esterzahl: nach dem D.A.V. etwa 0,5 g Wachs übergibt man in einem Kolben von 25 cm 25% igen Alkohol, setzt einen Rückstehender zu und erhitzt auf dem Wasserbade zum schmelzen. Sieden etwa 10 Minuten lang bei halber Lösung der Cerotinsäure. Man gibt dann 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und filtriert heiß möglichst rasch mit der etwa 10 mal soviel Kohlenauge auf; man braucht höchstens 2 cm 25% ige das Wachs nicht erstarrt, so muß wieder erwärmt werden. Die verbleibende mit dem Filter aufzufangen dem Laug nachfolgend man mit 25% ige und dividiert das Produkt durch die Menge des angewandten Wachs, wodurch man die Säurezahl erhält. Das D.A. gibt beim gelben Wachs als Grenzen für die Säurezahl 185 und 220, beim weißen 150 und 210 an.

¹⁾ Nach Beaudouin und Ullrich: Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1901, S. 107, nach Kowalewsky S. 10.

²⁾ Zeitschrift für Naturgeschichte der Medicin, Bd. 1, S. 107; Zeitschrift für Naturgeschichte der Medicin, Bd. 1, S. 107.

³⁾ Zeitschrift für Naturgeschichte der Medicin, Bd. 1, S. 107; Zeitschrift für Naturgeschichte der Medicin, Bd. 1, S. 107.

⁴⁾ Zeitschrift für Naturgeschichte der Medicin, Bd. 1, S. 107; Zeitschrift für Naturgeschichte der Medicin, Bd. 1, S. 107.

Man fügt sodann weitere 20,0 ccm der alkoholischen¹⁾ etwa $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzu, erhitzt mindestens 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum lebhaftem Sieden und titriert heiß mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure auf Gelbfärbung, wozu bei deutschem Bienenwachs etwa 12 ccm erforderlich sind. Zugleich erhitzt man 20,0 ccm der alkoholischen Lauge mit 30 ccm 96%igem Alkohol ebensolang zum Sieden und titriert dann mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure. Die Differenz der in beiden Versuchen verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure multipliziert man, nach ev. Berücksichtigung des Faktors der Säure, mit 28,05, dividiert das Produkt durch die angewandte Menge Wachs und erhält die Esterzahl.

Die Grenzen der Esterzahl sollen nach dem D. A. V. beim gelben Wachs zwischen 72,9 und 76,7 und beim weißen zwischen 74,8 und 76,7 liegen.

Nach Ragnar Berg²⁾, P. Bohrisch und Richter³⁾ u. Anderen genügt 1-stündiges Erhitzen nicht bei allen Wachsarten (z. T. wegen der schwer verseifbaren Cholesterinester), besonders nicht beim Carnaubawachs, zur Verseifung. Es muß unter Umständen 4 Stunden gekocht werden⁴⁾. Um dies zu vermeiden, fügt R. Berg Xylol⁵⁾ hinzu wegen seines Lösungsvermögens für die Paraffine und zur Erhöhung des Siedepunkts. Man verfährt nach Berg, Bohrisch und Kürschner⁶⁾ folgendermaßen:

»4,0 g Wachs werden mit 20 ccm Xylol und 20 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler, der auch durch ein 1,5 m langes Glasrohr ersetzt werden kann, auf dem Asbestdrahtnetz über einer kleinen Gasflamme erhitzt und 5—10 Minuten lang im Sieden erhalten. Hierauf titriert man die heiße Flüssigkeit sofort mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge, deren Titer man vorher gegen $\frac{1}{2}$ -Salzsäure eingestellt hat. Es ist vorteilhaft, die Titration möglichst schnell auszuführen, um ein etwaiges Erstarren der Flüssigkeit zu vermeiden. Man setzt deshalb zweckmäßig fast die ganze Menge der erfahrungsgemäß zu verbrauchenden Kalilauge auf einmal zu und titriert dann zu Ende. Als Indikator dient eine 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung. Nachdem so die Säurezahl bestimmt worden ist, läßt man 30 ccm $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge⁷⁾ zufließen und erhält eine sprechen 0,88 g Palmitinsäuremelissylester, so daß die Summe eigentümlicherweise über 100 beträgt!

1) Zur Verseifung des Waxes ist eine mit 96%igem Alkohol bereitete Lauge geeigneter, als eine solche mit dem officinellen von 90%.

2) Chem. Ztg. 1909, 885; Apoth. Ztg. 1910, 784.

3) Pharm. Zentrall. 1906, 11.

4) Nach G. Buchner (Chem. Ztg. 1907, 126, 270) genügt in der Regel 1-stündiges Kochen auf dem Drahtnetz mit $\frac{1}{2}$ n-alkoholischer (absoluter Alkohol!) Kalilauge.

5) Nach O. R u m p f (Privatmitteilung) erfolgt die Verseifung leichter, wenn man noch 10 ccm hochsiedendes Benzin (100—120°) zusetzt. Ceresinhaltige Wachse werden schwer verseift.

6) Pharm. Zentrall. 1910, 549, 588; Pharm. Ztg. 1911, 115.

7) Wie S. 47 angegeben, dargestellt.

Stunde im lebhaften Sieden. Nun fügt man 50—75 ccm 96%igen Alkohol hinzu, erhitzt ungefähr fünf Minuten und titriert mit $\frac{1}{2}$ -wässriger Salzsäure zurück, wobei man auch hier Sorge trägt, die Titration so schnell als möglich auszuführen. Hierauf läßt man die Flüssigkeit nochmals fünf Minuten kochen, damit das von den Wandungen des Glaskolbens absorbierte Alkali wieder in Lösung geht. Die rote Färbung kehrt hierbei wieder. Schließlich wird endgültig bis zur Entfärbung titriert.«

Man berechnet noch das Verhältnis zwischen Säure- und Esterzahl (= Verhältniszahl), sowie deren Summe (= Köttstorfer- oder Verseifungszahl).

Die folgende Tabelle¹⁾ enthält diese Zahlen für die verschiedenen Wachsarten und deren hauptsächlichste Verfälschungsmittel (vgl. hierzu weiter unten S. 54):

	Säurezahl a	Esterzahl b	Verhältniszahl b : a	Köttstorferzahl b + a
Gelbes Deutsches Bienenwachs	19—23	73—76	3,6—3,8	92—99
Weißes Bienenwachs	20—24	74,5—76,5 ²⁾	3,8—3,2	94,5—100,5
Carnaubawachs	4—8	75—80	19	79—88
Chinesische und indische Bienenwachs (Gheddawachs) ³⁾	6,3—9,0	85,5—99,5	—	91,8—108,5
Walrat	0	128	—	128
Japanwachs	20	200	10	220
Talg	4	176	44	180
Stearinsäure	195	0	0	195
Colophonium	145—185	0	0	145—185
Ceresin-Paraffin	0	0	0	0

Außer der Säure- und Esterzahl wird vom D. A. V. noch die Bestimmung der Buchnerzahl⁴⁾ vorgeschrieben, durch welche kleinere Zusätze von Stearinsäure und Harzen gefunden werden, die bei der Bestimmung der Säurezahl nicht manifest werden. Man fügt zu 5 g Wachs in einem Kölbchen 85 g 90%igen Alkohol und 15 g Wasser, bestimmt das Gewicht des Ganzen, erhitzt 5 Minuten auf dem Wasserbade, kühlt ab, bringt mit demselben Gemisch von Alkohol und Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht, filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben und titriert 50 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge; es sollen höchstens 2,3 ccm verbraucht werden. Dieser geringe Verbrauch rührt von Cerotinsäure her. Die Buchnerzahl

1) Nach Benedict und Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten.

2) Von Allen einmal zu 71 gefunden.

3) Buchner, Chemik. Ztg. 1905, 79; 1906, 528. Gheddawachs riecht nach Flieder.

4) Chem. Ztg. 1895, 1422.

20g die 10g KHM ist, dass y Wachs durch einen bestimmten Betrag
 Erhöhe, z. B. von 10g KHM auf 15g KHM, vermindert werden, wenn die y Wachs
 10, dass beträgt die Nachschicht?

Von dem Barytverhältnis nachfolgende Bestimmungen sind für			
Barytwachs gelb	15-20%	Carnellwachs	20-25%
weiß	20-25%	Barytwachs	25-30%
Öl- und Zinnwachs		gelb	30-35%
Barytwachs	15-20%	weiß	35-40%
Palmenwachs	15-20%	Steinwachs	30%

Was ist die Barytwachs gewicht werden, wenn die Verhältnisszahl
 höher, aber die Kalkverhältnis zu 10g KHM? Fester wäre die Ver-
 hältnisszahl größer als 10 ist, wenn im letzteren Fall die Kalkverhältnis zu
 10g KHM Wachs die Verhältnisszahl wieder zu 10 ist? Diese 2%
 Barytwachs lassen sich so mehr nicht erhöhen, vgl. hierzu weiter
 unten.

Es ist durch eine zu hohe Säurezahl, durch eine zu niedrige Kalk-
 verhältnis eine hohe Kalkverhältnis, so durch die Größe der spez. Gew.
 (z. B.) die Vermutung entstanden, dass einem Wachs Bestimmung zuge-
 wiesen werden soll: wie würde eine Veränderung der zusammengesetzten Menge
 berechnet? Es ist die Säurezahl zu bestimmen, wenn z. B. die 10g
 enthaltenen Barytwachs y die Säurezahl, dann ist

$$10x + y = 100 -$$

$$10x + y = 100 - 20y$$

hieraus erhält man x = 80 und y = 20. Das Wachs besteht dem-
 nach aus 80% Barytwachs und 20% Steinwachs. Man unter-
 sucht weiter, ob die für dieses Gemenge berechnete Säurezahl mit der
 gefundenen übereinstimmt. Ebenso rechnet man bei Calciumwachs.

Kann man aus Talg, Paraffin und Barytwachs ein Gemenge her-
 stellen, welches die Zahlen des Barytwachs ergibt? Oder ein
 Barytwachs, Paraffin und Paraffin? Und wie würde man erbit-
 ten, das ein solches Gemenge oder ein solches verschittenes Barytwachs
 ergibt? Hierzu bestimmt man z. B. die Säurezahl, z. B. 10g spez.
 Gew., welches die reines Wachs enthält 10g und 10g schmelzt;
 Carzin, Stearinsäure, Carnellwachs, Barytwachs, Calciumwachs er-
 höhen die spez. Gew. Barytwachs vermindert es. Man erhält 10g
 mit 10-15 von 1000 Barytwachs (von 1,2 spez. Gew.) z. B. Barytwachs
 überführt mit dem gleichen Volumen Wasser und überführt mit
 Ammoniak. Die vom Wachs abgewasene Flüssigkeit ist bei reinem
 Wachs gelb, bei Gegenwart von Calciumwachs mehr oder weniger rot-
 braun, z. B. nach nachfolgend.

- 1) 10g reines Wachs, 10g spez. Gew. 1,2
- 2) 10g reines Wachs, 10g spez. Gew. 1,2
- 3) 10g reines Wachs, 10g spez. Gew. 1,2
- 4) 10g reines Wachs, 10g spez. Gew. 1,2
- 5) 10g reines Wachs, 10g spez. Gew. 1,2
- 6) 10g reines Wachs, 10g spez. Gew. 1,2

Die folgenden Zahlen geben die Verhältnisse wieder, die bei den verschiedenen Versuchsreihen beobachtet wurden. Die Zahlen sind in Prozenten ausgedrückt. Die Zahlen sind in Prozenten ausgedrückt. Die Zahlen sind in Prozenten ausgedrückt.

Man beachtet auch die Verhältnisse zwischen den verschiedenen Versuchsreihen. Die Zahlen sind in Prozenten ausgedrückt. Die Zahlen sind in Prozenten ausgedrückt.

Die folgende Tabelle enthält diese Zahlen. Die Zahlen sind in Prozenten ausgedrückt. Die Zahlen sind in Prozenten ausgedrückt.

	Reihe I	Reihe II	Reihe III	Reihe IV
Gesamtes Gewicht	100	100	100	100
Wasser	85-88	85-88	85-88	85-88
Wachs	10-12	10-12	10-12	10-12
Harz	3-5	3-5	3-5	3-5
...

Außer der Stärke und Anzahl sind von D. A. V. auch die ...
 ...
 ...
 ...

1. ...
 2. ...
 3. ...
 4. ...

gibt
 Es s
 4,6
 Bien
 Ost-
 Bi
 Palm
 rich
 hält
 klein
 Frei
 unte
 zahl
 (s.
 setz
 ber
 entl
 hier
 nac
 suc
 gef
 ste
 Jap
 ner
 wa
 Ge
 Ce
 hö
 mi
 lan
 An
 W
 br

gibt die mg KOH an, die 1 g Wachs unter diesen Umständen sättigt. Es seien 2,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge verbraucht worden, also für 5 g Wachs 4,6, dann beträgt die Buchnerzahl $\frac{4,6 \cdot 5,61}{5} = 5,2$.

Die von Buchner gefundenen Buchnerzahlen sind für

Bienenwachs gelb	3,6—3,9 ¹⁾	Carnaubawachs	0,8—0,9
» » weiß	3,7—4,1 ²⁾	Japanwachs	14,9—15,3
Ost- und Südostasiatische		Talg	bis 1,1
Bienenwachse	2—6,2 ³⁾	Colophonium	150
Palmenwachs	1,7—1,8	Stearinsäure	66

Was ist zu Bienenwachs gesetzt worden, wenn die Verhältniszahl richtig, aber die Köttstorferzahl zu klein ist? Ferner wenn die Verhältniszahl größer als 3,9 ist, wenn in letzterem Fall die Säurezahl zu klein ist? Wenn die Verhältniszahl kleiner als 3,2 ist? Unter 8% Fremdkörper lassen sich so meist nicht auffinden; vgl. hierzu weiter unten.

Es sei durch eine zu hohe Säurezahl, durch eine zu niedrige Esterzahl, eine hohe Buchnerzahl, ev. durch die Größe des spez. Gew. (s. u.) die Vermutung entstanden, daß einem Wachs Stearinsäure zugesetzt worden sei; wie würde man annähernd die beigemischte Menge berechnen? Es sei die Säurezahl 80 gefunden worden, x sei das in 1,0 g enthaltene Bienenwachs, y die Stearinsäure, dann ist

$$1) x + y = 1,0$$

$$2) 20x + 195y = 80;$$

hieraus erhält man $x = 0,66$ und $y = 0,34$. Das Wachs bestände demnach rund aus 66% Bienenwachs und 34% Stearinsäure. Man untersucht sodann, ob die für dieses Gemenge berechnete Esterzahl mit der gefundenen übereinstimmt. Ebenso rechnet man bei Colophonium.

Kann man aus Talg, Paraffin und Stearinsäure ein Gemenge herstellen, welches die Zahlen des Bienenwachses zeigt⁴⁾? Oder aus Japanwachs, Fichtenharz und Paraffin⁵⁾? Und wie würde man erkennen, daß ein solches Gemenge oder ein damit verschnittenes Bienenwachs vorliegt? Hierzu bestimmt man 1. die Buchnerzahl. 2. Das spez. Gew., welches bei reinem Wachs zwischen 0,956 und 0,973 schwankt; Ceresin, Stearinsäure, Carnaubawachs, Japanwachs, Colophonium erhöhen das spez. Gew., Rindstalg erniedrigt es. 3. Man erhitzt 5,0 g mit 10—25 ccm roher Salpetersäure (von 1,3 spez. Gew.) 1 Minute lang, übergießt mit dem gleichen Volumen Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Die vom Wachs abgegossene Flüssigkeit ist bei reinem Wachs gelb, bei Gegenwart von Colophonium mehr oder weniger rotbraun; 1% noch nachweisbar.

1) Nach Berg (Chem. Ztg. 1907, 538) 2—9,2.

2) Ulzer fand einmal 5,0.

3) Nach Berg l. c.

4) 10,0 g Stearinsäure, 42,7 g Talg, 47,3 g Paraffin.

5) 37,0 g Japanwachs, 13,0 g Fichtenharz, 50,0 g Paraffin.

Bohrisch und Richter sowie C. Jacobsen¹⁾ fanden das Bienenwachs des Handels häufig verfälscht und zwar mit Paraffin und Ceresin (bis zu 85%), Stearinsäure (bis zu 15%), Talg (bis 15%). Dies rührt zum Teil daher, daß die Kunstwaben nicht stets aus reinem Wachs hergestellt sind.

Nach R. Berg²⁾ ist reines, genuines, deutsches Bienenwachs in Posten kaum mehr zu haben, da erstens der Gebrauch von Wachs in Deutschland so groß ist, daß die einheimische Produktion entfernt nicht ausreicht, und weil zweitens die Kunstwaben aus billigen, ausländischen Wachsen hergestellt werden. Die oben aufgestellten Zahlen gelten für deutsches Wachs und können daher nach Berg jetzt nicht mehr maßgebend sein. Er unterscheidet zwei große Klassen von Wachsen: 1. die ost- und südostasiatischen, 2. alle Wachse anderer Herkunft. Die ersteren zeigen Säurezahlen von 6,3 bis 9,0 und Esterzahlen von 85,5 bis 99,5, die zweiten Säurezahlen von 17,5 bis 23,65 und Esterzahlen von 69,6 bis 84,9. Die Verseifungszahlen sind bei beiden Gruppen ziemlich dieselben. Beide Klassen von Wachsen werden miteinander verschnitten und man findet daher im Handel Wachsfabrikate, deren Säure- und Esterzahl zwischen allen obigen Grenzen schwanken kann, die aber nicht gefälscht sind, sondern aus Bienenwachs bestehen. Wenn die Verseifungszahl normal ist, darf man daher aus einer niedrigen Säurezahl noch nicht den Schluß auf eine Verfälschung ziehen. Man bestimmt in diesem Fall die Buchnerzahl. Sie liegt innerhalb 2 bis 6,2 für die südostasiatischen und innerhalb 2 bis 9,2 für die anderen Wachse.

Es sei noch bemerkt, daß nach Berg die Stearinsäureprobe des D. A. IV. (Alkohol soll beim Kochen aus dem Wachs keine Säure aufnehmen, die beim Erkalten darin gelöst bleibt), bei jedem gebleichten Wachs positiv ausfällt.

Aus was besteht Walrat?

B. Fette und Oele.

Aus was bestehen die Fette und Oele? Die meisten enthalten im frischen Zustand keine freien Fettsäuren (eine Ausnahme bildet das Palmöl), bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Licht und an der Luft erleiden sie jedoch eine teilweise Zersetzung, es treten freie Fettsäuren, Aldehyde auf, die Fette werden ranzig. Indessen geht der Grad der Ranzidität dem Gehalt an freier Fettsäure nicht parallel.

Man berechne die Verseifungszahl von Tristearin, Tripalmitin, Trilaurin, ferner von Triolein, Trilinolein. Auf die Gegenwart von welchen Säuren läßt eine hohe, eine niedrige Verseifungszahl des Fettes schließen? Die Verseifungszahlen vieler Fette und Oele liegen einander ziemlich nahe, trotzdem geben sie in einigen Fällen Anhaltspunkte zur Beurteilung, besonders zeigen sie einen Paraffingehalt an.

Zur Bestimmung der Säurezahl verfährt man folgendermaßen: 5—10 g werden in 30—40 ccm einer neutralen Mischung gleicher Vol. Aether (oder Chloroform) und Alkohol gelöst, 20 Tropfen Phenolphthalein hinzugefügt und mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge auf rot titriert. Da das Alkali das Fett verseift, bleibt die rote Farbe nicht lang bestehen. Man drückt den Säuregehalt eines Fettes, besonders von Oelen, auch in Säuregra-

1) Apoth. Ztg. 1910, 113.

2) Chem. Ztg. 1907, 537.

Die Wa 100 g Fett oder Öl zur Sättigung des harten Fett-
 säuren verflüchtigen sich in Kalklauge stellen Sättigungsgrad vor.

Die Verflüchtigungszahl (Kalklaugezahl) bestimmt man, indem
 man 1-2 g Fett oder Öl in einem Köbchen aus feinem Glas von
 150 ccm Inhalt mit 150 ccm einer alkoholischen, standardisierten Kalk-
 lauge im Rückflüchtler oder mit einem Steigrohr auf dem Wasserbad
 15° aus schwacher Siedhitze erhitzt, wenn Menge des Kalklauge abweicht.
 Die Verseifung ist beendet, wenn die Flüssigkeit völlig klar und homogen
 ist (keine Fetttropfen mehr). Man legt sodann einige Tropfen Phos-
 wolphorsäure hinzu und titriert noch heiß mit $\frac{1}{10}$ -Natriumacetat. Die
 Flüssigkeit wird hierbei gelb, der Ueberschuß ist sehr scharf. Zur Be-
 stimmung des Titers der alkoholischen Lauge erhitzt man 150 ccm vom
 Inhalt 15° in einem Köbchen mit Steigrohr und titriert sodann mit $\frac{1}{10}$ -
 Salzsäure. Man rechnet wie bei der Kalorzahl des Wachsens S. 21.

Verflüchtigungszahlen:

Bachwollsaamenöl	191-198	Schweinsfett	197-199
Aurhschell	189-197	Gänsefett	182-193
Leinöl	189-194	Hammelfett	194-195
Mandelöl	191-196	Rindstalg	198-200
Mohnöl	191-198	Butterfett	190-191
Olivenöl	189-196	Coconsfett	193-194
Richthöl	194-195	Palmenfett	196-201
Kübel	191-193	Margarin	193-200
Sesamöl	188-192	Lehrtran	191-211
Cacodutter	192-194		

Das D. A. C. will beim Schweinschmalz und Talg den
 Sättigungsgrad bestimmen; er soll beim anderen nicht über 2 hinaus-
 gehen, beim letzteren nicht über 3. Wieviel von $\frac{1}{10}$ -Kalklauge dürfen hier-
 nach 100 g Schweinsfett höchstens verbrauchen? Bei Cacodutter,
 Lebrtran und Olivenöl will das D. A. den Sättigungsgrad mit alkoholischer
 $\frac{1}{10}$ -Kalklauge feststellen; die Bestimmung wird aber genauer,
 wenn man $\frac{1}{10}$ -Kalklauge verwendet, da man von der $\frac{1}{10}$ -Lauge häufig
 unter 1 ccm braucht. Dass kommt der S. 43 angegebene Momenz, daß
 Phosphorsäure in der Lösung von Arsenat-Alkohol das rote Alkalische
 rot bei Ueberschuß von Alkali bitter; durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ -Kalklauge
 kommt aber Wasser hinzu und der Ueberschuß wird wichtiger.

Frische Traxe sind scharf, allmählich werden sie aber weicher, die
 Sättigungszahl beträgt 22-3, sie schmelzen bei 24. Gutes Olivenöl soll
 nicht mehr als 0,4-0,6 Steigrohre zeigen, es gibt solche mit 0 Steigrohren.

Verflüchtigungszahlen gibt das D. A. an bei Erdnöl (181 bis
 186), Lebrtran (182-193), Leinöl (187-191) und beim Sesamöl
 (188-192). Der Lehrtran soll keine höhere Verflüchtigungszahl haben,
 weil Tripalmitin aus ihm durch Ausfrieren heraus möglichst beseitigt
 sein soll.

2) Nach Hayward-Bailey: 2 ccm Reagential mit Öl 100°. Die Feile soll
 100 ccm sein.

... (faded text) ...

Man V. B. 12 g ... (faded text) ...

Es ist zu bemerken, daß nach B. 12 die ... (faded text) ...

Was was besteht W. 12 g

B. Fette und Oele

Was was bestehen die Fette und Oele? Die meisten ... (faded text) ...

Man beachte die Veräufungszeit von ... (faded text) ...

Zur Bestimmung der Säurezahl ... (faded text) ...

1) ... 2) ...

d e n
säure
man
150
laug
15' 2
Die
ist (0
nolp
Flüss
mittl
falls
Salzs

S ä u
beim
nach
L e b
holis
wenr
unter
Phen
erst
komm

Säur
nicht

196,6
(188-
weil
sein

Wach

den aus: Die von 100 g Fett oder Oel zur Sättigung der freien Fettsäuren verbrauchten ccm n-Kalilauge stellen Säuregrade vor.

Die Verseifungszahl (Köttstorferzahl) bestimmt man, indem man 1—2 g Fett oder Oel in einem Kölbchen aus Jenenser Glas von 150 ccm Inhalt mit 25,0 ccm einer alkoholischen annähernd $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge am Rückfluskkühler oder mit einem Steigrohr auf dem Wasserbad 15' zum schwachen Sieden erhitzt; man bewegt das Kölbchen zuweilen. Die Verseifung ist beendet, wenn die Flüssigkeit völlig klar und homogen ist (keine Fetttropfen mehr!). Man fügt sodann einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert noch heiß mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Die Flüssigkeit wird hierbei gelb, der Uebergang ist sehr scharf. Zur Ermittlung des Titors der alkoholischen Lauge erhitzt man 25,0 ccm ebenfalls 15' in einem Kölbchen mit Steigrohr und titriert sodann mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure. Man rechnet wie bei der Esterzahl des Waxes S. 51.

Verseifungszahlen¹⁾.

Baumwollsamöl	191—198	Schweinefett	195—197
Arachisöl	189—197	Gänsefett	184—198
Leinöl	189—195	Hammelstalg	194—195
Mandelöl	188—196	Rindstalg	198—200
Mohnöl	190—198	Butterfett	220—240
Olivenöl	185—196	Cocosfett	246—264
Ricinusöl	176—183	Palmfett	196—203
Rüböl	171—179	Margarine	195—200
Sesamöl	188—199	Lebertran	171—213
Cacaobutter	190—204		

Das D. A. V. läßt beim Schweineschmalz und Talg den Säuregrad bestimmen; er soll beim ersteren nicht über 2 betragen, beim letzteren nicht über 5. Wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge dürfen hiernach 10,0 g Schweinefett höchstens verbrauchen? Bei Cacaobutter, Lebertran und Olivenöl läßt das D. A. den Säuregehalt mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge feststellen; die Bestimmung wird aber genauer, wenn man $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge anwendet, da man von der $\frac{1}{2}$ n-Lauge häufig unter 1 ccm braucht. Dazu kommt das S. 48 angegebene Moment, daß Phenolphthalein in der Lösung von Aether-Alkohol das rote Alkalisalz erst bei Ueberschuß von Alkali bildet; durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge kommt aber Wasser hinzu und der Umschlag wird richtiger.

Frische Trane sind säurefrei, allmählich werden sie aber sauer, die Säurezahl beträgt 0,5—3, in schlechten bis 28. Gutes Olivenöl soll nicht mehr als 0,4—0,8 Säuregrade zeigen, es gibt solche mit 6 Säuregraden.

Verseifungszahlen gibt das D. A. an bei Erdnußöl (188 bis 196,6), Lebertran (184—196,6), Leinöl (187—195) und beim Sesamöl (188—193). Der Lebertran soll keine höhere Verseifungszahl haben, weil Tripalmitin aus ihm durch Ausfrierenlassen möglichst beseitigt sein soll.

¹⁾ Nach Bujard-Baier; s. auch Benedict und Ulzer, Die Fette und Wacharten.

Beim Wollfett läßt das D. A. V. die Abwesenheit von Alkali und Säure nachweisen, die letztere mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (2 g in 10 g Aether gelöst), desgleichen beim gelben und weißen Vaseline (5 g¹⁾ mit 20¹⁾ g heißem Wasser geschüttelt). Festes und flüssiges Paraffin sollen säurefrei sein (1 Teil Paraffin wird mit ebensoviel Alkohol gekocht, empfindliches Lackmuspapier).

Das Butterfett unterscheidet sich von den meisten tierischen und pflanzlichen Fetten durch seinen Gehalt an Glyceriden niederer Fettsäuren (von C₄ an aufwärts). Daher rührt seine hohe Verseifungszahl (220—240). Die niederen Fettsäuren sind mit Wasserdämpfen flüchtig, man bestimmt deren Menge, indem man verseift, sodann mit Schwefelsäure ansäuert und mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat titriert man die wasserlöslichen Fettsäuren mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge. Die Reichert-Meißl'sche ²⁾ Zahl gibt die ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge an, die die unter bestimmten Destillationsbedingungen flüchtigen und wasserlöslichen Fettsäuren von 5 g Butter sättigen; sie beträgt bei Butter rund 28, bei Talg, Schweinefett 0,6, bei Cocosfett 6—7,5.

Die Polenske-Zahl ²⁾ gibt die ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge an, welche die flüchtigen, in Wasser unlöslichen Säuren von 5 g Butterfett verbrauchen; diese Zahl beträgt für Butterfett 2—3,5, für Kokosfett 17—18.

C. Aetherische Oele ³⁾.

Die stark riechenden ätherischen Oele bestehen entweder aus Alkoholen, Estern von diesen mit Fettsäuren oder aromatischen Säuren, Phenolen, Aethern, Aldehyden und Ketonen ⁴⁾ — dies sind die Träger ihres Geruches — oder es sind Gemenge dieser sauerstoffhaltigen Stoffe mit Terpenen, d. h. Kohlenwasserstoffen, welche sich vom Isopren ⁵⁾, C₅H₈ (= Methyldivinyl,

$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{matrix} - \text{CH} = \text{CH}_2$) ableiten; diese letzteren kommen für den Geruch nicht in Betracht.

In ein und demselben ätherischen Oele kommen häufig mehrere Alkohole etc. vor. Manche ätherischen Oele bestehen lediglich aus Terpenen, so Terpentinöl aus Pinen, C₁₀H₁₆. Zusatz von Terpenen oder Entnahme eines Teils der riechenden Stoffe ist Verfälschung eines ätherischen Oeles.

1) Das D. A. schreibt »Teile«, es muß natürlich g heißen.

2) S. die Einzelheiten in der nahrungsmittelchemischen Literatur, z. B. J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 3. Band, Roettger, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie, dann Bujard-Baier, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker.

3) Ueber ätherische Oele s. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele, 2. Aufl. 1910.

4) Die Oele der Alliumarten sind Sulfide. Auch stickstoffhaltige Körper kommen vor, z. B. Anthranilsäuremethylester, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{COOCH}_3(1) \\ \text{NH}_2(2) \end{matrix}$ im Neroliöl; Indol im Jasminblütenöl. — Was sind Senföle?

5) Hemiterpene C₇H₈; Terpene, C₁₀H₁₆, die wichtigsten; Sesquiterpene, C₁₅H₂₄; Diterpene C₂₀H₃₂. — Aus dem Isopren läßt sich Kautschuk, ein Polymeres des Dimethylcyklooktadiens (Formel!) darstellen (Chem. Ztg. 1910, 315).

Bestand als aromatisches Öl ohne Zersetzung, so kann man davon Menge durch Fällung der mit Kalilauge versetzten, welche man vor Neutralisation von Essigsäure befreit — Literatur: in Langsdorf, S. 11.

Das die Menge eines Alkalis als unbestimmt, verändert sein könnte — muss stellt man den Essigsäure dar — und ermittelt in diesem der Gehalt an Säure (Stoffe) im Natriumacetat, Saponat im Beispiel S. 11.

Zur Fällung des Galesens eines aromatischen Oeles ist diese Phenol bezieht man mit Kalilauge und verdichtet, mit der Zeit stellt man (Thymol im Thymolöl mit 2 Theile Kalilauge, Saponat im Nelkenöl) mit gleichen Kalilauge, S. D. A.)

Die Bestimmung eines Aldehyds ist (dies war diese in der vorigen Tabelle Natriumacetatbezeichnung (C) über *) (Zinnacetat im Beispiel S. D. A.)

Das D. A. V. hat die zur Verseifung der im Lavendelöl vorkommenden Ester müssen ein 1/2 n-Kalilauge neutralen und durch den Gehalt der Sauretheile an Saponat ermittelt.

Das französische Lavendelöl besteht aus: 30–45% p-Menthylacetat¹⁾ und wenig Linalacetat anderer Fettäuren, 30–45% Linalool, ferner Geraniol, Nerol (zumeist mit Geraniol), Thymol, Spuren Pinen und Cineol.

Das englische enthält 2–10% Linalylacetat, wenig Linalool, Laurin, Cineol.

Satzöl besteht aus Linalool, Nerol, Cineol, Geraniol, Terpinen (Camphor, Pinen) und enthält sehr wenig Linalylacetat.

Chemische Formel — absolut — ist:



Formel der Acetat-Verbindung des Acetates 106.4. Was ist Geraniol? 1 g Öl wird mit 100 ccm einer alkoholischen annähernd 1/2 n-Kalilauge 1/2 Stunde im Rückflussapparat im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird mit 10 ccm Salzsäure angesäuert (Phenolphthalein), es sollen dann mindestens 7 ccm verbraucht werden.

Durch einen kleinen Versuch stellt man die Anzahl ccm 1/2 n-Salzsäure, die 100 ccm der Lauge verbrauchen. Die Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm 1/2 n-Salzsäure multipliciert man, zuerst nach Berücksichtigung eines Faktors des Oeles, mit $\text{O}_2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ (2) und erhält den Prozentgehalt des Oeles an Linalylacetat (molekulare

C₁₇H₂₈O₂) (nach Pinner, ZBL 1911, 104) durch Division der Resultate durch 20.

1) Das französische Öl, von dem ich die hier gegebenen Bestimmungen habe, war auch reichlich mit dem ungeruchvolleren Geraniolacetat (Stoffe) versehen.
2) Nach Kricheldorf'schem auf H. v. S. 100, 101.
3) Dieses ist auch die Formel des Geraniols, die Kricheldorf'sche jedoch nicht in dieser Weise enthält.

Dem Wolffertz Salt-alkali A. V. die Alkalien von Alkali von
dieser Natur, die durch die Wasser-Kalium (2 g. in 10 g. Aether
gelöst) dargestellt sein sollten und welche Vorkommen, 1) die
10 g. in 10 g. Aether Wasser gelöst. Ferner sind die einzigen
Paraffin-salze, welche sich in 10 Teil Wasser löst und eine
Alkaligehalte, empfindliche Lackpapier.

Die Salze, die sich bilden, sind von der Natur, welche mit gelber
Farbe, die durch die Wasser-Kalium (2 g. in 10 g. Aether
gelöst) dargestellt sein sollten und welche Vorkommen, 1) die
10 g. in 10 g. Aether Wasser gelöst. Ferner sind die einzigen
Paraffin-salze, welche sich in 10 Teil Wasser löst und eine
Alkaligehalte, empfindliche Lackpapier.

Die Salze, die sich bilden, sind von der Natur, welche mit gelber
Farbe, die durch die Wasser-Kalium (2 g. in 10 g. Aether
gelöst) dargestellt sein sollten und welche Vorkommen, 1) die
10 g. in 10 g. Aether Wasser gelöst. Ferner sind die einzigen
Paraffin-salze, welche sich in 10 Teil Wasser löst und eine
Alkaligehalte, empfindliche Lackpapier.

C. Aetherische Oele*

Die stark herbstliche Aetherische Oel besteht aus dem
Nadel, Ferner von diesen mit Fenestren oder aromatischen Nadel,
Pflanzöl, Aether, Alkoholen und Kalium* — dies sind die Typen
von Terpene — oder es sind Terpene dieser aromatischen Oele
wie Terpene, d. h. Kohlenwasserstoffen, welche sich von Terpene,
Oele (Methylol).

1) Das C₁₀H₁₆ — C₁₀H₁₆ — C₁₀H₁₆ alkalisch, dies letztere kommt in dem Geruch
dies in Betracht.

In die mit demselben aromatischen Oel kommen Nadel, mehrere Alko-
hole etc. vor. Methylol aromatischen Oel besteht lediglich aus Terpene,
wie Terpene, aus diesen, C₁₀H₁₆. Anzahl von Terpene oder Terpene
eines Teils des aromatischen Oel ist Verflüchtigung einer Mischung (10 g.)

*) Das C₁₀H₁₆ alkalisch (Terpene), es wird nachfolgend g. beschrieben.

*) Die Terpene in der aromatischen Oele, die durch die Wasser-Kalium (2 g. in 10 g. Aether
gelöst) dargestellt sein sollten und welche Vorkommen, 1) die 10 g. in 10 g. Aether Wasser
gelöst. Ferner sind die einzigen Paraffin-salze, welche sich in 10 Teil Wasser löst und eine
Alkaligehalte, empfindliche Lackpapier.

*) Die Terpene in der aromatischen Oele, die durch die Wasser-Kalium (2 g. in 10 g. Aether
gelöst) dargestellt sein sollten und welche Vorkommen, 1) die 10 g. in 10 g. Aether Wasser
gelöst. Ferner sind die einzigen Paraffin-salze, welche sich in 10 Teil Wasser löst und eine
Alkaligehalte, empfindliche Lackpapier.

*) Die Terpene in der aromatischen Oele, die durch die Wasser-Kalium (2 g. in 10 g. Aether
gelöst) dargestellt sein sollten und welche Vorkommen, 1) die 10 g. in 10 g. Aether Wasser
gelöst. Ferner sind die einzigen Paraffin-salze, welche sich in 10 Teil Wasser löst und eine
Alkaligehalte, empfindliche Lackpapier.

*) Die Terpene in der aromatischen Oele, die durch die Wasser-Kalium (2 g. in 10 g. Aether
gelöst) dargestellt sein sollten und welche Vorkommen, 1) die 10 g. in 10 g. Aether Wasser
gelöst. Ferner sind die einzigen Paraffin-salze, welche sich in 10 Teil Wasser löst und eine
Alkaligehalte, empfindliche Lackpapier.

Enthält ein ätherisches Oel einen Ester, so kann man dessen Menge durch Ermittlung der ccm Kalilauge bestimmen, welche man zur Neutralisation von dessen Säure braucht — Linalylacetat im Lavendelöl (s. u.).

Um die Menge eines Alkohols zu bestimmen, verestert man diesen — meist stellt man den Essigester dar — und ermittelt in diesem den Gehalt an Säure (Menthol im Pfeffermünzöl, Santalol im Sandelöl, s. u.).

Zur Feststellung des Gehaltes eines ätherischen Oeles an einem Phenol behandelt man mit Kalilauge und beobachtet, wie viel sich darin nicht löst (Thymol im Thymianöl mit 5^o/oiger Kalilauge, Eugenol in Nelkenöl¹⁾ mit 3^o/oiger Kalilauge, s. D. A.).

Zur Bestimmung eines Aldehydes führt man diesen in die wasserlösliche Natriumbisulfidverbindung (?) über²⁾ (Zimmtaldehyd im Zimmtöl, s. D. A.).

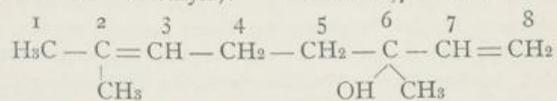
Das D. A. V. läßt die zur Verseifung der im Lavendelöl vorhandenen Ester nötigen ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge feststellen und ferner den Gehalt des Sandelöls an Santalol ermitteln.

Das französische Lavendelöl besteht aus³⁾: 30—45^o/o l-Linalylacetat⁴⁾ und wenig Linaloolester anderer Fettsäuren, 30—45^o/o Linalool, ferner Geraniol, Nerol (isomer mit Geraniol), Thymol, Spuren Pinen und Cineol.

Das englische enthält 5—10^o/o Linalylacetat, ferner Linalool, Limonen, Cineol.

Spicköl besteht aus Linalool, Borneol, Cineol, Geraniol, Terpenen (Camphen, Pinen) und enthält sehr wenig Linalylacetat.

Linalool ist Dimethyl_{2,6} — oktadien_{2,7} — ol 6:



Formel des Acetats? Molgew. des Acetates 196,2. Was ist Geraniol?

1 g Oel wird mit 10,0 ccm einer alkoholischen annähernd $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitriert (Phenolphthalein), es sollen dazu höchstens 7 ccm verbraucht werden.

Durch einen blinden Versuch erfährt man die Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure, die 10,0 ccm der Lauge brauchen. Die Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure multipliziert man, event. nach Berücksichtigung eines Faktors der Säure, mit $\frac{1}{20}$ C₁₀H₁₇OCO.CH₃(?) und erhält den Prozentgehalt des Oeles an Linalylacetat (mindestens

1) Thomas (Arch. Pharm. **241**, 592. 1903) bestimmt das Eugenol als Benzoylverbindung (?).

2) Aus dem spez. Gew., dem Siedepunkt, dem optischen Drehungsvermögen kann man auch Schlüsse auf die normale Zusammensetzung eines ätherischen Oeles ziehen.

3) Nach Gildemeister und Hoffmann, »D. äth. Oele«.

4) Dieses ist auch der Träger des Geruchs des Bergamottöls und darin zu etwa 40^o/o enthalten.

29,3^{0/0}). Die Bestimmung würde genauer durch Verwendung einer alkoholischen $\frac{1}{5}$ n-Lauge und entsprechender Säure (für 1 g Oel 25,0 ccm dieser Lauge).

In Oelen, die Aldehyde enthalten, kann man den Estergehalt nicht auf diese Weise bestimmen, da die Lauge auch auf den Aldehyd einwirkt.

Das Sandelöl besteht aus rund 90^{0/0} des Sesquiterpenalkohols Santalol, $C_{15}H_{23}(OH)$, ferner sind darin nachgewiesen worden¹⁾: Isovaleraldehyd, Santen, C_9H_{14} , Santenon, $C_9H_{14}O$, Santenol, $C_9H_{15}(OH)$, Nortricyklocksantalal, $C_{11}H_{16}O$, Santalen, $C_{15}H_{24}$ und Santalon, $C_{15}H_{22}O$.

Zur Bestimmung des Gehalts an Santalol (und der anderen Alkohole) muß dieses zunächst in den Essigester verwandelt werden. Man erhitzt 5 g mit 5 g Essigsäureanhydrid (?) und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in einem Kölbchen 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten fügt man 20 g Wasser hinzu und erwärmt unter kräftigem Schütteln eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Hierbei geht das Essigsäureanhydrid in Essigsäure über. Man wäscht das Oel (im wesentlichen Santalylacetat, s. oben) in einem Scheidetrichter solange mit Wasser, bis dieses Lackmuspapier nicht mehr rötet, trocknet es mit entwässertem Natriumsulfat und filtriert schließlich.

1,5 g des Oeles versetzt man mit 3 ccm Alkohol und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und fügt tropfenweise $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge bis zu bleibender Rötung hinzu (Neutralisation etwa noch vorhandener Essigsäure). Darauf setzt man 20,0 ccm alkoholische etwa $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzu, erhitzt eine halbe Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und titriert nach dem Erkalten mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück (Phenolphthalein). Durch einen blinden Versuch erfährt man wiederum die Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure, die 20,0 ccm der Lauge verbrauchen. Die Differenz von der Bestimmung und dem blinden Versuch soll, ev. nach Berücksichtigung eines Faktors, nicht weniger als 10,5 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure betragen. Dieselbe Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge ist demnach bei der Verseifung des Esters gesättigt worden.

Bei der Bildung des Essigesters ist das Gewicht des angewandten Sandelöls vermehrt worden, insofern für das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe der Acetylrest CH_3CO eingetreten ist:



1 Mol Santalol nimmt hierbei um CH_3CO weniger $1H = 43 - 1 = 42$ g zu.

Der bei der Verseifung angewandten Menge Oel, 1,5 g, entspricht daher eine Menge des ursprünglichen Sandelöls, die für jedes eingetretene g-Acetyl um 42 g kleiner ist. Im obigen Falle seien 10,5 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge zur Verseifung von 1,5 g Ester verbraucht worden; diese multipliziert man mit $\frac{1}{2000} (CH_3CO - 1H) = 0,021$, und erhält 0,2205 g ($CH_3CO - 1H$). $1,5 - 0,2205 = 1,2795$ g ist daher die Menge des angewandten Sandelöls.

1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge entspricht andererseits $\frac{1}{2000} C_{15}H_{23}(OH) = 0,1101$ g Santalol; folglich ist der $\%$ -Gehalt an Santalol $= \frac{10,5 \cdot 0,1101 \cdot 100}{1,2795} = 90,3\%$.

Wenn a die Menge angewandten Esters in g und v die verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge sind, ist der Prozentgehalt p des Sandelöls an Santalol

$$P = \frac{v \cdot 0,1101 \cdot 100}{a - (v \cdot 0,021)}$$

1) Bericht von Schimmel u. Co. vom Oktober 1910, S. 98.

26. 27. Die Densität wird größer durch Vermischung mit gleichmolekularem Wasser und steigender Säure (für 1 g 0.99 von dieser Lösung).

In Bezug die Analyse erhalten wir aus der Elementaranalyse auf diese Weise berechnet, die die Lösung auch auf die Bildung beziehen.

Die Analyse enthält die Hauptbestandteile des Sauerstoffes, Sauerstoff, Calcium, Eisen und darin nachgewiesenen Wirkstoffe: Iodkalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium, Sauerstoff, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Calcium und Sauerstoff.

Die Berechnung des Kaliums (als Kalium) und des anderen Alkaliums sind diese sind in der Tabelle angegeben. Das Kalium (P. 187) 1 g Natrium (Schmelze) 1) und 2 g wasserlöslichen Natriumacetat in einem Kolben 1 Stunde lang im Wasserbad. Nach dem Erhitzen fügen wir 2 g Wasser hinzu und verdampfen die Flüssigkeit bis zur Trockne. Der Rest wird durch Wasser gelöst und die Flüssigkeit in die Lösung überführt. Man wägt die Lösung in einem Kolben ab. Man wägt die Lösung in einem Kolben ab, nachdem sie mit schwachem Natriumacetat und Wasser verdünnt.

1) 2 g des Kaliums werden mit 3 g eines Alkalies und einigen Tropfen Essigsäurelösung bei 100° im Wasserbad 1/2 h kochen. Die so erhaltene Lösung wird durch Wasser gelöst und die Flüssigkeit in die Lösung überführt. Man wägt die Lösung in einem Kolben ab, nachdem sie mit schwachem Natriumacetat und Wasser verdünnt.

Zur Bildung der Lösung ist das Kalium in der Lösung des wasserlöslichen Natriumacetats zu wagen, nachdem die Wasserlösung der Hydroxygruppe des Kaliums (KOH) gegeben ist.

ANALYSE DER VERBINDUNG

1) 100 mg Substanz wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit 1 g Natriumacetat versetzt. Die so erhaltene Lösung wird durch Wasser gelöst und die Flüssigkeit in die Lösung überführt. Man wägt die Lösung in einem Kolben ab, nachdem sie mit schwachem Natriumacetat und Wasser verdünnt.

1) 100 mg 1/2 h kochen (sauerstoff) und man erhält $C_{12}H_{12}O_{12}$ = 12.000 g Substanz. Die so erhaltene Lösung wird durch Wasser gelöst und die Flüssigkeit in die Lösung überführt. Man wägt die Lösung in einem Kolben ab, nachdem sie mit schwachem Natriumacetat und Wasser verdünnt.

Man wägt die Lösung in einem Kolben ab, nachdem sie mit schwachem Natriumacetat und Wasser verdünnt. Die so erhaltene Lösung wird durch Wasser gelöst und die Flüssigkeit in die Lösung überführt. Man wägt die Lösung in einem Kolben ab, nachdem sie mit schwachem Natriumacetat und Wasser verdünnt.

2) 100 mg Substanz wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit 1 g Natriumacetat versetzt. Die so erhaltene Lösung wird durch Wasser gelöst und die Flüssigkeit in die Lösung überführt. Man wägt die Lösung in einem Kolben ab, nachdem sie mit schwachem Natriumacetat und Wasser verdünnt.

D. Harze.

Die Harze bestehen aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen, der Sauerstoffgehalt ist verhältnismäßig klein. Diese Verbindungen sind nach Tschirch¹⁾:

1. Resinolsäuren, Harzsäuren, auch deren Anhydride. Schwache Säuren, meist frei in den Harzen, hochmolekular, z. B. Pimarsäure im Fichtenharz, Copaivasäure im Harz des Copaivabalsams, Abietinsäure und deren Anhydrid im Colophonium. Die ausschließlich aus solchen Säuren bestehenden Harze lösen sich in Alkalien (Harzseifen), z. B. Colophonium.

2. Harzester; die Säuren dieser Ester sind: Benzoesäure, Salicylsäure, Zimmtsäure, Oxyzimmtsäure, Umbellsäure etc., im Bernstein die Bernsteinsäure. Die Alkohole dieser Ester nennt man Resinole und Resinotannole (die letzteren werden von Eisenchlorid gefärbt); sie enthalten alle nur eine Hydroxylgruppe, z. B. Storesinol, $C_{12}H_{10}(OH)$ im Styrax; Benzoresinol, $C_{16}H_{25}O(OH)$, in der Benzoë; Toluoresinotannol, $C_{17}H_{17}O_4(OH)$, im Tolubalsam. Die Resinotannole liefern mit Salpetersäure leicht Pikrinsäure (?), es sind also Benzolderivate. Der Menge nach überwiegen in den Harzestern die Alkohole, im Gegensatz zu? Die Resinole und Resinotannole kommen auch frei in den Harzen vor.

3. Resene, indifferente Stoffe, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und wenig Sauerstoff bestehend. Ihre chemische Natur ist noch unbekannt. Sie sind unlöslich in Alkalien und gegen Reagentien sehr widerstandsfähig, z. B. Dammarresen im Dammar, Fluavil und Alban im Guttapercha. Im allgemeinen liefern die Harze bei der Oxydation mit Salpetersäure Derivate des Benzols (Terephtalsäure (?), Pikrinsäure), aber auch Oxalsäure. Durch Schmelzen mit Kali entstehen Phenole und Phenolsäuren (Resorcin (?), Brenzcatechin (?), Protocatechusäure (?), p-Oxybenzoesäure (?). Beim Erhitzen mit Zinkstaub erhält man: Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen (?).

Bei der Bestimmung von Säure- und Verseifungszahlen bei Harzen muß man genau das angegebene Verfahren einhalten, da man nur so vergleichbare Zahlen erhält.

Das D. A. V. läßt die Säurezahl des Colophoniums²⁾ bestimmen: 1 g, fein zerrieben, wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 25,0 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge übergossen; nach erfolgter Lösung (2 und mehr Stunden) wird mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitriert, Indikator Phenolphthalein. Das D. A. gibt als Grenzen 151,5 und 179,6 an, K. Dieterich 145—185.

1) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906. — K. Dieterich, Analyse der Harze, Berlin.

2) Ueber die Säuren des Colophoniums, die Abietinsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$ oder $C_{10}H_{28}O_2$, im amerikanischen, die Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, im französischen siehe Tschirch, l. c.; Dieterich, l. c.; ferner Klason und Köhler, J. prakt. Chem. [2] 73, 337, 1906. Einige Abietinsäuren zeigen auch Esterzahlen.

Außer Säure- und Verseifungszahl werden zur Charakterisierung und Prüfung eines Harzes event. noch bestimmt: Spez. Gew., Löslichkeit in Alkohol oder in anderen Flüssigkeiten, Wassergehalt, Aschengehalt, Acetylzahl, Methylzahl. Qualitativen Reaktionen (meist Farbreaktionen) mißt man weniger Bedeutung zu (z. B. wird Colophonium in Eisessig durch Schwefelsäure rot). S. die Einzelheiten in K. Dieterich, Analyse der Harze.

E. Balsame.

Die Balsame sind im wesentlichen Lösungen von Harzen in Terpenen oder Estern aromatischer Säuren. Einige enthalten außerdem freie Benzoesäure und Zimmtsäure und aromatische Stoffe (Vanillin).

1. Copaivabalsam.

Besteht aus 40—60% Terpen (im wesentlichen Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$, einem Sesquiterpen) und 40—60% Harz, einem Gemenge von kristallinischer Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, und amorphen Säuren und Resenen. Die verschiedenen Balsame enthalten noch andere Säuren, alle außerdem etwas Bitterstoff¹⁾.

Offizinell ist der dickflüssige Maracaibobalsam.

Verfälschungstoffe: Gurjunbalsam (fluoresziert grün), Terpentin, Colophonium, Ricinusöl, Paraffinöl.

Das D. A. V. läßt Säure- und Verseifungszahl bestimmen: Man löst 1 g in 50 ccm starkem Alkohol und titriert nach Zusatz von 20 Tropfen Phenolphthalein mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge auf rot; die hierzu verbrauchte Anzahl ccm soll zwischen 2,7 und 3 liegen. Hiernach beträgt die Säurezahl 75,8—84,2.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man etwa 1,0 g Copaivabalsam in 50 ccm starkem Alkohol, fügt 20,0 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzu und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Man verdünnt sodann mit 200 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück (Phenolphthalein). Blinder Versuch! Verseifungszahl 84,2—92,7. Alter verharzter Balsam zeigt stark erhöhte Säure- und Verseifungszahl. Die Esterzahl (Verseifungszahl — Säurezahl) ist nach K. Dieterich 3—6.

Man kann auch kalt nach Dieterich²⁾ folgendermaßen verseifen: Man übergießt 1,0 g Balsam in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt mit 20,0 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und 50 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700), stellt 24 Stunden verschlossen bei Zimmertemperatur beiseite und titriert nach Verdünnung mit starkem Alkohol mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure und Phenolphthalein zurück.

Die Säurezahl des Gurjunbalsams beträgt 6—11, seine Esterzahl 1—15. Hiernach zeigt Maracaibobalsam, dem Gurjunbalsam zugesetzt worden ist, eine erniedrigte Säurezahl und Verseifungszahl und eine etwas erhöhte Esterzahl. Welchen Einfluß auf Säure- und Esterzahl haben Paraffin, Olivenöl, Ricinusöl, Colophonium?

1) Siehe Dieterich, Analyse der Harze, S. 55 ff.

2) Analyse der Harze S. 63.

Tropfen enthält die Tropfenzahl des Balsams sind. Tropfenzahl nicht die Tropfenzahl sein. — Der D. A. V. erlaubt sich das mit der Tropfenzahl zu tun, die Tropfenzahl auf die Tropfenzahl des Balsams zu tun.

2. Verfahren.

Bestandteile:

- | | | |
|-------------------------------------|--|------------------------------|
| 60—70% Cinnamyl | [Zinnobersäureester ¹⁾ 1/2
Benzoesäureester ²⁾ 1/2
Purpur (Alkohol, C ₁₀ H ₈ O ₂) ³⁾ | |
| 15—20% Harz oder Zinnstein | | (mit Benzoesäureesterzusatz) |
| 5—10% freie Zinnstein ⁴⁾ | | |
- Vanillin; möglichst Synt. U.

Das D. A. V. läßt die Verzeifungszahl des Balsams bestimmen, sowie den Cinnamylgehalt und die Verzeifungszahl des Cinnamyls. — Die Löslichkeit in Chloroform beweist die Abwesenheit von Fett (20 g Balsam, 10 g Chloroform ⁵⁾, 20 g Wasser). Andere qualitative Reaktionen sind verlassen worden.

1) Verzeifungszahl. Man löst etwa 1 g Balsam in 20 ccm Alkohol, fügt 200 ccm alkoholische 1/2 n-Kalilauge hinzu und erhitzt 1/2 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Nach Zusatz von 200 g Wasser (um die ausgefällenen Kaliumsalze zu lösen und den Fettgehalt leichter sichtbar zu machen) wird mit 1/2 n-Schmelze zurücktitriert (Indikator Phenolphthalein), wozu für 10 g nicht mehr als 40 ccm gebraucht werden sollen. Kleiner Verbrauch. Kreutz. Optisch mess. Verzeifungszahl mindestens 220. Die Verzeifungszahl eines Handwerksbalsams beträgt 214—222, diejenige der Handelsware 240—270, Diesterisch.

2) Kalilauge mit 1/2 n-Kalilauge ⁶⁾ hergestellt. Man fügt etwa 10 g Zinnstein zu einer Glaslösung von 200 ccm, wozu etwa 50 ccm Benzol und 200 ccm alkoholische 1/2 n-Kalilauge hinzu und läßt unter Umrühren 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verfluß dieser Zeit fügt man 200 ccm Wasser hinzu, wozu man sich die im Balsam vorhandenen Kaliumsalze lösen und entfernt mit 1/2 n-Schmelze prüft.

Die kalte Verzeifung liefert nach Diesterisch, die kalte, und niedrigere Zahlen als die kalte.

Der zur Verzeifung zugesetzte Ueberschuß an Lauge ist sehr groß, indessen erhält man bei Anwendung eines kleineren Ueberschusses niedrigere Werte.

1) Vgl. Böttger, Journ. Pharm. Chem., 1861, S. 41. Nach Diesterisch enthält z. B. Purpur, die Tropfenzahl, nur eine nicht strecken sollte die Tropfenzahl sein, die Tropfenzahl, die Tropfenzahl der Tropfenzahl des Balsams zu tun.

2) S. auch Tschischb., Diesterisch, — Diesterisch auch vor, daß der Zinnsteinbenzoesäureester (Benzol). — Diesterisch.
3) H. Tschischb., Journ. Pharm. Chem., 1861, S. 41.
4) Nach Diesterisch (Apoth. Ztg. 1861, S. 111) S. 112.
5) L. & W. G., Ufa, Apothekenreinigung 1866, S. 111.

Außer Säure- und Verseifungszahl werden zur Charakterisierung und Prüfung eines Harzes ferner noch bestimmt: Spez. Gew., Löslichkeit in Alkohol oder in andern Flüssigkeiten, Wassergehalt, Aschengehalt, Aschzahl, Jodzahl, Methylnzahl, Qualitative Reaktionen (insbes. Farbreaktionen) mit nur weniger Bedeutung z. B. die Cobaltionreaktion in Eisessig durch Schwefelsäure (s. E. die Elementarreaktionen in K. Dietrich, Analyse der Harze).

K. Balsame.

Die Balsame sind im wesentlichen Lösungen von Harzen in Terpenen oder Estern aromatischer Säuren. Einige enthalten außerdem freie Benzoesäure und Zimmtsäure und aromatische Stoffe (Vanillin).

L. Copalbalzium.

Besteht aus 40–60% Terpen (im wesentlichen Caryophyllen, Cadin, einem Sesquiterpen) und 40–60% Harz, indem Gemenge von kristallinischer Copalinsäure, Caffeol, und amorphen Säuren und Estern. Die verschiedenen Balsame enthalten noch andere Säuren, alle außerdem etwas Bitterstoff.

Ursprüngl. ist der dickflüssige Maracathobalsam.

Verfärbungstoffe: Guajubalsam (Bitterwert grün), Terpentin, Copalphenol, Ricinusöl, Paraffinöl.

Das D. A. V. gibt Säure- und Verseifungszahl bestimmen: Man löst 1 g in 50 ccm starkem Alkohol und titriert nach Zusatz von 20 Tropfen Phenolphthalein mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Nalilauge auf rot; die hierzu verbrauchte Anzahl ccm soll zwischen 2,7 und 3 liegen. Hiernach beträgt die Säurezahl 75,5–84,2.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man etwa 100 mg Copalbalzium in 50 ccm starkem Alkohol; fugt man 50 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Nalilauge hinzu und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Man verdünnt sodann mit 200 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Nalilauge zurück (Phenolphthalein). Runder Versuchs-Verseifungszahl 84,2–91,7. Aber veraltete Balsame zeigen stark erhöhte Säure- und Verseifungszahl. Die runde Zahl (Verseifungszahl – Säurezahl) ist nach E. Dietrich 3–6.

Man kann auch 20 mg nach Dietrich (s. E.) eigensublimiertes Veracolin, das Terpentin in 2 g Toluol in einer Glasgefäße von 500 ccm Inhalt mit 200 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Nalilauge und 20 ccm Toluol (spez. Gew. 0,865) mit 12 Stunden verdunnen bei Zimmertemperatur belassen und diesen nach Verdünnung mit kaltem Alkohol mit $\frac{1}{2}$ n-Nalilauge und Phenolphthalein zurück.

Die runde Zahl des Verseifungszahls beträgt 8–10, wenn Formol (1–2 Tropfen) zum Maracathobalsam, dem Guajubalsam zugesetzt werden ist, die runde Zahl Verseifungszahl und eine etwas erhöhte runde Zahl. Weichen beide auf Werte mit runder Zahl höherer Zahl, Ursprüngl. Balsam, Copalphenol.

(E. Dietrich, Analyse der Harze, S. 12 K.)

1) Analyse des Harzes S. 12.

Terpentin erhöht die Säurezahl, verändert die Esterzahl nicht; Terpentinöl drückt die Säurezahl herab¹⁾. — Das D. A. V. schreibt außerdem noch eine qualitative Reaktion auf Gurjunbalsam und eine Probe auf fette Oele vor.

2. Perubalsam.

Bestandteile²⁾:

60—70% Cinnamein $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zimmtsäurebenzylester}^3) \frac{2}{5} \\ \text{Benzoessäurebenzylester}^3) \frac{3}{5} \\ \text{Peruviol (Alkohol, C}_{13}\text{H}_{21}\text{(OH)}^4) \end{array} \right.$

15—20% Harz = Zimmtsäure- (und Benzoessäure)peruresinotannol-ester.

8—10% freie Zimmtsäure (?).

Vanillin; vielleicht Styrol (?).

Das D. A. V. läßt die Verseifungszahl des Balsams bestimmen, sowie den Cinnameingehalt und die Verseifungszahl des Cinnameins. — Die Löslichkeit in Chloralhydrat beweist die Abwesenheit von Fetten (1,0 g Balsam, 3,0 g Chloralhydrat⁵⁾, 2,0 g Wasser). Andere qualitative Reaktionen sind verlassen worden.

a) Verseifungszahl. Man löst etwa 1 g Balsam in 20 ccm Alkohol, fügt 50,0 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzu und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Nach Zusatz von 300 g Wasser (um die ausgeschiedenen Kaliumsalze zu lösen und den Farbumschlag leichter sichtbar zu machen) wird mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitriert (Indikator Phenolphthalein), wozu für 1,0 g nicht mehr als 42 ccm gebraucht werden sollen. Blinder Versuch! Event. tüpfelt man. Verseifungszahl mindestens 224,6. Die Verseifungszahl reinen Hondurasbalsams beträgt 214—243, diejenige der Handelsware 240—270, Dieterich.

Kalt verseift man nach Dieterich⁶⁾ folgendermaßen: Man wägt etwa 1,0 g Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von 500 ccm, setzt etwa 50 ccm Benzin und 50,0 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 300 ccm Wasser hinzu, wartet bis sich die am Boden ausgeschiedenen Kalisalze gelöst haben und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück.

Die kalte Verseifung liefert nach Dieterich, Utz höhere und richtigere Zahlen als die heiße.

Der zur Verseifung zugesetzte Ueberschuß an Lauge ist sehr groß, indessen erhält man bei Anwendung eines kleineren Ueberschusses niedrigere Werte.

1) Vergl. übrigens hierzu Dieterich, Analyse der Harze, S. 63. Nach Dieterich erhöht z. B. Paraffin die Esterzahl, was man nicht erwarten sollte; die Säurezahl wird, wie vorauszusehen, erniedrigt. Siehe dort auch die Zahlen der andern Sorten Copaivabalsam.

2) Siehe Tschirch, Dieterich. — Es kommt auch vor, daß der Benzoessäurebenzylester überwiegt.

3) Zu formulieren!

4) H. Thoms, Arch. Pharm. 237, 271. 1899.

5) Nach Stöcker (Apoth. Ztg. 1911, 283) besser 3,5 g.

6) L. c. S. 80; Utz, Apothekerzeitung 1906, 205.

b) Cinnamengehalt. Eine Mischung von 2,5 g Balsam, 5 ccm Wasser und 5 ccm Natronlauge wird in einem Zylinder mit 50,0 ccm Aether wiederholt geschüttelt; 25,0 ccm der klaren ätherischen Lösung = rund 1,25 g Balsam¹⁾ (warum nicht genau?) werden in einem tarierten Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade verdunstet, der gelbe Rückstand $\frac{1}{2}$ Stunde bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Es sollen mindestens 0,7 g zurückbleiben = 56% des Balsams. Reiner Hondurasbalsam enthält 71—77% Cinnamēin, Handelsware 65 bis 67%, Dieterich.

Man fügt nunmehr zum erhaltenen Cinnamēin 25,0 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge, spült event. mit Alkohol in ein größeres Kölbchen, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück (Phenolphthalein). Blinder Versuch! Die Verseifungszahl des Cinnamēin soll mindestens 235 sein, was für 1,0 g Cinnamēin 8,3 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge ausmacht. Nach Dieterich beträgt sie 236—240. Zu berechnen, welche Verseifungszahl das Cinnamēin aufweisen würde, wenn es lediglich aus Zimmtsäurebenzylester oder Benzoessäurebenzylester bestände!

Copaivabalsam, Styrax, Benzoë, Tolubalsam, Terpentin erniedrigen die Verseifungszahl und den Cinnamēingehalt, Ricinusöl erhöht diesen und erniedrigt die Verseifungszahl, Dieterich.

3. Tolubalsam.

Bestandteile ²⁾:

75—80% Harz = Toluresinotannolester von Zimmtsäure und Benzoessäure.

7,5% (zirka) Benzoessäure- und Zimmtsäure-Benzylester.

12—15% freie Zimmtsäure, bez. Benzoessäure.

0,05 (etwa) Vanillin; 3% (zirka) Verunreinigungen.

Tolubalsam löst sich in Alkohol, Chloroform, Alkalien; die alkoholische Lösung reagiert sauer.

Tolubalsam liefert bei der trockenen Destillation Toluol (?).

Verschnittar ist besonders Colophonium. Nach Dieterich³⁾ gibt es reinen Balsam im Handel nicht.

Das D. A. V. läßt Säurezahl und Verseifungszahl bestimmen. Man löst etwa 1 g in 50 ccm Alkohol, fügt 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge; man soll für 1,0 g zwischen 4 und 6 ccm brauchen; hiernach Säurezahl 112,3 bis 168,5. Dieterich fand Säurezahlen von 115—159.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wägt man neuerdings etwa 1,0 g ab, löst in 50 ccm Alkohol, fügt 20,0 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzu, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück. Blinder Versuch! Verseifungszahl nach dem D. A. 154,4 bis 190,9. Nach Dieterich beträgt sie 155 bis 187.

Da der Farbenumschlag unter den vom Arzneibuch angegebenen Umständen

1) Zur genauen Bestimmung müßte man wiederholt mit Aether ausschütteln und die gesamten ätherischen Auszüge verdampfen.

2) Tschirch; Dieterich.

3) Analyse der Harze, S. 90.

... des Kaliums ...

... des Kaliums ...

F) Säuregehalt der wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung.

Wasserstoffsuperoxyd ist in wässriger Lösung ...

G) Säuregehalt des gereinigten Fencholdestillates.

Das reindestillierte Destillat ...

Das D. A. enthält ...

H) Säuregehalt vom Honig.

... vom Honig ...

IV. Alkaloidbestimmungen in Präparatellen, Extrakten, Tinkturen etc.

Während ...

- 1) ...
2) ...
3) ...

100 g Benzol, 100 g Petroleum, 100 g Wasser und 200 g Narkotika werden in einem Zylinder mit 500 g dem Äther wiederholt geschüttelt, 100 g des flüchtigen ätherischen Öls (welches nicht genau) werden in einem halbhohen Erlehnepfäßchen auf dem Wasserbade verdunstet, das gelbe Rückstand 1/2 Stunde bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen ge- wogen. Es sollen mindestens 60 g zurückbleiben = 10% der Mischung. Reiner Honigwachs enthält 31—37% Cinnamen, Handelswax 52 bis 67% Diästerin.

Man läßt amorphes erhaltene Cinnamen 25,0 com alkoholisch- 1/2 n-Kalilauge spült zwei mal in ein großes Köchlein, er- löst 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und wäscht mit 1/2 n-Kalilauge zurück (Phenolphthalein, blauer Versuch). Die Ver- setzungszahl des Cinnamen soll mindestens 125 sein, was für 1/2 n Cinnamen 25,0 com 1/2 n-Kalilauge ausmacht. Nach D. 1211/122 be- trägt die 125—140. Zu berechnen, welche Versetzungszahl das Cinnamen zuweisen würde, wenn es lediglich aus Cinnamylbenzylaldehyd oder Cinnamylbenzylaldehyd bestünde.

Cinnamylbenzylaldehyd, Nixol, Benzol, Triäthylamin, Toluol, Essigsäure, die Ver- setzungszahl des Cinnamylbenzylaldehyd, Benzol, Essigsäure, die Ver- setzungszahl, Diästerin.

2. Talmbalsam:

Essenzöl:

- 15—20% Honig- oder Talmbalsamwachs von Kiewitow und Bismarck.
- 1,5% (oder) Benzol- und Toluol-Äther.
- 10—15% Benzol-Toluol-Äther.
- 100—120% Toluol, 10% (oder) Benzol-Toluol-Äther.
- Toluol-Äther, Benzol, Äther, Essigsäure, Diästerin, die ätherische Lösung.
- Essigsäure, Benzol, die ätherische Lösung, Toluol-Äther.
- Wasserbade, die ätherische Lösung, Benzol, Essigsäure, die Ver- setzungszahl des Honigwachs.

Das D. A. V. hat versucht, das Versetzungszahl zu bestimmen. Man läßt eine 1,2 g des Talmbalsams in ein großes Köchlein, das mit 100 g Benzol und 100 g Wasser wiederholt geschüttelt, 100 g des flüchtigen ätherischen Öls (welches nicht genau) werden in einem halbhohen Erlehnepfäßchen auf dem Wasserbade verdunstet, das gelbe Rückstand 1/2 Stunde bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen ge- wogen. Es sollen mindestens 60 g zurückbleiben = 10% der Mischung. Reiner Honigwachs enthält 31—37% Cinnamen, Handelswax 52 bis 67% Diästerin.

Man läßt amorphes erhaltene Cinnamen 25,0 com alkoholisch- 1/2 n-Kalilauge spült zwei mal in ein großes Köchlein, er- löst 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und wäscht mit 1/2 n-Kalilauge zurück (Phenolphthalein, blauer Versuch). Die Ver- setzungszahl des Cinnamen soll mindestens 125 sein, was für 1/2 n Cinnamen 25,0 com 1/2 n-Kalilauge ausmacht. Nach D. 1211/122 be- trägt die 125—140. Zu berechnen, welche Versetzungszahl das Cinnamen zuweisen würde, wenn es lediglich aus Cinnamylbenzylaldehyd oder Cinnamylbenzylaldehyd bestünde.

Die die Versetzungszahl des Talmbalsams zu bestimmen. Man läßt eine 1,2 g des Talmbalsams in ein großes Köchlein, das mit 100 g Benzol und 100 g Wasser wiederholt geschüttelt, 100 g des flüchtigen ätherischen Öls (welches nicht genau) werden in einem halbhohen Erlehnepfäßchen auf dem Wasserbade verdunstet, das gelbe Rückstand 1/2 Stunde bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen ge- wogen. Es sollen mindestens 60 g zurückbleiben = 10% der Mischung. Reiner Honigwachs enthält 31—37% Cinnamen, Handelswax 52 bis 67% Diästerin.

schwer zu sehen ist, verfährt Merck¹⁾ folgendermaßen: In einem 500 ccm fassenden Kolben löst man etwa 1 g Tolubalsam in 50 ccm Weingeist, läßt aus einer Bürette 6 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge zufließen, fügt etwas Phenolphthalein und 2–300 ccm Wasser hinzu. Den Ueberschuß der Lauge titriert man sofort mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Auch bei der Bestimmung der Verseifungszahl läßt Merck nach der Verseifung mit 200 bis 300 ccm Wasser verdünnen.

Der Tolubalsam soll nach dem D. A. in Schwefelkohlenstoff wenig löslich sein, es soll sich in Schwefelkohlenstoff besonders Colophonium lösen. Nach Dietrich lösen sich jedoch 20–28% des Balsams in Schwefelkohlenstoff.

F. Säuregehalt der wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung.

Wasserstoffsuperoxyd ist in wässriger Lösung haltbarer, wenn etwas Säure vorhanden ist. Meist wird etwas Schwefelsäure oder Salzsäure oder Phosphorsäure zugesetzt; Oxalsäure soll nicht benützt werden. Dieser Gehalt an Säure soll aber nicht zu groß sein, das D. A. V. verlangt von der officinellen Lösung, daß 2,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zur Neutralisation der Säure von 50,0 ccm Lösung ausreichen sollen (Phenolphthalein). Dies entspricht einem Höchstgehalt von 0,025% Schwefelsäure oder 0,018% Salzsäure²⁾. Die Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Wasserstoffsuperoxyd s. unter Jodometrie und Oxydimetrie.

G. Säuregehalt des gereinigten Tamarindenmuses.

Die vorhandenen Säuren sind besonders: Weinsäure (?), Zitronensäure (?), Apfelsäure (?).

Das D. A. schreibt: 2 g Mus werden mit 50,0 ccm heißem Wasser geschüttelt, dann läßt man erkalten und filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. 25,0 ccm dieses Filtrates sollen nicht weniger als 12 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zur Sättigung brauchen (man tüpfelt auf Lackmuspapier). Wieviel % Säure, als Weinsäure berechnet, verlangt das A.?

H. Säuregehalt vom Honig.

10,0 g Honig, in 50 Wasser gelöst, sollen zur Sättigung der vorhandenen Säure³⁾ höchstens 0,5 ccm $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge verbrauchen (Phenolphthalein); 10,0 g gereinigter Honig unter denselben Umständen nur 0,4 ccm; man titriert genauer mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

IV. Alkaloidbestimmungen in Pflanzenteilen, Extrakten, Tinkturen etc.

Während man früher bei Alkaloidbestimmungen das auf irgend eine Weise isolierte Alkaloid wog, ließ das D. A. IV. die Alkaloide titrieren⁴⁾ und das 1911 in Kraft getretene D. A. V. verfährt ebenso. Dies ist bei

1) Bericht über das Jahr 1900, S. 25.

2) Z. angew. Chem. 1910, 2353.

3) Die frühere Annahme, die saure Reaktion des Honigs rühre von Ameisensäure her, ist nach Farnsteiner (1908), Merl (1908), sowie Heiduschka und Kaufmann (1911) unzutreffend; der Gehalt davon beträgt nur 0,006 bis 0,010%.

4) Schlösing titrierte als erster das Nicotin im Tabak (Ann. Chim. Phys. [3] 19, 230. 1847; J. B. 1847, 612).

denjenigen Alkaloiden möglich, deren Salze mit starken Säuren neutral reagieren, die also in wässriger Lösung nicht hydrolytisch gespalten sind (Chinin, Morphin, Atropin, Strychnin). Schwache Basen können nicht auf diese Weise bestimmt werden (Theobromin, Hydrastin, Narcotin). Die Alkaloide sind durchgehends schwächere Basen als Alkalien und Erdalkalien, sowie Alkalicarbonate und meistens auch als Ammoniak (nicht Codein), dagegen sind sie stärkere Basen als viele Schwermetalloxyde: Morphin, Chinin werden aus ihren Salzen durch Ammoniak gefällt und fällen in alkoholisch wässriger Lösung Kupfer- und Ferrisalze. Als Indikatoren können nur Farbstoffe verwendet werden, welche entweder schwache Basen oder mäßig starke Säuren sind, also nicht Phenolphthalein, Lackmus, da deren Salze mit den Alkaloiden hydrolytisch gespalten sind (vergl. oben S. 21)¹⁾. Am besten haben sich Jodeosin²⁾ (Tetraiodfluorescein [?]) und Hämatoxylin bewährt. Das Jodeosin ist eine ziemlich starke Säure, seine wässrige Lösung ist rot gefärbt. Diese rote Farbe verschwindet erst durch einen Zusatz von starken Säuren, ist aber in ganz schwach sauren Lösungen noch vorhanden. Schüttelt man mit Aether, so geht das Jodeosin in der farblosen Form (vergl. Phenolphthalein S. 16) in diesen über und es bleibt nur eine sehr geringe Menge im Wasser zurück, zu deren Entfärbung sehr wenig starker Säure nötig ist. Hat man, wie es stets der Fall ist, eine bestimmte Menge Alkaloid in überschüssiger Säure gelöst und titriert man deren Ueberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali mit Jodeosin in ätherischer Lösung zurück, so wird dann Rotfärbung eintreten, wenn die Flüssigkeit eben noch ganz schwach sauer ist.

Man braucht zur Titration der Alkaloide $\frac{1}{10}$ und in einigen Fällen $\frac{1}{100}$ n-Lösungen. Die Darstellung der $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure siehe oben S. 27.

Man ermittelt den Titer der $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge³⁾ mit Jodeosin als Indikator. Hierzu mißt man 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure in eine sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgespülte Schüttelflasche aus weißem Glase von etwa 250 ccm Inhalt, fügt 100 ccm Wasser hinzu und fünf Tropfen Jodeosinlösung⁴⁾ (1:500 in Alkohol) und übergießt mit einer

1) C. Kippenberger hat zahlreiche Indikatoren in dieser Hinsicht geprüft, Z. anal. Chem. **39**, 201. 1900.

2) Von Mylius und Förster (Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 1482. 1891) zur Bestimmung sehr kleiner Alkalimengen verwendet, von E. Schmidt und A. Parteil zur Titration der Alkaloide zuerst benützt (Pharm. Zentr. H. **1892**, 524).

3) Eigentlich müßte der Titer der $\frac{1}{10}$ n-HCl und der $\frac{1}{10}$ n-KOH jeweils für das zu bestimmende Alkaloid festgestellt werden, indem man eine gewogene Menge Base in der Säure löst und mit der Lauge zurücktitriert. Das wäre aber ziemlich umständlich.

4) Das D. A. schreibt die Säure Tetraiodfluorescein vor. Sie unterscheidet sich von ihrem Natrium- oder Kaliumsalz durch ihre Löslichkeit in Aether. Indessen läßt sich nach Merck (Jahresbericht **1900**, 32) ebensogut Jodeosinatrium verwenden.

Schwache Alkali 100,0 g. Man löst dann in einer Menge 100 g
n-Kalilauge 100,0 g. In der kochenden Lösung die untere 20-prozentige
Schicht mit schwach saurem Wasser. Bei der Verdünnung sinkt die untere
Flüssigkeit zu Boden.

Aus der 100 g n-Kalilauge löst man 100 g n-Kalilauge und stellt eine un-
terschiedliche Menge her. Beim Kochen man den Kaliumgehalt ge-
wöhnlich in 100 g n-Kalilauge 100 g. Die 100 g n-Kalilauge stellt man
gegen die 100 g n-Kalilauge als Indikator ein.

Hierbei muß man eine Korrektur in die Alkalität des Wassers
eingebracht werden, die durch die Chloride durch Alkali entsteht.
Man ermittelt diese Korrektur folgendermaßen: In eine sorgfältig mit
desinfiziertem Wasser ausgespülte Schmelzschale aus weissem Glas stellt
man 100 g von reinem destilliertem Wasser, fügt 2 Tropfen Jodkalium-
lösung und mischt mit einer Scheibe Astern von 1 cm Durchmesser.
Nach kräftigem Schütteln wird in der Regel das Wasser schwach gelblich
gefärbt sein. Man fügt nun tropfenweise 100 g n-Salzsäure unter fort-
währendem Schütteln hinzu, bis gerade Entfärbung eingetreten ist.
Es kann nach Meryl vorkommen, daß man 3 cm³ 100 g n-Salzsäure
braucht, 1000 cm³ Wasser sollen 7,3 cm³ 100 g n-Kalilauge verbrauchen.
Dann muß von der Länge mit 44,0 - 64 = 80,0 cm³ 100 g n-Salzsäure ver-
mindert werden und der Faktor der Länge ist jetzt diesen Umständen
24,0 = 1,000

Für die Titration der Chinoline schreibt das D. A. Hammett
von G. Fränkel auch für andere Alkaloide.

Die meisten Alkaloide sind, wenn sie auch nicht als 1 Molekül zu
minuten, sondern, d. h. die Salze von 1 Mol. Base mit 1 Äquivalent
sauer reagierendem Material, z. B. Chininhydrochlorid¹⁾, Coffein²⁾, Heli-
opterinhydrochlorid, Coffein³⁾, HCl.

Man beginnt mit der Titration reiner Alkaloide
1) Meryl, *Chin.*, Coffein²⁾ = 79,7.

Zur Darstellung des Morphins aus dem Hydrochlorid C₁₇H₁₉N₃O₅
HCl (Mol. 359,5) verfährt man folgendermaßen: Man löst etwa 1 g
in der gerade beschriebenen Menge Wasser (20-30 g) auf, fügt ver-
dünntem (10% w/v) Ammoniak in ganz geringem Ueberschuß hinzu.
Charakterpapier (weiss) hinzugeben und 100 einen Tag stehen. Ein Ueber-
schuß von Ammoniak ist zu vermeiden, da sich hierin die freie Base
(1:100) löst. Das abgesetzende Morphium sammelt man auf einem kleinen
Filter, wäscht es mit sehr wenig kaltem Wasser gründlich aus.

1) Das D. A. verlangt, daß man 100 g n-Kalilauge 100 g n-Salzsäure
von 100 g n-Kalilauge, das ist nach Meryl (Chemistrie, 1888, S. 1 und 10)
benutzt, im Fall
2) Chinin mit einer Verdünnung von 1:1000
3) Das Chinin wird von Meryl, *Chin.*, *Chin.* (1888, S. 1 und 10)
benutzt, im Fall

denjenigen Alkaloiden möglich, deren Salze mit starken Säuren neutral reagieren, die also in wässriger Lösung nicht hydrolytisch gespalten sind (Chinin, Morphin, Atropin, Strychnin). Schwache Basen können nicht auf diese Weise bestimmt werden (Theobromin, Hydrastin, Narcein). Die Alkaloide sind durchgehende schwächere Basen als Ammoniak und Festalkalien, sowie Alkalicarbonate und nicht nur auch als Acetate (siehe Cadein), dagegen sind sie stärkere Basen als viele Schwermetalloxyde; Morphin, Chinin werden aus ihren Salzen durch Ammoniak gefällt und fällen in alkoholisch wässriger Lösung Kupfer- und Ferrisalze. Als Indikatoren können nur Farbstoffe verwendet werden, welche auf weder schwache Basen oder mäßig starke Säuren sind, also nicht Phenolphthalein, Lackmus, da deren Salze mit den Alkaloiden hydrolytisch gespalten sind (vergl. oben S. 111). Am besten eignen sich Jodjodure¹⁾ (Tetraiodhydrat²⁾ und Hämatin³⁾ als Indikatoren. Das Jodjodure ist eine ziemlich starke Säure, welche in wässriger Lösung rot gelblich-rot, rote Farbe verschwindet erst durch einen Zusatz von starkem Säuren, ist aber in ganz schwach sauren Lösungen noch vorhanden. Sobald man mit Ammoniak, so geht das Jodjodure in die farblose Form (vergl. Phenolphthalein S. 161 in diesem über und es bleibt nur eine sehr geringe Menge im Wasser zurück, in deren Konzentration sehr wenig starker Säure nötig ist. Hat man, wie es stets der Fall ist, eine bestimmte Menge Alkaloid in überschüssiger Säure gelöst und bringt man diese Ueberschuss mit viel Alkali mit Jodjodure in alkalischer Lösung zurück, so wird diese Konfärbung eintreten, wenn die Flüssigkeit eben noch ganz schwach sauer ist.

Man braucht zur Titration der Alkaloide $\frac{1}{10}$ und in einigen Fällen $\frac{1}{20}$ von gelösten. Die Darstellung der $\frac{1}{10}$ w-Säure siehe oben S. 111. Man versetzt den Theil der $\frac{1}{10}$ w-Säure mit Jodjodure als Indikator. Hierzu mischt man 100 ccm $\frac{1}{10}$ w-Säure mit einer 100 ccm mit destilliertem Wasser angefüllten Schmelzflasche aus weißem Glas von etwa 250 ccm Inhalt, fügt 100 ccm Wasser hinzu und drei Tropfen Jodjodure¹⁾ (100 ccm in Alkali) und überläßt mit einer

1) C. Kopp-Schweiger bei alkalischen Indikatoren in dieser Zeitschrift 1890, 2. Aufl. Chem. 28, 101.
 2) Von Kytter und Förster (Ann. Deutsch. Chem. Ges. 24, 1891, 1892) zur Bestimmung von kleiner Alkalimenge verwendet von F. Schmidt und A. Frenkel zur Titration der Alkaloide nach unten (Pharm. Zeits. 17, 1892, 192).
 3) Sigmund wollte der Theil der $\frac{1}{10}$ w-Säure mit $\frac{1}{10}$ w-Säure auch die $\frac{1}{10}$ w-Säure als Indikator verwendet werden, indem man die geringe Menge $\frac{1}{10}$ w-Säure mit der $\frac{1}{10}$ w-Säure mischt und die Lösung mit Ammoniak versetzt.
 4) Das D. A. enthält die $\frac{1}{10}$ w-Säure Tetraiodhydrat von. Sie versetzt man mit einer bestimmten Menge Alkali und überläßt diese Lösung mit Ammoniak, indem man mit viel Wasser (etwa 100 ccm) 100 ccm starker Jodjodure versetzt.

Schichte Aether von 1 cm Höhe. Man läßt dann aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge hinzufießen, bis bei kräftigem Schütteln die untere wäßrige Schichte ganz schwach rot gefärbt ist. Berücksichtigung eines etwaigen Faktors der Säure!

Aus der $\frac{1}{10}$ n-Säure bereitet man $\frac{1}{100}$ n-Säure und stellt eine entsprechende Lauge her. Event. bestimmt man den Salzsäuregehalt gewichtsanalytisch in mindestens 100,0 ccm. Die $\frac{1}{100}$ n-Lauge stellt man gegen die $\frac{1}{100}$ n-Säure mit Jodeosin als Indikator ein.

Hierbei muß meistens eine Korrektur für die Alkalinität des Wassers angebracht werden, da dieses aus Glasgefäßen etwas Alkali aufnimmt. Man ermittelt diese Korrektur folgendermaßen: In eine sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgespülte Schüttelflasche aus weißem Glase mißt man 100,0 ccm reinstes destilliertes Wasser, fügt 5 Tropfen Jodeosinlösung hinzu und übergießt mit einer Schichte Aether von 1 cm Höhe. Nach kräftigem Schütteln wird in der Regel das Wasser schwach rot gefärbt sein. Man fügt nun tropfenweise $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure unter fortwährendem Schütteln hinzu, bis gerade Entfärbung eingetreten ist¹⁾. Es kann nach Merck vorkommen, daß man 1 ccm $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure braucht. 100,0 ccm Wasser sollen 0,4 ccm $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure verbraucht haben; andererseits seien zur Titrierung von 25,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure und 100,0 ccm Wasser 24,4 ccm $\frac{1}{100}$ n-Kalilauge nötig gewesen. Dann sind von der Lauge nur $25,0 - 0,4 = 24,6$ ccm $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure neutralisiert worden und der Faktor der Lauge ist unter diesen Umständen

$$\frac{24,6}{24,4} = 1,008.$$

Für die Titration der Chinabasen schreibt das D. A. Hämatoxylin vor, G. Fromme auch für andere Alkaloide.

Die meisten Alkaloide sind, wenn sie auch mehr als 1 Stickstoffatom enthalten, einsäuerig, d. h. die Salze von 1 Mol. Base mit 1 Äquivalent Säure reagieren neutral, z. B. Chininhydrochlorid²⁾, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$; Strychninhydrochlorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl$.

Man beginnt mit der Titration reiner Alkaloide.

a) Morphiu, $C_{17}H_{19}NO_3 = 285,2$.

Zur Darstellung des Morphins aus dem Hydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$; 375,5) verfährt man folgendermaßen: Man löst etwa 1,5 g in der gerade hinreichenden Menge Wasser (30—40 g) auf, fügt verdünntes (etwa 3%iges) Ammoniak in ganz geringem Ueberschuß (mit Curcumapapier festgestellt) hinzu und läßt einen Tag stehen. Ein Ueberschuß von Ammoniak ist zu vermeiden, da sich hierin die freie Base (1:100) löst. Das abgeschiedene Morphin sammelt man auf einem kleinen Filter, wäscht es mit möglichst wenig kaltem Wasser gründlich aus³⁾,

1) Das D. A. verlangt, daß nach Zusatz von 1 Tropfen $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure die rote Farbe verschwinde; dies ist nach Merck (Jahresbericht 1900, S. 8 und 32) niemals der Fall.

2) Chinin tritt auch zweisäuerig auf, s. unten S. 72.

3) Man kann auch aus heißem, starkem Alkohol umkristallisieren.

saugt dieses ab und trocknet zunächst bei gewöhnlicher Temperatur oder bei nur gelinder Wärme. So enthält das Morphin 1 Mol. Wasser. Man trennt die Base vom Filter und trocknet sie in einem Filtertrockenglas bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Etwa 1 g der so erhaltenen wasserfreien Base löst man in 50,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure¹⁾ in einem Meßkölbchen und füllt zu 100,0 ccm auf. Von dieser Lösung mißt man 25,0 ccm in eine weiße Glasstöpselflasche von etwa 200 g Inhalt und fügt 100 ccm Wasser, 5 Tropfen Jodeosinlösung und eine Schichte Aether von 1 cm hinzu. Alsdann titriert man die überschüssige Säure²⁾ mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge unter Schütteln zurück: Die untere, wässrige Schichte muß blaßrosa aussehen. Wieviel g Morphin entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Säure? Man rechnet auf Prozente Morphin. Die Bestimmung soll auf 1—2% Alkaloid genau sein.

Statt Morphin kann man auch Strychnin verwenden, welches man aus dem Nitrat mit Lauge fällt etc.

b) Strychnin im Strychninnitrat, $C_{21}H_{23}N_2O_2 \cdot NO_3H = 397,2$.

Man löst etwa 1 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz in 100 ccm Wasser in einem Scheidetrichter, fügt 10 ccm 5%iger Natronlauge hinzu und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Findet keine Trennung der Schichten statt, so fügt man etwas Chlornatrium oder Tragantpulver hinzu. Von den vereinigten Auszügen destilliert man in einem tarierten Kölbchen das Chloroform sogleich³⁾ ab (nicht im Sonnenlicht, warum?), wägt die zurückgebliebene Base⁴⁾ und löst sie in 50,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zu 100 ccm. In 25,0 ccm hiervon titriert man genau wie beim Morphin mit Jodeosin als Indikator die überschüssige Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zurück. Wieviel g Strychnin entsprechen 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure? Man rechnet auf Prozente Strychnin im Nitrat und vergleicht mit dem aus der Formel berechneten Wert.

Denselben Versuch führt man sodann unter Anwendung von 0,1 g Strychninnitrat mit $\frac{1}{100}$ n-Säure und Lauge durch.

c) Atropin im Atropinsulfat.

Man entwässert das 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Salz, indem man es 24 Stunden über Schwefelsäure liegen läßt ($C_{17}H_{23}NO_3 \cdot \frac{1}{2}SO_4H_2$. 338,2). Man löst etwa 0,1 g in einem zylindrischen Glase in wenig Wasser, fügt 5 ccm Sodalösung (1:4) hinzu und schüttelt mit 60,0 g Aether mehrere Minuten kräftig durch. Von der ätherischen Lösung wägt man 45,0 g ab, verdunstet zur Trockene, wägt (= $\frac{3}{4}$ des angewandten Atropins), löst in 50,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-Säure und titriert nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung und einer Schichte Aether von 1 cm

1) Hat man mehr als 1,4 g wasserfreies Morphin abgewogen, so ist mehr Säure erforderlich. 1 Mol Morphin = 10 Liter $\frac{1}{10}$ n-Säure.

2) Man könnte die überschüssige Säure auch jodometrisch titrieren (s. die Einzelheiten unter Jodometrie).

3) S. unten S. 68.

4) Man vergleicht mit der Menge Strychnin, die man hätte finden sollen.

mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zerlegt¹⁾. Bei sorgfältiger Ausschüttelung bleibt eine kleine, unter ein verschütteltes Maßes Ammonia in der wässrigen Flüssigkeit zurück. Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$ in 1912.

Man rechnet auf Procente Atropin im Atropinsalz.

Sucht die freie Base im Vorzuge, so löst man von ihr etwa 0,2 g in 100 cem $\frac{1}{10}$ n-HCl in 100 cem $\frac{1}{10}$ n-NaOH.

d) Chinidin, $C_{20}H_{21}NO_7$ in 1912.

Man löst etwa 1 g Chinidin, $C_{20}H_{21}NO_7$ in 100 g Wasser, fügt Ammoniak im Ueberschuß hinzu und erwärmt einige Zeit hindurch mäßig, um alles Chinidin zu zersetzen. Der zunächst entstehende weißliche Niederschlag von wasserfreiem Chinin verändert sich in kurzer Zeit in das kristallinische Hydrat $C_{20}H_{23}NO_7 \cdot 3H_2O$. Diese Krümchen zerfällt man in einem Porzellanschälchen. Man wäscht die Base auf einem Filter mit Wasser aus und trocknet sie, nachdem man sich durch Lösen einer Probe in verdünnter Salzsäure und Zusatz von etwas Chloroform überzeugt hat, daß sie frei von Sulfat ist, zunächst über Schwefelsäure, wobei 2 Mol. Wasser sich verdampfen; dann bei 100°, wobei sie wasserfrei wird. Man löst von ihr etwa 1 g mit Hilfe von 20 cem $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure in 100 cem. Zu 25 cem dieser Lösung fügt man sodann eine frisch bereitete Lösung²⁾ von einem Körnchen $H_2N(CH_2)_6NH_2$ in 1 cem Alkohol hinzu und verdunstet unter Umschwenken $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge³⁾, bis die Flüssigkeit eine gelbe, beim kräftigen Umschwenken rasch in bläulichweiße übergehende Färbung angenommen hat, D. A. V. Man wird finden, daß der Farbumschlag kein deutlicher ist und daß man innerhalb 1 cem im Zweifel sein kann, ob der Endpunkt erreicht ist⁴⁾. Hier ist es, da sehr gute Indikatoren bei Jena nicht gefunden wurden (s. übrigens unten S. 72), vorzuziehen, die Base zu wägen. Wieviel g Chinin entspricht 1 cem $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure? Man rechnet auf Procente Chinin.

Die Methode⁵⁾ des D. A. V., Alkaloide in Pflanzenteilen, Extrakten und Tinkturen zu bestimmen, ist im allgemeinen (nicht bei Opium,

1) Auf 2 HCl entsprechendes $\frac{1}{10}$ n-Alkali; die Fehler im Gehalt der Base schließt, ist die Base mit etwa 2 HCl zu versetzen, wird dabei etwa 100 mg groß bei der Rechnung auf Atropin.

2) Nach $\frac{1}{10}$ n-NaOH in 100 cem der vorstehenden Lösung 1 cm (Jahresbericht 1909, S. 14).

3) Der Fehler der Lösung stellt mit $H_2N(CH_2)_6NH_2$ bestimmt werden (1909) $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure; eigentlich sollte von hier mit Lösung gegen Chinin ermittelt, s. oben S. 64, Anmerkung 3.

4) 1911, Arch. Pharm. 311, 100, 101. March & C. — 1914 empfiehlt n-NaOH (Arch. Pharm. 316, 147) auf Malybin (Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1908, 1909).

5) Nach der Methode des Alkalibestimmens: O. Kuntze 1914, Arch. Pharm. 316, No. 41, 2. Die Lösung der Alkalibestimmung ist sehr groß.

wägt diese ab und trocknet zunächst bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mäßiger Wärme. So enthält das Niträt 1 Mol. Wasser. Man trennt die Base vom Filter und trocknet sie in einem Filterrückenglas bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Erwa 1 g der so erhaltenen wasserfreien Base löst man in 100 ccm 1/10 n-Salzsäure¹⁾ in einem Meßkolben und füllt zu 100 ccm auf. Von dieser Lösung mißt man 25,0 ccm in eine weiße Glasröhre mit etwa 200 g Inhalt und fügt 100 ccm Wasser, 5 Tropfen Jodjodlösung und eine Schichte Aether von 1 cm Höhe. Alsdann titriert man die überschüssige Säure²⁾ mit 1/10 n-Kalilauge unter Schutz des Lichts zurück. Die saure, wässrige Schichte muß halbroth aussehen. Wieviel g Morphin entspricht 1 Liter 1/10 n-Säure? Man rechnet auf Prozente Morphin. Die Bestimmung soll auf 1—2% Alkaloid genau sein.

Statt Morphin kann man auch Strychnin verwenden, welches man aus dem Nitrat mit Lauge fällt etc.

b) Strychnin im Strychninnitrat. $C_{21}H_{22}N_2O_4 \cdot NO_3H = 397,16$

Man löst etwa 1 g über Schwefelsäure getrocknetes Salt in 100 ccm Wasser in einem Scheidetrichter, fügt 10 ccm 2%iger Natriolauge hinzu und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Findet keine Trennung der Schichten statt, so fügt man etwas Chlorammonium oder Tantalpyrophosphorsäure hinzu. Von der vereinigten Ausfällung destilliert man in einem beheizten Kolben das Chloroform sogleich³⁾ ab (nicht im Sonnenlicht, sondern), wägt die zurückgebliebene Base⁴⁾ und löst sie in 500 ccm 1/10 n-Salzsäure zu 100 ccm. In 25,0 ccm hiervon titriert man genau wie beim Morphin mit Jodjodlösung als Indikator die überschüssige Säure mit 1/10 n-Kalilauge zurück. Wieviel g Strychnin entsprechen 1000 ccm 1/10 n-Säure? Man rechnet auf Prozente Strychnin im Nitrat und vergleicht mit dem aus der Formel berechneten Wert.

Denselben Versuch führt man sodann unter Anwendung von 0,1 g Strychninnitrat mit 1/10 n-Säure und Lauge durch.

c) Atropin im Atropinnitrat

Man erwärmt das 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Salt, indem man es 24 Stunden über Schwefelsäure liegen läßt ($C_{17}H_{21}NO_3 \cdot 1/2 H_2O$ 275,2). Man löst etwa 0,1 g in einem zylindrischen Glas in wenig Wasser, fügt 1 ccm Sodalösung (1:4) hinzu und schüttelt mit 50,0 g Aether mehrere Minuten kräftig durch. Von der ätherischen Lösung wägt man 25,0 g ab, verdünnt zur Trocknung, wägt (—⁵⁾ das ausgewandene Atropin), löst in 100 ccm 1/10 n-Säure und titriert nach Zusatz von 5 Tropfen Jodjodlösung und einer Schichte Aether von 1 cm

¹⁾ Da man nicht die 1,4 g wasserfreie Morphin abwiegen, so ist auch diese unzulässig. 1 Mol Morphin = 10 Liter 1/10 n-Säure.
²⁾ Man löst die überschüssige Säure nach Jodjodlösung titriert in die ätherische oder Jodjodlösung.
³⁾ S. auch S. 18.
⁴⁾ Man vergleicht mit der Menge Strychnin, die man 100% finden soll.

mit $\frac{1}{100}$ n-Kalilauge zurück¹⁾. Bei nur einmaliger Ausschüttelung bleibt eine kleine, meist zu vernachlässigende Menge Atropin in der wässrigen Flüssigkeit zurück. Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3 = 289,2$.

Man rechnet auf Prozente Atropin im Atropinsulfat.

Steht die freie Base zur Verfügung, so löst man von ihr etwa 0,1 g in 50,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-HCl zu 100 ccm etc.

d) Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324,2$.

Man löst etwa 3 g Chininsulfat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure in 200 g Wasser, fügt Ammoniak im Ueberschuß hinzu und erwärmt einige Zeit hindurch mäßig, um alles Chininsulfat zu zersetzen. Der zunächst entstehende käsige Niederschlag von wasserfreiem Chinin verwandelt sich in einiger Zeit in das kristallinische Hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2O$. Harte Klumpen zerreibt man in einem Porzellanmörser. Man wäscht die Base auf einem Filter mit Wasser aus und trocknet sie, nachdem man sich durch Lösen einer Probe in verdünnter Salzsäure und Zusatz von etwas Chlorbaryum überzeugt hat, daß sie frei von Sulfat ist, zunächst über Schwefelsäure, wobei 2 Mol. Wasser sich verflüchtigen, dann bei 100° , wobei sie wasserfrei wird. Man löst von ihr etwa 1 g mit Hilfe von 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zu 100 ccm. Zu 25 ccm dieser Lösung fügt man sodann eine frisch bereitete Lösung²⁾ von einem Körnchen Hämatoxylin in 1 ccm Alkohol hinzu und sodann unter Umschütteln $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge³⁾, bis die Flüssigkeit eine »gelbe, beim kräftigen Umschwenken rasch in bläulichviolett übergehende Färbung angenommen hat«, D. A. V. Man wird finden, daß der Farbumschlag kein deutlicher ist und daß man innerhalb 1 ccm im Zweifel sein kann, ob der Endpunkt erreicht ist⁴⁾. Hier ist es, da sehr gute Indikatoren bis jetzt nicht gefunden wurden (s. übrigens unten S. 72), vorzuziehen, die Base zu wägen. Wieviel g Chinin entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure? Man rechnet auf Prozente Chinin.

Die Methode⁵⁾ des D. A. V., Alkaloide in Pflanzenteilen, Extrakten und Tinkturen zu bestimmen, ist im allgemeinen (nicht bei Opium,

1) 36,47 g HCl entsprechen 289,2 g Atropin; ein Fehler im Gehalt der $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure, von der 50,0 ccm nur 0,0182 g HCl enthalten, wird daher etwa Smal so groß bei der Rechnung auf Atropin.

2) Merck verwendet im Gegenteil eine vorrätige Lösung 1 : 100 (Jahresbericht 1900, S. 14).

3) Der Faktor der Lauge muß mit Hämatoxylin bestimmt worden sein (gegen $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure); eigentlich müßte man Säure und Lauge gegen Chinin einstellen, s. oben S. 64, Anmerkung 3.

4) Hille, Arch. Pharm. **241**, 106. 1903; Merck l. c. — Rupp empfiehlt p-Nitrophenol (Apoth. Ztg. **1907**, 748) und Methylrot (Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 3905. 1908).

5) Ueber die Geschichte der Alkaloidbestimmungen s. O. Ramstedt Apoth. Ztg. 1907, Nr. 98 ff. Die Literatur über die Alkaloidbestimmungen ist sehr groß.

Opiumextrakt und -tinktur folgende¹⁾:

Das Alkaloid wird durch Alkali frei gemacht und mit Aether oder Chloroform oder einer Mischung von beiden aufgenommen²⁾.

Von der Aether-Chloroform-Lösung der Alkaloide wird ein bestimmtes Vol. abgewogen und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ davon abdestilliert. Dies hat nicht nur den Zweck, das Vol. zu vermindern, sondern auch etwa vorhandenes Ammoniak zu vertreiben, welches sonst bei der nachfolgenden Titration als Alkaloid fungieren würde. Organische flüchtige Basen (Methylamin, Trimethylamin (?)) verflüchtigen sich nach Merck³⁾ erst beim völligen Verdampfen bis zur Trockene⁴⁾. Es ist demnach vorzuziehen, wenn Ammoniak vorhanden ist, entgegen der Angabe des D. A., völlig zu verdampfen. Hat man die Alkaloidlösung nur teilweise eingedampft, dann werden die Alkaloide behufs Reinigung der Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen, hat man zur Trockene verdampft, dann löst man die Alkaloide in Aether und Chloroform und fügt verdünnte Salzsäure hinzu. Die salzsaure Lösung ihrerseits wird wiederum alkalisch gemacht und das Alkaloid mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Diese Lösungen werden entweder verdunstet und das zurückbleibende Alkaloid gewogen, oder man entzieht ihnen mit einem bestimmten Volumen $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure die Alkaloide. Die saure Alkaloidlösung wird auf ein bestimmtes Vol. (meist 100 ccm) gebracht und in einem Teil davon die überschüssige Säure mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ n-Kalilauge zurücktitriert, wobei entweder Jodeosin (meistens) oder Hämatoxylin (bei den Chinabasen) als Indikatoren verwendet werden. In einigen Fällen wird auch die überschüssige Säure der gesamten Lösung zurücktitriert.

Es ist noch besonders zu bemerken⁵⁾, daß Chloroformlösungen von Alkaloiden nicht lange (über Nacht) stehen dürfen, da

1) Von C. C. Keller (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1892, 1894) zuerst angegeben. Vergl. über Extraktion der Alkaloide besonders O. Lindc, Apothekerzeitung 1901, 47, 57, 72; ferner über das Kellersche Verfahren Panchaud und besonders G. Fromme, Apothekerztg. 1904, 73 und 744, sowie die Berichte von Caesar und Loretz. — Die Alkaloide sind in den Pflanzen meist in Form von Salzen vorhanden (Säuren: Gerbsäure, Zitronensäure, Aepfelsäure, Schwefelsäure, Mekonsäure, Chinasäure, Aconitsäure; Formeln dieser Säuren!) und müssen daraus mit Basen oder Säuren freigemacht werden. (Schwache Basen können als solche in den Drogen enthalten sein, z. B. Narcotin im Opium.) Wasser entzieht Pflanzenteilen niemals vollständig das gesamte Alkaloid. Da Opium sauer reagiert, entzieht ihm Wasser die stark basischen Alkaloide vollständig. — Ueber die Menge der durch Alkohol ausgezogenen Alkaloide s. u. S. 74.

2) Man erhält auf diese Weise nicht in allen Fällen das gesamte Alkaloid des Pflanzenteiles etc., Panchaud, Fromme; vgl. unten Chinarinde S. 71.

3) Jahresbericht 1900, 200.

4) Will man den abdestillierten Aether bzw. das Chloroform wieder zu Alkaloidbestimmungen verwenden, so muß man sie, da sie flüchtige Basen enthalten können, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure ausschütteln und dann destillieren.

5) Panchaud, Chem. Zentr. 1906, II, 1212.

Bei der Anwendung des Chloroform-Solventes (mischl. CHCl₃ + CCl₄) (S. 174) H. B. D. 1897 hat besonders bei der auf obigen angegebenen Bestimmung eines großen Fehler zu Folge, da z. B. 100 g Chloroform...

Die empfindliche Alkalibestimmungsmethode hat vor der gewöhnlichen den Vorzug, daß Stoffe, welche neben den Alkaloiden nur Aether-Charaktere aufzuweisen, während die meisten nicht bei dieser Verfahrensmethode, sondern durch Alkohole, welche mit einem Spiritus kochend extrahiert werden können, nicht entfernt (Narcotine, Morphin) Sie entfernt aber sehr selten Atropin und schwach angestellte Maffisäuren. Sie enthält die Unsicherheit der Fäulnis vorüberläßt der Induktionsform. Zum Vergleich empfiehlt es sich, in einem Teil der sauren Lösung die Alkaloide geschwammförmig zu beschreiben. Hierzu macht man die alkalische Lösung wieder alkalisch und schüttelt die geringste Alkaloid mit Aether-Chloroform aus. Die Aether-Chloroform-Lösung wird in einem geeigneten Erleuchtungsgläschen verdünnt und der Rückstand bis zur Gewichtskonstante getrocknet.¹⁾

Bei der wässrigen Extraktion der Alkaloide aus der Pflanze ist bei Aether-Alkohole der Chloroform-Ethermischung vorzuziehen, da er weniger trockne Stoffe hat als Chloroform.²⁾

Man erklärt bei der titrimetrischen Bestimmung die Menge sämtlicher Alkaloide, welche notwendig wäre hierzu, bei der geschwammförmigen für sämtlichen überhaupt vorhandenen Alkaloiden³⁾, sowohl als in den bei der Bestimmung benutzten organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Man ist z. B. bei der sehr verbreiteten für den ärztlichen Wert der betreffenden Pflanze etc. nicht in Betracht kommende Chinin (Pflanzbestandteil). Ein einzelnes Alkaloid allein wird von Arzneibuch nur im System mit im Hydrostatat empfindlich. Bei der Bestimmung der Chloroform schreitet das Arzneibuch qualitative Bestimmen zu Chinin vor.

Endlich sei noch bemerkt, daß der Nachweis der vorgeschriebenen Alkaloidgehaltes in einem Extrakt oder einer Flüssigkeit nicht genügt, dass als nicht bezeichnend zu dürfen. Die betreffenden Alkaloide können einem indifferenten Substrat anhängen worden sein. Die medizinische Wirkung dieser Präparate wird aber gerade von der Summe der in hoch enthaltenen Stoffe hervorgehoben und unterscheidet sich häufig wesentlich von der der isolierten Alkaloide (Opiumextrakt, Morphin und Morphium, Bromkalium und Thyreoidin). Das D. A. V. läßt in keinem dieser Präparate andere Stoffe, als die Alkaloide bestimmen. Dies könnte aber in der Zukunft wohl vorkommen. Der Vorschlag, das Gerbstoff und

¹⁾ Es versteht sich, daß die Pflanze für die geschwammförmige Bestimmung.
²⁾ Nach H. B. D. 1897, S. 174.
³⁾ Vergleichliche Alkalibestimmungsmethode nach verschiedenen Methoden bei Pharmazie in neuer Zeit, vergl. auch Pharm. Ztg. (Jahrg. 1897) — Die für die alkalischen Stoffe angegebenen Methoden von H. B. D. 1897, S. 174. (siehe Alkohole haben besonders C. Frickhoff, Pharm. Ztg. 1897, S. 174. und Pharm. Ztg. 1897, S. 174.)

(Prüfungsbuch nach Göttinger Schulbuch).

Das Alkaloid wird durch Alkali bei gemächl. u. l. mit Aether oder Chloroform odet einer Mischung von beidem aufgenommen¹⁾.

Von der Aether-Chloroform-Lösung der Alkaloids wird ein bestimmtes Vol. abgemessen und 1/10 bis 1/20 davon abdestillirt. Dies hat nicht nur den Zweck das Vol. zu vermindern, sondern auch etwa vorhandene Ammoniak zu entfernen, welches sonst bei der nachfolgenden Titration als Alkaloid fungiren würde. Gypsische flüchtige Basen (Methylamin, Trimethylamin ?) verflüchtigen sich nach Meyer²⁾ erst beim völligen Verdampfen bis zur Trocknung. Es ist demnach vorzuziehen, wenn Ammoniak vorhanden ist, entgegen der Angabe des D. A., völlig ab zu destilliren. Hat man die Alkaloidlösung nur teilweise einge dampft, dann werden die Alkaloids durch Reinigung der Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen, hat man zur Trockne verdampft, dann hat man die Alkaloids in Aether und Chloroform und fast verdünnter Salzsäure lösen. Die salzsaure Lösung filtrirt und wiederholt alkalisch gemacht und das Alkaloid mit Aether oder Chloroform ausgezogen. Diese Lösungen werden entweder verdunstet und die zurückbleibende Alkaloids gezogen, oder man versetzt diese mit einem bestimmten Volumen 1/10 oder 1/20 n-Salzsäure die Alkaloids. — Die reine Alkaloidslösung wird auf ein bestimmtes Vol. (meist 100 Ccm) gebracht und in einem Teil davon die überschüssige Säure mit 1/10 oder 1/20 n-Kalilauge zurücksetzen, wobei entweder Jodstärke (gelbes) oder Kaliumstärke (bei drei Citralosen) als Indikatorien verwendet werden. In einigen Fällen wird auch die überschüssige Säure der gesamten Lösung zurückgesetzt.

Es ist noch besonders zu bemerken³⁾, daß Chloroform nicht länger von Alkaloids lösen nicht lange (aber Nacht) stehen dürfen da

1) Von C. C. Keller (Bericht. Wechscheide, J. Pharm. 1892, 1893) wird angegeben, daß eine Mischung der Alkaloids besonders G. Löffler, Apothekerzeitung 1896, 27, 273) hinsichtlich der Kalilauge Verdünnung 1:1000 mit Wasser (C. Franke, Apothekerzeitung, 1906, 21 und 244) sowie die Wirkung von Chloroform und Lösung. — Die Alkaloids muß in der Lösung nicht in Form von Säuren, sondern als Salze, Glycerate, Nitrosalate, Acetylalate, Sulfosalate, Nitrosalate, Citronate, Apomorphine, Farnole dieser Art (u. a.) und selbst diese bei Lösung oder Säure hergestellt werden. (Schweizer Apothekerzeitung, 1906, 21) (siehe auch: v. H. Kautzsch in Götting). Wasserlösliche Alkaloids lösen sich durch Verdünnung der gesamten Alkaloids. Die Glycerate werden, wie auch die Wasserlöslichen durch Alkaloids vollständig. — Über die Wirkung durch Alkaloids zugewandene Alkaloids v. a. S. 14.

2) Man stellt auf diese Weise nicht in allen Fällen die gesamte Alkaloids (Pflanzstoffe etc., Farnstoffe, Farnstoffe, vgl. unter Chloroform S. 21) abdestillirt 1896, 273.

3) Es ist auch der Abdestillirung Aether beim Chloroform welche in Alkaloidslösungen verwendet, so soll man sich, in der Lösung diese enthalten dürfen, wenn sie vollständig abdestillirt werden sollen und diese beschreiben.

4) vgl. auch Keller, Pharm. Zeitg. 1895, II, 112.

bei der Zersetzung des Chloroforms Salzsäure entsteht ($\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}$). Dies hat besonders bei der nachherigen titrimetrischen Bestimmung einen großen Fehler zur Folge, da 36,5 g HCl z. B. 324 g Chinin neutralisieren.

Die titrimetrische Alkaloidbestimmungsmethode hat vor der gewichtsanalytischen den Vorzug, daß Stoffe, welche neben den Alkaloiden von Aether-Chloroform aufgenommen werden, das Resultat nicht wie bei dieser beeinflussen; außerdem werden Alkaloide, welche mit starken Säuren keine neutralen Salze bilden, nicht mittitriert (Narcotin neben Morphin). Sie erfordert aber sehr exaktes Arbeiten und scharf eingestellte Maßflüssigkeiten. Sie enthält die Unsicherheit des Farbumschlags der Indikatoren. Zum Vergleich empfiehlt es sich, in einem Teil der sauren Lösung die Alkaloide gewichtsanalytisch zu bestimmen. Hierzu macht man die salzsaure Lösung wieder alkalisch und schüttelt das gereinigte Alkaloid mit Aether-Chloroform aus. Die Aether-Chloroform-Lösung wird in einem gewogenen Erlenmeyerkölbchen verdunstet und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet¹⁾.

Bei der ersten Extraktion der Alkaloide aus der Pflanze etc. ist Aether allein der Chloroformäthermischung vorzuziehen, da er weniger fremde Stoffe löst als Chloroform²⁾.

Man erfährt bei der titrimetrischen Bestimmung die Menge sämtlicher Alkaloide, welche normale Salze liefern, bei der gewichtsanalytischen die sämtlichen, überhaupt vorhandenen Alkaloide³⁾, soweit sie in den bei der Bestimmung benützten organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Hierbei wird z. B. das sehr verbreitete, für den arzneilichen Wert der betreffenden Pflanze etc. nicht in Betracht kommende Cholin (?) mitbestimmt. Ein einzelnes Alkaloid allein wird vom Arzneibuch nur im Opium und im Hydrastisextrakt ermittelt. Bei der Bestimmung der Chinabasen schreibt das Arzneibuch qualitative Reaktionen auf Chinin vor.

Endlich sei noch bemerkt, daß der Nachweis des vorgeschriebenen Alkaloidgehaltes in einem Extrakt oder einer Tinktur nicht ausreicht, diese als echt bezeichnen zu dürfen. Die betreffenden Alkaloide können einem indifferenten Substrat einverleibt worden sein. Die medizinische Wirkung dieser Präparate wird aber gerade von der Summe der in ihnen enthaltenen Stoffe hervorgebracht und unterscheidet sich häufig wesentlich von der der isolierten Alkaloide (Opiumextrakt, -tinktur und Morphin; Brechnußtinktur und Strychnin). Das D. A. V. läßt in keinem dieser Präparate andere Stoffe, als die Alkaloide bestimmen; dies könnte aber in der Zukunft nötig werden. Der Vorschlag, den Gerbstoff und

1) Es mehren sich die Stimmen für die gewichtsanalytische Bestimmung.

2) M e r c k, Jahresbericht 1900, S. 10.

3) Vergleichende Alkaloidbestimmungen nach verschiedenen Methoden hat Beckurts in großer Zahl ausgeführt, s. Apoth. Ztg. Jahrg. 1903. — Die für die einzelnen Fälle nötigen Modifikationen der Keller'schen Methode haben besonders G. F r o m m e, sowie A. P a n c h a u d ausgearbeitet, s. Apoth. Ztg. 1904, 731, 740; Berichte von C ä s a r und L o r e t z.

die organischen Säuren darin zu bestimmen, ist von Thoms¹⁾ gemacht worden.

1. Alkaloidgehalt der Chinarinde, der -Extrakte, -Tinkturen etc.

Die in Betracht kommenden Alkaloide sind:

Chinin und das isomere Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Sie geben die Thalleiochinreaktion (?) und ihre schwefelsaure Lösung zeigt Fluorescenz.

Cinchonin und das isomere Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Sie geben nicht die Thalleiochinreaktion und ihre schwefelsaure Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Alle sind Derivate des Chinolins (?).

Die Säuren sind besonders: Chinasäure (Tetraoxy-hexahydro-benzoesäure) (?) und Chinagerbsäure.

a. Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Rinde.

Methode des D. A. V., etwas modifiziert.

Man übergießt 12 g feines Chinarindenpulver in einer Arzneiflasche mit je 30 g Chloroform und Aether²⁾, sowie nach kräftigem Schütteln mit je 5 ccm Natronlauge und Wasser und läßt unter kräftigem Schütteln drei Stunden lang stehen. Man fügt dann 60 g Aether hinzu, schüttelt kräftig und filtriert nach eingetretener Klärung 80 g des Chloroformäthergemisches (= 8,0 g Rinde) durch ein trockenes gut bedecktes Filter in ein Erlenmeyerkölbchen. Die Aetherchloroformlösung wird im Wasserbad völlig abdestilliert und der Rückstand (die unreinen Alkaloide) wieder in einem Gemenge von 15 g Chloroform und 25 g Aether gelöst. Die Lösung spült man quantitativ in einen Scheidetrichter und entzieht ihr behufs Reinigung der Alkaloide durch Schütteln mit 20 ccm verdünnter Salzsäure die Alkaloide; man fügt hierbei soviel Aether hinzu, daß die Aetherchloroformlösung oben schwimmt. Die salzsaure Lösung wird in einem zweiten Scheidetrichter abgelassen und die Aetherchloroformlösung noch zweimal mit wenig Salzsäure ausgeschüttelt. Man macht sodann mit Soda alkalisch und schüttelt mit etwa 20 ccm Chloroform aus³⁾. Den Chloroformauszug läßt man in einen Scheidetrichter abfließen, spült mit wenig Chloroform nach und schüttelt nun mit 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure aus, nach Zusatz von soviel Aether, daß das Chloroformäthergemisch oben schwimmt. Die saure Flüssigkeit wird in einen Meßkolben von 100,0 ccm durch ein kleines nasses Filter filtriert und der Scheidetrichter mehrmals mit Wasser ausgespült. Schließlich füllt man auf 100,0 auf. Man mißt 50,0 ccm ab, fügt 50 ccm Wasser hinzu, dann Hämatoxylin und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge auf bläulichviolett. Es sollen mindestens 8,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure für die Alkaloide verbraucht werden. Man nimmt bei der Rech-

1) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **13**, 240. 1903.

2) Nach Merck ist Aether allein geeigneter. In heißen Ländern wird man Chloroform allein benützen müssen. In absolutem Aether ist Chinin nach Hille (Arch. Pharm. **241**, 59. 1903) ziemlich schwer löslich (etwa 1 : 50), in alkoholhaltigem, wie es der gewöhnliche Aether stets ist, und in wässrigem ist es dagegen leichter löslich.

3) Nach G. Fromme im Pharmakopoe-Bericht von Cäsar und Loretz 1911. Wenn sich die Chloroformschicht nicht klar abhebt, fügt man nach Fromme Tragantpulver hinzu.

... (faint text) ...

1) Bei den Chlorid- und Sulfid- ...

Die organischen Säuren darin zu bestimmen, ist von Trautsky gemacht worden.

1. Alkaloidgehalt der Chinariade, der -Extrakte, -Tinkturen etc.

Die in Betracht kommenden Alkaloide sind:

Chinin und das isomere Chinidin, $C_{20}H_{21}NO_2$ Sie geben die Thalleiochinreaktion (1) und ihre schwachsaure Lösung zeigt Fluoreszenz.

Cinchonin und das isomere Cinchonidin, $C_{20}H_{21}NO_2$ Sie geben nicht die Thalleiochinreaktion und ihre schwachsaure Lösung zeigt keine Fluoreszenz.

Alle sind Derivate des Chinolins (2).

Die Säuren sind besonders: Chinarsäure (Tetraoxy-hexahydro-benzoesäure) (3) und Chinagerbstsäure.

2. Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Rinde.

Methode des D.-A. V., etwas modifiziert.

Man überzieht 12 g feines Chinabariumpulver in einer Arzneiflasche mit 10 g Chloroform und Aether¹⁾, sowie auch kräftigen Spiritus mit je 5 cm Benzolnatrium und Wasser und läßt unter kräftiger Schütteln drei Stunden lang stehen. Man fügt dann 60 g Aether hinzu, schüttelt kräftig und läßt nach eingetretener Kühlung 10 g des Chloroform-Aethergemisches (= 80 g Rinde) durch ein weiches porcellenes Filter in ein Erdsenpfeilglas. Die Ammoniumformlösung wird im Wasserbad völlig verdunstet und der Rückstand mit reinem Alkohol wieder in einem Gemenge von 25 g Chloroform und 25 g Aether gelöst. Die Lösung scheidet man quantitativ in einem Scheidetrichter und versetzt die behaltene Menge des Alkaloids durch Schütteln mit 20 cm verdünnter Salzsäure die Alkaloide; man läßt hierauf wieder Aether hinzu, daß die Ammoniumformlösung oben schwimmt. Die vollständige Lösung wird in einem zweiten Scheidetrichter abgetrennt und die Ammoniumformlösung nach nochmal mit wenig verdünnter Salzsäure. Man wäscht wieder mit beide Schichten und schüttelt mit etwa 20 cm Chloroform nach. Das Chloroformgemisch läßt man in einem Scheidetrichter abfließen, wäscht mit wenig Chloroform nach und schüttelt mit nur 10 g und läßt abfließen von, nach Zusatz von wenig Aether, daß das Chloroformgemisch oben schwimmt. Die neue Flüssigkeit wird in einem Maßkolben von 100 cm mit 10 cm Lösung reiner Fluorbor- säure und der Scheidetrichter nochmals mit Wasser ausgewaschen. Schließlich läßt man auf 100 cm ab. Man füllt jetzt etwa 20, Dige 20 cm Wasser hinzu, dazu 10 cm Essigsäure und versetzt mit 1/10 N-Kalklösung auf Mäglichkeit. Es sollen mindestens 2,5 cm 1/10 N-Kalklösung für die Alkaloide verbraucht werden. Man füllt bei der Nach-

1) Bei Dänisch, Pharm. Ges. II, 340, 1902.
2) Nach Malyck ist Aether allein geeigneter. In hohen Lösungen wird man Chloroform allein benutzen können. In verdünnten Aether ist Chinin nach H. H. v. Siedl Pharm. 281, 19, 1905) ähnlich schwerlich (wegen 2000), weil die Chloroformlösung, welche der verdünnte Aether nicht ab- und in wässrige. In so dünnen Lösungen nicht.
3) Nach G. F. S. in Pharm. Ges. Bericht von C. G. und L. G. 1902. Hier: Weig und die Chloroformlösung nicht klar abtrennt, läßt man nach F. G. v. Trautsky'scher Methode.

nung an (willkürlich), daß Chinin (= 324,2) und Cinchonin (= 294,2) zu gleichen Mol. vorhanden seien; hiernach entsprechen 10 Liter $\frac{1}{10}$ n-Säure = $\frac{324,2 + 294,2}{2}$ = 309,2 g Alkaloid. 8,4 · 0,0309 = 0,260 g Alkaloid in 4 g Rinde oder rund 6,5 $\frac{0}{0}$.

Da die Titration mit Hämatoxylin nicht ganz genau ist (s. oben S. 67), mißt man andererseits, um die Alkaloide auch gewichtsanalytisch zu bestimmen, 40 ccm (= 3,2 g Rinde) der sauren Lösung in einen Zylinder, übersättigt mit Sodalösung, fügt 75 ccm Aether hinzu und schüttelt kräftig. 50 ccm der ätherischen Alkaloidlösung (= 2,01 g Rinde) verdunstet man sodann in einen gewogenen Kölbchen im Wasserbade und trocknet bei 100 $^{\circ}$, nach *Frerichs* bei 60–70 $^{\circ}$, bis zur Gewichtskonstanz: Es müssen mindestens 0,131 g Alkaloid (= 6,5 $\frac{0}{0}$) erhalten werden.

Zum Nachweis von Chinin in dem isolierten Alkaloidgemenge löst man einen Teil in verdünnter Schwefelsäure: Die Lösung muß blau fluoreszieren; zu dieser Lösung fügt man hierauf $\frac{1}{6}$ Vol. Chlorwasser und sogleich überschüssiges Ammoniak: Die Flüssigkeit muß smaragdgrün werden (*Thalleiochin*).

Nach *G. Fromme* liefert das Verfahren des *D. A. V.* bei hochprozentigen Rinden zu niedere Werte. Ein Verfahren, das in allen Fällen richtige Resultate gibt, ist das folgende von *G. Fromme*¹⁾ ausgearbeitete. Man verwendet einerseits das lufttrockene Pulver, andererseits macht man eine Feuchtigkeitsbestimmung, indem man etwa 1,0 g in einem Filtertrockenglas bei 100 $^{\circ}$ mehrere Stunden trocknet und dann wägt.

Man erhitzt 2,5 g feines oder grobes lufttrockenes Pulver mit 2 ccm reiner Salzsäure (25 $\frac{0}{0}$) und etwa 20 ccm destilliertem Wasser in einem etwa 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben 10 Minuten im Dampfbade, setzt nach dem Erkalten 50 g Aether und 25 g Chloroform zu, schüttelt einmal kräftig durch, fügt dann 5 ccm Natronlauge (von 15 $\frac{0}{10}$) hinzu und schüttelt das Gemisch 10 Minuten hindurch anhaltend und kräftig. Nach Zusatz von 1,5 g Tragantpulver wird nochmals kräftig geschüttelt. Von dem nun klaren Aether-Chloroformgemisch werden durch fettfreie Watte in eine zuvor sehr sorgfältig mit Salzsäure, dann mit Wasser gereinigte 200 g-Flasche 60 g (entsprechend 2 g Rinde) abfiltriert und das Filtrat zur Bestimmung der Alkaloide auf gravimetrischem oder titrimetrischem Wege wie folgt verwendet:

a) gravimetrisch.

Das Filtrat (60 g = 2 g Rinde) wird in einem Schütteltrichter nacheinander mit 20–10–10 ccm 1-prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt. Die sauerwässrigen Ausschüttelungen werden jeweils sofort in eine Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt filtriert und einige Tropfen der letzten Ausschüttelung in einem Reagensglase mit einem Tropfen Quecksilberkaliumjodid-Lösung versetzt; tritt noch eine Opaleszenz auf, so muß ein viertes Mal mit 10 ccm 1-proz. Salzsäure ausgeschüttelt werden. Die vereinigten Filtrate werden nun mit 15 ccm Chloroform versetzt und mit Ammoniaklösung eben übersättigt; dann wird kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen wird das Chloroform durch ein doppeltes Filter in ein tariertes Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Inhalt filtriert, die wässrige Flüssigkeit noch zweimal mit je 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt, letzteres durch obiges doppeltes Filter dem Chloroformauszug zugefügt und das Chloroform sogleich abdestilliert (oder falls man es nicht auffangen will, verdunstet), der Rückstand bei 100 $^{\circ}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die gefundene Gewichtsmenge gibt die Alkaloidmenge in 2 g lufttrockener Rinde an.

1) *Ber. von Cäsar und Loretz* vom Sept. 1909, S. 76 ff.

b) Titrimetrisch.

Vom Filtrat (60 g = 2 g Rinde) wird das Aether-Chloroformgemisch unmittelbar nach dem Ausschütteln der Alkaloide durch Destillation (oder, falls man dasselbe nicht auffangen will, durch Abdampfen) entfernt, der Rückstand in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm Aether und 30 ccm Wasser versetzt und unter jedesmaligem Umschütteln mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure nach Zusatz von einigen Tropfen Hämatoxylinlösung titriert. Gegen das Ende der Titration sind noch weitere 10 und 30 ccm Wasser zuzusetzen. Die Titration ist beendet, sobald die Flüssigkeit zitronengelbe Farbe angenommen hat.*

Würde z. B. ein Feuchtigkeitsgehalt von 5% und ein Alkaloidgehalt von 7% gefunden, so enthält die trockene Rinde $\frac{100 \cdot 7,0}{95} = 7,4\%$ Alkaloide.

J. Katz¹⁾ bestimmt die Alkaloide der Chinarinde, indem er sie durch Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Chlornatrium in die zweisäurigen Salze (z. B. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$) verwandelt und sodann die gesamte Salzsäure in alkoholischer Lösung mit Poirriers Blau²⁾ als Indikator mit alkoholischer $\frac{1}{10}$ n-Lauge titriert (1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge = $\frac{1}{50}$ Chinin).

Will man das Chinin allein bestimmen, so extrahiert man wie oben 12 g Rinde unter Zusatz von Lauge mit 120 g Aether, wägt 100 g ab und verdampft völlig zur Trockene = Gesamtalkaloid von 10 g Rinde. Dieses wird in 25 ccm 20%iger Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch ein kleines Filter filtriert, das Filter ausgewaschen und das Filtrat wieder auf 50 ccm konzentriert und heiß mit Ammoniak gegen Lackmus oder Curcuma genau neutralisiert: Das bei Gegenwart von Ammoniumsulfat sehr schwerlösliche Chininsulfat (?) scheidet sich aus. Nach 6 Stunden filtriert man es auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht es mit 50 ccm Wasser³⁾, trocknet und wägt. Für die 50 ccm Waschwasser addiert man zu dem gewogenen Chininsulfat 19 mg, Charles, Hille l. c.

b. Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Extrakte.

Statt der umständlichen und nach G. Fromme beim alkoholischen- und Fluidextrakt zu niedrige Werte liefernden Methode des D. A. V. benützt man entweder die von G. Fromme⁴⁾ ausgearbeiteten Verfahren oder das von Merck angegebene.

1. Wässriges Chinaextrakt nach G. Fromme.

Man schüttelt 3 g Extrakt in einem Fläschchen von 50 g mit 29,5 g destilliertem Wasser, 0,5 g Salzsäure (von 25%) und 0,2 g Kieselguhr gut durch und filtriert nach $\frac{1}{4}$ Stunde 25 g (= 2,5 g Extrakt) durch ein glattes Filter von 4 bis 5 cm Durchmesser in eine 200 g-Flasche. Man fügt 25 g Chloroform und 50 g Aether hinzu, schüttelt um, übersättigt mit 3 g Natronlauge und schüttelt während 10 Minuten oft und kräftig. Alsdann wird mit 1,5 g Tragantpulver einmal gut durchgeschüttelt. Von dem nun klaren Chloroformätherauszuge werden 60 g (= 2 g Extrakt) durch einen fettfreien Wattebausch abgossen und zur gravimetrischen oder

1) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 20, 316. 1910.

2) Ueber die Titration der Säure von Alkaloidsalzen mit Indikatoren, die alkalinempfindlich sind, s. E. Runne, Apoth. Ztg. 1909, 662.

3) Oder auch mit etwas mehr, bis das Ammoniumsulfat entfernt ist; man bringt dann eine entsprechende Korrektur an: 100 ccm Waschwasser = 0,038 g Chininsulfat.

4) Pharmakopoe-Bericht von Cäsar und Loretz von 1911, S. 23 ff.

... ..

... ..

2. Chinabitterextrakt nach G. Fromme.

Nach demselben 5 g Extrakt mit 10 g verdünnter Weinsäure ...

Das Chinabitterextrakt wird nach dem D. A. V. wegen ...

3. Alkoholisches Chinabitter nach G. Fromme.

10 g des pulverisierten Extrakt werden in einem mit ...

... ..

Nach E. Marck's)

Man hat von

... ..

1) Pharm. Ztg. 1896, 12.
2) H. v. S.

3. Chinextrakt

Das Filtrat (200 g = 1 l) wird durch einen Nadeltrichter in eine mit einem Wasserstrahl betriebenen Destillationsvorrichtung geleitet. Das Destillat wird durch Abdestillieren auf dem Wasserbad Mariottes bis zu einem Rest von 100 g Wasser verdunstet und unter vermindertem Druck bis zur Schmelze nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure eingedampft. Gegen die Ende der Destillation wird noch etwas Wasser zugeben. Das Zurückbleibende, sobald die Flüssigkeit eine gewisse Zähigkeit angenommen hat:

Wird x l. im Verdichtungsgrad von 2/3 und im Alkoholgehalt von 25% verdichtet, so enthält die trockene Masse $\frac{200 \cdot \frac{2}{3}}{0.75} = 578$ g Alkohol.

Die Masse 3 enthält die Alkohole der Chinidine, jedoch ist die Destillation mit alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chinonessigsäure in der verdichteten Masse, $C_{12}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ entstanden ist, sodass die gesamte Flüssigkeit in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid-Eisenzugabe zu fälligen gelben oder braunen Salzen (Eisen des 1/2) beträgt = 20 g Chlorid.

Will man das Chinidin allein bestimmen, so verdichtet man die oben 12 g Masse ohne Zusatz von Essigsäure auf 100 g Alkohol, wägt 100 g ab und verdichtet 45% im Tropfen im Destillationsgrad von 10 g Rest. Diese wird in 75% wasserige Ferrichloridlösung gelöst. Die Lösung bringt ein klares Filtrat hervor, das filtriert wird und das Filtrat wieder auf 75% verdunstet und dann mit Ammoniumcarbonat gelöst. Ammoniumcarbonat genau neutralisiert. Das bei Zugabe von Ammoniumcarbonat gelbe schwefelartige Niederschlag ist entfernt und das Filtrat auf 75% verdunstet. Die bei 75% verdunsteten Masse wird mit 100 g Wasser 100 g verdichtet und wägt. Die bei 75% verdunstete Masse beträgt in dem verdunsteten Chinonidat 10 mg. Chlorkalium, HCl etc.

A. Bestimmung des Alkaloidgehaltes des Extraktes.

Mitt der meist üblichen und nach G. Traugott beim alkoholischen und Tinkturextrakt im niedrigen Werte bekannter Methode der D. A. V. braucht man entweder die von G. Traugott angegebenen Verfahren oder die von Meyer angegebenen.

1. Wässriges Chinextrakt nach G. Frouse.

Man verdichtet 2 g Filtrat in einem Filtrationsgrad von 2/3 auf 100 g destilliertes Wasser, 0,5 g Salzsäure zusetzt, 100 g ab wägt. Dann wird durch ein Nadeltrichter auf 1/2 Rest auf 100 g verdichtet. Das Filtrat wird durch ein Nadeltrichter in eine mit einem Wasserstrahl betriebenen Destillationsvorrichtung geleitet. Das Destillat wird durch Abdestillieren auf dem Wasserbad Mariottes bis zu einem Rest von 100 g Wasser verdunstet und unter vermindertem Druck bis zur Schmelze nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure eingedampft. Gegen die Ende der Destillation wird noch etwas Wasser zugeben. Das Zurückbleibende, sobald die Flüssigkeit eine gewisse Zähigkeit angenommen hat:

1) Der Deutsch. Pharm. Ges. 26, 416, 1876.
2) Über die Prüfung der Alkaloide von A. K. Wagner, Journ. Pharm. 1866, 10.
3) Über eine neue Methode zur Bestimmung des Chinonidat- und Chinidin-gehaltes in Chinonidat- und Chinidin-Extrakten, Journ. Pharm. 1866, 10.
4) Über die Prüfung der Alkaloide von A. K. Wagner, Journ. Pharm. 1866, 10.

titrimetrischen Bestimmung genau wie oben S. 71 bei der Chinarinde angegeben, weiter behandelt.

Der D. A. V. fordert mindestens 6,18% Alkaloide.

2. Chinafluidextrakt nach G. Fromme.

Man dampft 8 g Extrakt und 12 g destilliertes Wasser in einem Erlenmeyerkölbchen auf einer Asbestplatte auf etwa 8 g ein, bringt nach dem Erkalten mit Wasser auf 16 g, fügt 0,2 g Kieselguhr hinzu, schüttelt kräftig, filtriert 10 g (= 5 g Extrakt) ab und versetzt mit 50 g Aether und 25 g Chloroform. Nach dem Umschütteln wird mit 3 g Natronlauge (von 15%) übersättigt und oft und kräftig während 10 Minuten durchgeschüttelt. Darnach setzt man 1,5 g Traganthpulver zu, schüttelt kräftig und gießt 60 g (= 4 g Extrakt) des Aetherchloroforms durch einen Wattebausch und verfährt zur gravimetrischen oder titrimetrischen Bestimmung genau wie bei Chinarinde (S. 71) angegeben ist.

Das Chinafluidextrakt soll nach dem D. A. V. wenigstens 3,5% Alkaloide enthalten.

3. Alkoholisches Chinaextrakt nach G. Fromme.

1,5 g fein gepulvertes Extrakt werden in einer mit Pistill tarierten Porzellanschale vorsichtig, ohne Anwendung von Druck, mit etwa der gleichen Menge destilliertem Wasser angerieben. Nach 10—15 Minuten fügt man soviel destilliertes Wasser hinzu, daß das Gesamtgewicht 29 g beträgt, versetzt mit 1 g Salzsäure (von 25%) und rührt gut durch. Nach 10 Minuten filtriert man 25 g (= 1,25 g Extrakt) durch ein glattes Filter von 4—5 cm Durchmesser in eine 200 g-Flasche. Das Filtrat schüttelt man mit 25 g Chloroform und 50 g Aether einmal durch, übersättigt mit 3 g Natronlauge (von 15%) und schüttelt während 10 Minuten oft und kräftig um. Nach Zusatz von 1,5 g Traganthpulver wird noch einmal kräftig geschüttelt. Von dem nun klaren Chloroformätherauszuge werden 60 g (= 1 g Extrakt) durch einen fettfreien Wattebausch abgegossen und zur gravimetrischen oder titrimetrischen Bestimmung wie bei Chinarinde angegeben, weiter behandelt.

Forderung des D. A. V.: Mindestens 12% Alkaloide.

Nach E. Merck¹⁾ werden das wässrige und das alkoholische Extrakt auf dieselbe Weise untersucht²⁾.

Man löst vom wässrigen Extrakt 3 g in 10 ccm Wasser, vom spirituösen verreibt man dieselbe Menge mit 10 ccm Wasser, fügt 10 ccm Sodalösung (1 : 2) hinzu, gießt die Lösung in eine 250 ccm fassende Schüttelflasche und spült zweimal mit je 10 ccm Wasser nach. Man schüttelt sodann mit 150 ccm Aether 5 Minuten lang kräftig durch und überläßt das Gemisch etwa 20 Minuten sich selbst. Wenn sich eine Emulsion gebildet haben sollte, fügt man einige Gramme Traganthpulver hinzu und schüttelt kräftig. Die ätherische Alkaloidlösung gießt man hierauf durch ein trockenes Filter und verwendet je 50 ccm = 1 g Extrakt zur Einzelbestimmung. In einem gewogenen Kölbchen destilliert man 50 ccm ab, trocknet den Rückstand bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz und erfährt direkt den Alkaloidgehalt von 1 g Extrakt.

Will man noch titrieren, so löst man in 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zurück (Hämatoxylin).

1) Jahresbericht 1900, 13.

2) Hille verfährt ähnlich, s. Arch. f. Pharm. 241, 107. 1903.

c) Chinatinkturen.

Will man die Vorschrift des D. A. V. benützen, dann verdampft man nach G. Fromme¹⁾ die Tinktur praktischer nicht in einer Porzellanschale, sondern in einem Kölbchen. Nach G. Fromme verfährt man folgendermaßen: Man verdampft 12,0 g Chinatinktur, bezw. 24,0 g zusammengesetzte Chinatinktur in einem Erlenmeyerkölbchen nach Zusatz von etwa 20 g Wasser und 2 ccm Salzsäure (von 25%) auf etwa 10 g, um den Alkohol zu vertreiben, bringt nach dem Erkalten mit Wasser auf 15,0 g, fügt 0,2 g Kieselguhr hinzu, schüttelt kräftig, filtriert 10,0 g (= 8,0 g einfacher und 16,0 g zusammengesetzter Tinktur) ab etc. wie beim Fluidextrakt. 60,0 g Chloroformätherlösung entsprechen dann 6,4 einfacher und 12,8 zusammengesetzter Tinktur. Dieses Verfahren gibt nach G. Fromme bei der zusammengesetzten Tinktur dieselben Werte wie dasjenige des D. A. V., bei der einfachen höhere.

Nach H. Frerichs²⁾ gehen bei der Darstellung der Tinkturen nach dem D. A. IV.³⁾ rund 76% der Alkaloide, nach dem Perkulationsverfahren 84—91% in die Tinktur über⁴⁾.

d) Bestimmung des Chinins in abgeteilten Pulvern.

Man wägt mehrere, löst in verdünnter Säure, übersättigt mit Soda, äthert das Chinin aus, verdampft die ätherische Lösung in einem tarierten Erlenmeyerkölbchen und wägt das bei 100° getrocknete Chinin.

Für Chininpillen hat W. Lenz⁵⁾ ein Verfahren zur Bestimmung des Alkaloids ausgearbeitet.

2. Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin in den Tollkirschen- und Bilsenkrautblättern, in den -Extrakten und in der Tollkirschenwurzel.

Atropin und Hyoscyamin ($C_{17}H_{25}NO_3 = 289,2$) sind stereoisomer und wie Scopolamin, Cocain, Derivate des Tropans (?). Da Hyoscyamin unter dem Einfluß von Alkalien in Atropin übergeht, erhält man bei der Isolierung der Alkaloide unter Anwendung von Alkalien stets dieses letztere allein. Will man das Hyoscyamin isolieren, so muß mit saurem Wasser extrahiert werden.

Die Wurzel von Atropa Belladonna enthält fast ausschließlich Hyoscyamin, das Kraut Hyoscyamin und Atropin, die Beeren lediglich Atropin.

Die Säuren von Atropa Belladonna sind besonders: Aepfelsäure (?), Bernsteinsäure (?) und Chrysatropasäure (= Oxy-methoxycumarin?). Die Lösungen der letzteren Säure fluorescieren auf Zusatz von Alkalien (Ammoniak) blau. Sämtliche Auszüge der Pflanze zeigen diese Reaktion.

Die Extrakte werden vom D. A. V. aus dem frischen Kraute dargestellt.

1) l. c. S. 22.

2) Apoth. Ztg. 1910, 836.

3) Die Darstellung nach dem D. A. V. geschieht ebenso.

4) Ueber die Percolation der Tinkturen überhaupt s. die ausführliche Arbeit von J. Herzog, Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 15, 107. 1905; 16, 359. 1906.

5) Apoth. Ztg. 1909, 366; Arbeiten aus dem Pharm. Institut der Universität Berlin 7, 63. 1909.

a) Tullkirschen- und Bismutarsenidpräparat.

Nach G. F. (1841) gibt die Vorschrift des D. A. V., die folgende Drogen dieselbe bei guter Resultate. Man verfährt entweder nach der oder nach der Methode von Keller (D. Pharm. 7).

Das D. A. V. verlangt in dem Tullkirschenpräparat wenigstens 0,25% in dem Bismutarsenidpräparat wenigstens 0,02% Alkaloid.

Verfahren von Keller (D. Pharm. 7).

1. Zerlegung des Festkörperspräparates (wie bei der Chloridm.)
2. Bestimmung des Alkaloidgehaltes.

Man kocht 10 g Lithioniumsalz mit 100 g Äther in einer Arzneiflasche von 250 ccm. Hgt nach 2 Minuten 10 g Ammoniumchlorid von reiner Qualität und schüttelt bei halbemittlerer Umdrehung oft und häufig durch. Man lässt abkühlen durch einen mit heftiger Wärme locker umgebenen, mit Glasstopfen bedeckten Trichter von 20, 2 cm Durchmesser des Äthers in eine Arzneiflasche nach 24 oder etwa 1 g Wasser zu schütteln; dann kräftig durch und wieder etwa 24 bis 36 Stdn. Wenn das Wasser mit dem mit etwa verdünntem Ursubstanz an Boden der Flasche sich abgesetzt haben, werden 20 g oder mehr wie möglich — je nach entsprechend 1 g Pulver — klar abgeseigt und in einem Kolbenstübchen nachgewaschen mit 15–20–25 ccm 1 proz. Salzsäure angesäuert. Die sauren Ammoniumsalze werden nach vollständiger Klärung in einer Arzneiflasche durch Schütteln mit Ammoniumcarbonat und nach Absetzen mit 25–35–40 ccm Chloroform angesäuert und nach sorgfältigem Absetzen in Chloroform-Verbindungen in ein neues beheiztes Kolbenstübchen von 100 ccm durch die doppelte gleiche Filter von 2–4 cm Durchmesser abgeseigt, das Chloroform abdestilliert und das Filtrat bei gelinder Wärme abdestilliert (oder, will man es nicht aufhängen, abdestilliert). Rückstand destilliert mit 10 ccm Äther aufgewaschen. Dieser Äther wird wieder verdunstet und der Rückstand im Restkolben bei 20 Grad Celsius getrocknet und dann gewogen. Betrag des Mittels der klar abgeseigten Ammoniumsalze 100 g. so gibt das gefundene Gewicht die in 10 g Lithioniumsalz gelohene Menge an Alkaloiden an. — Für mikroskopische Bestimmung wird der in Kolben verbleibende Rückstand in 1–2 ccm absoluten Alkohol gelöst, die Lösung mit etwa 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Harnsäurelösung bei 60 bis 70 Grad Celsius bei 20 Grad Celsius abgedunstet.

b) Tullkirschen- und Bismutarsenidpräparat.

Nach Marx (7) und Thoms (7) befolgt die Methode des D. A. V. um 20–30% zu hohe Werte für Alkaloid. Dies rührt besonders daher, daß flüchtige Basen (Histamin etc.) welche im Kalksalz vorhanden sind, mitbestimmt wurden; außerdem von der Alkalität des Wassers, die oben 3. 6), welche bei 100 n-Säure in Betracht kommt.

Man verfährt nach den Angaben des D. A. V. Eine etwa gelohene Resultate besitzt man mittels Feingehaltspulver. Will man wissen, so

1) Pharmaziegeschichte von Göber und Lorenz von Jena, 1841, S. 17.
 2) Bericht von Göber und Lorenz von Jena, 1841, S. 87.
 3) Jahresbericht DMR 2. Jahrgang 1841, Berlin in einer einfachen Bestimmungsmethode für Alkaloidgehalt des Filtrates angegeben.
 4) Das D. Pharm. Ges. 12. Jahrgang 1841.

2) Cholinchloride.

Will man die Vertheilung des D. A. V. bestimmen, dann verfährt man nach H. Frey (17) die Tinktur verdünnter Asche in einem Kupfergefäß, welches je einen Kubikcent. Natriumchlorid enthält, mit Kupferacetat. Man versetzt mit 2 g Ammoniumacetat, löst mit 2 g ammoniumessig. Chlorid in einem Erlenmeyerkolben nach Zusatz von etwa 20 g Wasser und 2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) auf 10 g, zerlegt Alkohol abzuwaschen, kocht sich den Rückstand mit Wasser auf 15 g. Mit 2 g Kaliumjodid löst, schließt ein wenig Natriumacetat (ca. 5 g) zu, färbt mit 10 g ammoniumessig. Chlorid ab, wie oben. Nachher mit 2 g Chloroformlösung versetzen, dann 10 g verdünnter Asche mit 10 g ammoniumessig. Chlorid. Dieses Verfahren gibt nach G. Frey (18) bei der ammoniumessig. Tinktur dieselben Werte wie folgende des D. A. V. bei der verdünnten Asche.

Nach H. Frey (17) ergibt bei der Verdünnung der Tinkturen nach dem D. A. V. 7 und 20% der Alkaloide, nach dem Farnelektrolytischen Kjeldahl's in der Tinktur 100%.

3) Bestimmung des Chlors in abgetrenntem Pulver.

Man wägt mehrere, bei m. möglicher Feinheit, zerhackte mit Wasser, wäscht die Masse von vollständig in überreichlicher Lösung in gleich viel Wasser, Erlenmeyerkolben und wägt die bei 100° getrocknete Masse.

Für Chlorbestimmungen bei W. L. (19) als Verfahren zur Bestimmung der Alkaloide angegeben.

2. Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin in den Tollkirschen- und Bilsenkrautblättern, in den Extrakten und in der Tollkirschenwurzel.

Atropin und Hyoscyamin (C₁₇H₂₃NO₃=285,3) sind stereoisomer und wie Scopolamin, Cocain, Derivat der Tropansäure. Da Hyoscyamin unter dem Einfluß von Alkalien in Atropin übergeht, erhält man bei der Behandlung von Alkaloiden unter Anwendung von Alkalien stets dieses letztere allein. Will man die Hyoscyamin bestimmt, so muß mit kaltem Wasser extrahiert werden.

Die Wurzel von *Atropa belladonna* enthält fast ausschließlich Hyoscyamin, das Kraut Hyoscyamin und Atropin, die Beeren lediglich Atropin.

Die Samen von *Atropa belladonna* sind besonders reichhaltig an Benzoesäure (I) und Chrysothymol (II) (= Desmethoxy-scopolamin). Die Lösung der letzteren Samen in Wasser zerfällt auf Zusatz von Alkalien (Ammoniak) beim künstlichen Anlagern der Pflanze zeigen diese Reaktion.

Die Extrakte werden von H. A. V. von dem hiesigen Kreis dargestellt.

- 1) H. A. V. 21.
- 2) Apoll. 27. 1810. 311.
- 3) Die Darstellung nach dem D. A. V. geschieht ebenso.
- 4) Über die Paracelsus'sche Darstellung vgl. die ausführliche Abhandlung von J. Herwig. Ein. Deutsch. Pharm. Ges. 12. 27. 1898. 28. 1899.
- 5) Apoll. 27. 1810. 311. Abhandl. von der Pharm. Fakultät der Universität Bonn 2. 11. 1868.

a) Tollkirschen- und Bilsenkrautblätter.

Nach G. Fromme¹⁾ gibt die Vorschrift des D. A. V., die für beide Drogen dieselbe ist, gute Resultate. Man verfährt entweder nach ihr oder nach der Methode von Keller-G. Fromme²⁾.

Das D. A. V. verlangt in den Tollkirschenblättern wenigstens 0,3%, in den Bilsenkrautblättern wenigstens 0,07% Alkaloid.

Methode von Keller-G. Fromme.

1. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes (wie bei der Chinarinde).
2. Bestimmung des Alkaloidgehaltes.

Man übergießt 15 g lufttrockenes Pulver mit 150 g Aether in einer Arzneiflasche von 250 ccm, fügt nach 5 Minuten 10 g Ammoniaklösung (von 10%) hinzu und schüttelt bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durch. Man filtriert alsdann durch einen mit fettfreier Watte locker verstopften, mit Glasplatte bedeckten Trichter von ca. 2 cm Durchmesser den Aether in eine Arzneiflasche rasch ab, setzt etwa 1 g Wasser zu, schüttelt damit kräftig durch und überläßt einige Zeit der Ruhe. Wenn das Wasser und damit auch etwa vorhandene Unreinigkeiten am Boden der Flasche sich abgesetzt haben, werden 100 g oder soviel wie möglich — je 10 g entsprechend 1 g Pulver — klar abgegossen und in einem Schütteltrichter nacheinander mit 15—10—10 ccm 1 proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die sauren Ausschüttelungen werden nach vollständiger Klärung in eine Arzneiflasche filtriert, alsdann mit Ammoniak übersättigt und nach einander mit 20—15—10 ccm Chloroform ausgeschüttelt und nach jeweiligem Absetzen die Chloroformausschüttelungen in ein zuvor tariertes Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm durch ein doppeltes glattes Filter von 3—4 cm Durchmesser abfiltriert, das Chloroform alsdann sogleich nach der Filtration bei gelinder Wärme abdestilliert (oder, will man es nicht auffangen, abgedunstet), Rückstand dreimal mit je etwa 5 ccm Aether aufgenommen, dieser jedesmal wieder verdunstet und der Rückstand im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen. Betrag die Menge des klar abgegossenen Aetherausganges 100 g, so gibt das gefundene Gewicht die in 10 g lufttrockenen Pulvers enthaltene Menge an Alkaloiden an. — Zur maßanalytischen Bestimmung wird der im Kolben verbliebene Rückstand in 1—2 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit etwa 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Hämatoxylinlösung und mit $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert.

b) Tollkirschen- und Bilsenkrautextrakt.

Nach Merck³⁾ und Thoms⁴⁾ lieferte die Methode des D. A. IV. um 20—50% zu hohe Werte für Alkaloid. Dies rührte besonders daher, daß flüchtige Basen (Methylamin etc.), welche im Extrakt vorhanden sind, mitbestimmt wurden; außerdem von der Alkalität des Wassers (s. oben S. 65), welche bei $\frac{1}{100}$ n-Säure in Betracht kommt.

Man verfährt nach den Angaben des D. A. V. Eine etwa gebildete Emulsion beseitigt man mittels Traganthpulver. Will man wägen, so

- 1) Pharmakopoe-Bericht von Cäsar und Loretz vom Jan. 1911, S. 33.
- 2) Bericht von Cäsar und Loretz vom Sept. 1909, S. 87.
- 3) Jahresbericht 1900, 7 und 195; daselbst ist eine einfache Bestimmungsmethode der Alkaloide in den Extrakten angegeben.
- 4) Ber. D. Pharm. Ges. 13, 244. 1903.

verdampft man die letzten Chloroformauszüge in einem tarierten Kölbchen¹⁾.

Das Tollkirschenextrakt soll 1,5 ‰, das Bilsenkrautextrakt 0,5 ‰ Hyoscyamin enthalten und sie sind auf diesen Gehalt einzustellen.

Thoms²⁾ bestimmt das Alkaloid der Extrakte mittels Kaliumwismutjodid.

e) Tollkirschenwurzel.

Nach Keller-Fromme³⁾.

1. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes (wie bei der Chinarinde, S. 71).
2. Bestimmung des Alkaloidgehaltes.

Man übergießt 13 g mittelfein gepulverte Belladonnawurzel in einer Arzneiflasche von 200 ccm mit 130 g Aether, fügt 7 g Natronlauge (von 15 ‰) hinzu und schüttelt bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durch. Vom Aetherauszuge gießt man soviel wie möglich durch einen fettfreien Wattebausch in eine Arzneiflasche von 200 ccm, setzt etwa 1 g Wasser zu und schüttelt tüchtig durch, gießt nach völliger Klärung 100 g davon (oder soviel als möglich, je 10 g = 1 g Wurzel) in eine Arzneiflasche von 100 ccm Inhalt und schüttelt nacheinander mit 30—15—15 g 1 ‰iger Salzsäure im Scheidetrichter aus. Die in einer Arzneiflasche von 200 ccm vereinigten, eventuell filtrierten, sauerwässerigen Auszüge werden hiernach mit Ammoniaklösung eben alkalisch gemacht und nacheinander mit 25—10—10 g Chloroform in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die einzelnen Chloroformauszüge filtriert man durch ein doppeltes glattes Filter von 3—4 cm Durchmesser in ein zuvor genau tariertes Erlenmeyerkölbchen von ca. 100 ccm, destilliert das Chloroform sofort im Dampfbade ab, nimmt den Rückstand dreimal mit je 5 ccm Aether auf und verdunstet diesen. Schließlich wird im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei 100 g Aetherauszug wird so der Alkaloidgehalt von 10 g Belladonnawurzel gefunden.

Zur titrimetrischen Bestimmung verfährt man wie es oben bei den Extrakten beschrieben ist S. 75.

3. Strychnosalkaloide in der Brechnuss, dem Brechnussextrakt und der -tinktur.

Man bestimmt die beiden Alkaloide Strychnin und Brucin. Säuren sind Aepfelsäure und Gerbsäure.

Das Strychnin ist in Aether nur sehr wenig löslich.

a) Alkaloidgehalt der Brechnuß.

Nach G. Fromme⁴⁾ verfährt man am besten nach der Methode Keller-Fromme⁵⁾.

1) Die verwendeten 20,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure enthalten nur 0,0073 g HCl; ist dieser Wert um 0,5 mg unrichtig, so macht dies etwa 4 mg beim Atropin aus. Enthält das Extrakt 1,5 ‰ Alkaloide, so titriert man schließlich aus 2 g Extrakt 30 mg Base.

2) Arbeiten aus dem Pharm. Institut der Univ. Berlin **3**, 57. 1906; Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **15**, 85. 1905.

3) Bericht von Cäsar und Loretz vom Sept. 1909, S. 95.

4) Pharmakopoe-Bericht von Cäsar und Loretz vom Jan. 1911, S. 56.

5) Bericht von Cäsar und Loretz vom Sept. 1909, S. 97.

1. Bestimmung des Kochsalzgehaltes (vgl. bei der Chloride 2, 71)

2. Bestimmung des Alkaligehaltes

1,5 g trockenes Pulver werden in etwa 100 g Wasser gelöst und mit 20 g Äther, 20 g Chloroform und 5 g Ammoniumacetat (vgl. 107) bei heftiger Umrührung mit viel kochendem Wasser versetzt. Das Ammoniumacetat dient dazu, einen durch ein höheres, genau bestimmtes Filter von 20 g Durchmesser (vgl. 107) zu fassen. In einem mit verdünnter Salpetersäure versetzten Glaskolben wird die Wasserphase abgeseigt, das Äther- und Chloroformgemisch abgedunstet und die Salze mit wenig Wasser (vgl. 107) gewaschen. Die wässrige Flüssigkeit wird mit Wasser (vgl. 107) verdünnt und in eine abgemessene Wassermenge (vgl. 107) von 100 g überführt und einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird mit 1/2 g Natriumacetat versetzt.

Man versetzt mit einer verdünnten Lösung von Natrium $C_{12}H_{10}N_2O_6$ und Natrium $C_{12}H_{10}N_2O_6$ = $\frac{2282}{1000} \cdot 1000 = 2282$ g/l eine 1/2 g Natrium = 1 g Alkali. Will man die Alkalisätze nicht ablesen, so versetzt man die Mischung mit einer Chloroformlösung vollständig mit Tinkturen.

Zu einer vollständigen Titration der beiden Alkalisätze verwendet man eine 10 mg pro Milliliter Natriumacetat und 10 mg pro Milliliter Lösung von Kaliumdichromat (vgl. 107) Natriumsulfat enthält sich mit.

Vorlegt werden von D. A. V. mindestens 2,5% Alkalisätze in der Nachweise.

b) Brechweinstein

Man versetzt mit dem D. A. V. Wenn man ablesen will, versetzt man die Mischung Chloroformlösung in einem abgemessenen Kolben mit Tinkturen. In wässriger 10% Alkalisätze vorlegt.

c) Brechweinstein

Man versetzt die Mischung des D. A. V. mindestens aber die Tinkturen nicht in einem Kolben, sondern in einem abgemessenen Kolben. Nach Wirkung der Alkalisätze versetzt man mit einem Kolben. Die Tinkturen sind 0,25% Alkalisätze vorlegt.

Die Bestimmung des Sulfidgehaltes im Wasserlöslichen (vgl. 107) D. A. V. April 1910, 1911.

H. Marquardt und G. Kasper (1911) haben die Bestimmung des Sulfidgehaltes im Wasserlöslichen (vgl. 107) D. A. V. April 1910, 1911.

4. Alkalisätze in der Brechwurzel und in der Brechwurzeltinktur

a) In der Brechwurzel

Nach G. Fromm's (1) wird nach der Vorschrift des D. A. V. das wässrige Pulver in Methanol, aber ein geringer Teil Copernicola verwendet. Am meisten zu empfehlen ist nach Fromm's die Methode von Deuchoud's (2).

1. Auf arbeitsteiligerem Wege

5 g Pulver wird in etwa 100 g Wasser gelöst und mit 20 g Äther, 20 g Chloroform und 5 g Ammoniumacetat (vgl. 107) bei heftiger Umrührung mit viel kochendem Wasser versetzt.

(1) Arch. Pharm. 188, 179, 1907.
(2) Pharmaz. Revue von Chavet und Laroche von 1882, 2. Bd.
(3) Journ. Pharm. von Chavet und Laroche von 1882, 2. Bd.

vermischt man die beiden Chlorwasserlösungen in einem reinen Kolbenfl.

Der Teilkirschenextrakt soll 1,5%, der Eibiswurmelextrakt 0,5% Hygroskop enthalten und sie sind auf diesen Gehalt einzustellen.

Frägnel⁵⁾ bestimmt das Alkaligehalt der Extrakte mittels Kalium-wismutjodid.

c) Teilkirschenextrakt.

Nach Kellner-Frömmel⁶⁾.

- 1. Bestimmung des Kochsalzgehaltes (wie bei der Glycerine, S. 71).
- 2. Bestimmung des Alkaligehaltes.

Man wägt 10 g maxillare pulverisirtes Belladonnaextrakt in einer Arzneibüchse von 100 g mit 100 g Aether, Teil 1 & 2, versetzt mit 100 g Wasser und rührt bei mäßiger Wärme ab und kräftig durch. Von diesem Gemisch gibt man abwiegen wie möglich einen kleinen Wassernachzug in eine Arzneibüchse von 200 g, gibt etwa 1 g Wasser zu und rührt kräftig durch. 100 g eines stilles Filtrat von 2 dieser Arzneibüchsen abgießen in 10 g Wasser in eine Arzneibüchse von 100 g, kräftig durch rühren, nachträglich mit 10 — 15 g 1%iger Salzsäure im Schwefelwasserstoff. Der in einer Arzneibüchse von 200 g am vollständigsten, eventuell mehreren, untereinander Kräfte werden können, mit dem Zusatz von einem kleinen Zusatz von Wasser, mit 10 — 20 — 25 g Chloroform in einem Schmelzgefäß ausgekocht. Das gewasene Chloroformextrakt 20 — 30 g durch die Leinwand eines Filter von 1 — 2 cm Durchmesser in eine kleine gewasene Schmelzgefäß von 100 g, die von dem Inhalt der Chloroform 100 g, im Dampfbad ab, nimmt den Rückstand zweimal mit je 2 g von Wasser auf und verdunstet diesen vollständig auf im Vakuum bei 40 Grad Celsius, gerührt und getrocknet. Das 100 g Aufkochen wird in der Arzneibüchse von 10 g in Schwefelwasserstoff gelöst.

Die chemischen Bestimmung, verfahren wie wir es oben bei der Belladonna-extrakte in S. 71.

2. Styrachswurmelalkohole in der Drochene, aus Drocheneextrakt und der -alkohol.

Man bestimmt die beiden Alkohole Styrachsen und Drochene, Stärke und Jodstärke und Glycerine.

Das Styrachsen ist in Aether nur sehr wenig löslich.

a) Alkaligehalt der Drochene.

Nach G. Frömmel⁷⁾ verfährt man wie oben nach der Methode Kellner-Frömmel⁶⁾.

⁵⁾ Die wässrige Lösung von 100 g Schmelz gefasste von 1000 g HCl, in einem Wasch mit 100 g verdünnt, in einem Wasch von 200 g HCl, die Lösung, die die Lösung 1,5% Alkaligehalt, so unter wie abwärts von 2 g Wasser 100 g HCl.

⁶⁾ Verfahren des Herrn Frömmel, in dem Teil II, S. 21, 1898, des Deutschen Pharm. Ges. II, S. 1899.

⁷⁾ Bericht von Frömmel und Lachner vom Sept. 1899, S. 42.

⁸⁾ Pharmazeutisches Journal von Schenk und J. Frömmel vom Jan. 1898, S. 15.

⁹⁾ Bericht von Frömmel und Lachner vom Sept. 1899, S. 47.

1. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes (wie bei der Chinarinde S. 71).

2. Bestimmung des Alkaloidgehaltes.

7,5 g mittelfeines Krähenaugenpulver werden in einer 150 g-Arzneiflasche mit 50 g Aether, 25 g Chloroform und 5 g Ammoniaklösung (von 10%) bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durchgeschüttelt. Von dem Aetherchloroform filtriert man sodann durch ein bedecktes, glattes, doppeltes Filter von 10 cm Durchmesser 50 g (= 5 g Samen) in einen 100 ccm-Erlenmeyerkolben, destilliert die Chloroformäthermischung im Wasserbade ab, nimmt den Rückstand mit 2 ccm Chloroform auf, versetzt mit 20 ccm Aether und 20 ccm destilliertem Wasser, fügt 5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und einige Tropfen Jodeosinlösung hinzu und titriert die überschüssige Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge zurück.

Man rechnet auf ein mittleres Molgew. von Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = \frac{334,5 + 394,5}{2} = 364,5$. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure = ? g Alkaloide?

Will man die Alkaloide auch wägen, so verdunstet man die erhaltene Aether-Chloroformlösung vollständig zur Trockene.

Zu einer eventuellen Trennung der beiden Alkaloide voneinander löst man sie in wenig verdünnter Essigsäure und fügt eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat hinzu: Strychninchromat scheidet sich aus.

Verlangt werden vom D. A. V. mindestens 2,5% Alkaloide in den Brechnüssen.

b) Brechnußextrakt.

Man verfährt nach dem D. A. V. Wenn man wägen will, verdampft man den letzten Chloroformauszug in einem tarierten Kölbchen zur Trockene. Es werden 16% Alkaloide verlangt.

c) Brechnußtinktur.

Man befolgt die Vorschrift des D. A. V., konzentriert aber die Tinktur nicht in einem Schälchen, sondern in einem Erlenmeyerkölbchen. Behufs Wägung der Alkaloide verfährt man wie beim Extrakt. Die Tinktur soll 0,25% Alkaloide enthalten.

Die Bestimmung des Strychnins im Strychningetreide s. R. Gaze, Apoth.-Ztg. 1910, 1053.

H. Matthes und O. Rammstedt¹⁾ fällen die Strychnosalkaloide mittels Pikrolonsäure. Diese Säure bildet auch mit andern Alkaloiden sehr schwerlösliche Salze.

4. Alkaloide in der Brechwurzel und in der Brechwurzeltinktur.

a) In der Brechwurzel.

Nach G. Fromme²⁾ wird nach der Vorschrift des D. A. V. das wertlose Psychotrin mitbestimmt, aber ein geringer Teil Cephaelin verloren. Am meisten zu empfehlen ist nach Fromme die Methode von Panchaud³⁾.

1. Auf titrimetrischem Wege.

6 g feingepulverte Wurzel werden mit 90 g Aether in einer Arzneiflasche von 200 g mit 5 g Ammoniaklösung (von 10%) bei halbstündiger Mazeration öfters durch-

1) Arch. Pharm. 245, 117. 1907.

2) Pharmakopoe-Bericht von Cäsar und Loretz vom Jan. 1911, S. 46.

3) Bericht von Cäsar und Loretz vom Sept. 1909, S. 97.

geschüttelt. Nach eingetretener Klärung gießt man 75 g der Aetherlösung (entsprechend 5 g Wurzel) in einen Erlenmeyerkolben durch einen fettfreien Wattebausch, destilliert den Aether ab oder verdunstet ihn, falls man ihn nicht auffangen will. Den Rückstand löst man in 5 ccm absol. Alkohol, fügt 20 ccm Aether, 10 ccm Wasser und 3 Tropfen Hämatoxylinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Säure bis zum Farbenumschlag; während der Titration vermischt man mit noch 30 ccm Wasser. Nach jedesmaligem Zusatz von $\frac{1}{10}$ n-Säure ist das Flüssigkeitsgemisch stark durchzuschütteln, 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure zeigt 0,0241 Alkaloidgemisch [Emetin, $C_{30}H_{44}N_2O_4$ (496,3) und Kephaëlin, $C_{28}H_{38}N_2O_4$ (466,3)] an. Die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure multipliziert mit 0,0241 gibt also die in 5 g Wurzel enthaltene Menge Alkaloide an.

2. Auf gravimetrischem Wege.

Die wie bei 1. erhaltenen, in eine Arzneiflasche von 200 g abgewogenen 100 g Aetherauszug (= 5 g Wurzel) werden nacheinander mit 15—10—10 ccm 1%iger Salzsäure im Schütteltrichter ausgeschüttelt. Die abgelassenen und gereinigten sauerwässerigen Ausschüttelungen werden mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und nacheinander mit 20—10—10 ccm Aether im Schütteltrichter in der Weise ausgeschüttelt, daß nach jedesmaliger Trennung der beiden Flüssigkeiten die sauerwässrige in eine Arzneiflasche abgelassen, der Aether in einen zuvor genau tarierten Erlenmeyerkolben durch ein glattes, doppeltes Filter filtriert wird. Danach wird der Aether abdestilliert (oder, falls man ihn nicht auffangen will, abgedampft), der Rückstand im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die gefundene Menge gibt den Gehalt an Alkaloiden in 5 g lufttrockenen Pulvers an.

Vom D. A. V. wird ein Mindestgehalt von 1,99% Alkaloid gefordert.

b) In der Brechwurzelinktur.

Man verfährt wie bei der Wurzel unter Anwendung von 50 g Tinktur. Zunächst wird der Alkohol vertrieben, dann NH_3 und Aether zugesetzt. Die Tinktur soll wenigstens 0,194% Alkaloid enthalten.

5. Punicin, $C_8H_{15}NO$, Pseudopunicin, $C_9H_{15}NO$ und andere Alkaloide der Granatwurzelrinde.

Nach G. Fromme¹⁾ liefert das umständliche Verfahren des D. A. V. weniger zuverlässige Resultate, als das von Keller-Fromme²⁾ ausgearbeitete. Die Forderung von 0,4% Alkaloid hält Fromme für zu hoch. — Zur Bestimmung des Alkaloidgehalts des Extraktes verfährt man im Prinzip wie bei der Rinde. Verlangt sind darin 0,2% Alkaloide.

Ueber die Bestimmung der Alkaloide der Kokablätter, der Jaborandiblätter, der Kolanuß, der Zeitlosensamen, der Sabadillsamen s. Ber. von Cäsar und Loretz 1909.

Den Alkaloidgehalt der Aconitknollen ermittelt man wie den der Tollkirschenwurzel (S. 76), und den der Stechapfelblätter wie den der Tollkirschenblätter (S. 75).

Das Hydrastin im Hydrastisrhizom und im Hydrastisfluidextrakt kann nicht durch Titration bestimmt werden, da es eine zu schwache Base ist. Das D. A. V. verlangt im ersteren mindestens 2,5%, im letzteren mindestens 2,2% des Alkaloids. Die Bestimmung führt man entweder nach der Vorschrift des D. A. V. aus oder nach der von Keller-Rusting-Fromme³⁾.

1) Pharmakopoe-Ber. von Cäsar und Loretz vom Jan. 1911, S. 26.

2) Bericht von Cäsar und Loretz vom Sept. 1909, S. 80.

3) Ebenda, S. 85 und 100.

Die Wirkung der Narkotika und der Narkose*) mit Beziehung
auf den menschlichen Körper.

K. Morphinebestimmung im Opium, im Opiumextrakt und in dem Opiumsaft.

Bestandtheile des Opiums:

1. Alkaloide: die Morphine sind in etwa 80prozent, sehr
schwankender Menge vorhanden.

10% Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$	Narkotikavertheilung (1)
0,2% Codein, $C_{18}H_{21}NO_4$	
1,0% Thebain, $C_{20}H_{27}NO_2$	Narkotikavertheilung (2)
60% Narkotin, $C_{20}H_{27}NO_2$	
0,1% Narcein, $C_{20}H_{27}NO_2$	
1,0% Papaverin, $C_{20}H_{27}NO_2$	

Nährstoffe: Schwefelsäure, Milchsäure (1-2%), Mekonsäure (2-3%),
pyridin-carbonsäure (3%). Die Kalksalze der Mekonsäure ist schwer löslich,
Eisenchlorid färbt Lösungen von Mekonsäure rot.

3) Mycetozin (ein Lacton), Gummi, Zucker, Pflanzstoffe, Eiweiß-
körper, Fette, Harz, Kautschuk, Mineralstoffe.

Die bei der Bestimmung des Morphins in Betracht kommenden
Eigenschaften von diesem selbst und den anderen Alkaloiden sind
folgende:

Morphin: $C_{17}H_{19}NO_3$, Mol.

1. Es löst sich bei 15-20° in 2500 T. Wasser, in 500 T. mit
Aether gemischtem Wasser, in 100 T. 90%igen und 50 T. absoluten
Alkohol, in 250 T. Aether, in 1000 T. mit Wasser gemischtem
Aceton, in 100 T. Chloroform, in mehr als 100 T. Amylalkohol,
in 250 T. Essig, nach W. Müller, in 100 T. nach E. Heintz,
in 1000 T. Benzol, in 100 T. Petroläther, (Sp. 40-44°), in 600 T.
Tetrahydrofuran, in 100 T. 10%igem Ammoniak, in 80 T. Kalium-
cyanid. Es ist leicht löslich in Alkalien und verdünnten Säuren.

Narcein: $C_{20}H_{27}NO_2$.

1 T. löst sich bei 15° in 170 T. Aether, in 300 T. Amylalkohol,
in 50 T. Essig, es ist leicht löslich in Alkohol, Aether,
Chloroform, in Wasser bei 15° in etwa in Ammoniak, sehr schwer
löslich in Alkalien.

Codein, $C_{18}H_{21}NO_4$, Mol. — Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether,
Chloroform, in Wasser bei 15° in etwa in Ammoniak, sehr schwer
löslich in Alkalien.

1) E. Heintz, Pharm. Ztg. 2, 1871; Müller und J. Richter, Ber.
chem. Ges. 1881, 30, 30; Müller, Journ. Pharm. 1881, April, 24,
1881, 188.

2) W. Müller, Journ. Pharm. 1881, 3, 1881; Apothekenz. 1885.

3) Müller, Journ. Pharm. 1881, 3, 1881.

4) Müller, Journ. Pharm. 1881, 3, 1881.

geschleht nach algerischer Methode gibt man 25 g der Aufschwemmung Tem-
peraturniedrigend (1 g Wurzeln) in diese Flüssigkeit durch einen feinen Netz-
sack, destilliert das Äther ab oder verdunstet ihn, falls man die nicht aufsteigen
will. Das Rückstand über man mit 2 cm sied. Alkohol, füllt zu dem letzten 1 cm
Wasser und 2 Tropfen Äther, verdunstet diesen und extrahiert ihn, indem man
Verdunstung, während der Destillation versucht man sich durch 2 cm Wasser,
Kalk, salzsaurem Zinn, von 1/200 Tage in die Flüssigkeit durch ein feines
Netzchen, 1 cm 1/2000 Stärke mit verdünnter Ammoniaklösung (Formel $C_{12}H_{22}N_2O_{10}$)
und Kupferblei ($C_{12}H_{22}N_2O_{10}$) an. Die Anzahl der verbundenen mit 1/2000
möglichst mit 2/1000 gibt über die in 1 g Wurzeln enthaltenen Menge Alkaloids an.

2. Auf gravimetrischer Wage

Die wie bei 1. erhaltenen, in einer Arzneiflasche von 200 g abgemessene
mit 2 g Ammoniak (10 g Wurzeln) verdünnte, nachfolgender mit 10-100 cm
Flüssigkeit in Schmelzgefäßen eingedunstet. Die abgedunstete und gravi-
metrisch untersuchte Ammoniaklösung verbleibt mit Ammoniak eben sichtlich ge-
wahrt und verdunstet mit 20-100 cm von Äther in Schmelzgefäßen in der Wärme
eingedunstet. Auf nach vollständiger Trennung der beiden Flüssigkeiten die wasser-
lösliche in einer Arzneiflasche abgemessen, die wieder in einem neuen genau be-
messenen Erlenmeyerkolben durch ein gläsernes doppelfaches Filter abgeseigt wird. Darauf
gibt man das Äther abdestillieren lassen, falls man die nicht aufsteigen will, abgedunstet,
die Flüssigkeit in Reibschale für zur Geschichtsanalyse gereinigt und gewogen. Die
gewogene Menge gibt den Gehalt an Alkaloiden in 1 g Aufschwemmung Flüssigkeit an.
Vorl. in A. V. wird im Nachzugehört von 1/1000 Alkaloid gegeben.

b) In der Heerde Wurzelkinder

Man verfährt wie bei der Wurzel eines Anwendung von 10 g Tinktur. Zu-
sätzlich wird der Alkohol verdunstet, wenn 80% aus Äther gegeben. Die Tinktur
gibt einwärtig 1/1000 Alkaloid enthalten.

3. Pankotin, C₁₂H₁₇NO₇; Pseudopankotin, C₁₂H₁₇NO₇ und andere Alkaloide
der Brennstoffkinder.

Nach H. Franke 1873 bildet das amorphöse Pulver der D. A. V. 1873
auslösung Kalklösung, die die von Kalk-Extrakt-Trennungsgang. Die Ver-
einigung von 1/1000 Alkaloid hat Formel $C_{12}H_{17}NO_7$ ist so hoch. — Die Bestimmung des
Alkaloidgehalts der Brennstoffkinder nach der Prüfung von der Kalk-Extrakt
und dem 1/1000 Alkaloid.

Unter der Bestimmung des Alkaloides der Brennstoffkinder, die in Brennstoff-
kinder, in Kalklösung, die Extrakt-Trennungsgang, der Brennstoffkinder
2. bei 1/1000 und 1/1000 1/1000.

Die Alkaloidgehalt der Brennstoffkinder besteht aus der der Teil
alkaloiden (1. 20), und den der Brennstoffkinder, die die der Teil
alkaloiden (1. 20).

Das Hydroxyl in Hydroxylalkohol und im Hydroxylalkohol kann nicht
durch Thiersch Bestimmung werden, da es eine so schwache Base ist. Das D. A. V.
verfährt, im wässrigen alkalischen 2,0%, im wässrigen alkalischen 2,0%, die Alkaloid-
die Bestimmung über man extrahiert nach der Vorschrift der D. A. V. wie oben nach
der von Kalk-Extrakt-Trennungsgang.

1) Brennstoffkinder von Franke und Franke von Franke, S. 10.
2) Franke von Franke und Franke von Franke, S. 10.
3) Franke, S. 10 und 100.

Das Nicotin in den Tabakblättern wird nach Kissling¹⁾ mit Rosolsäure als Indikator titriert.

6. Morphinbestimmung im Opium, im Opiumextrakt und in den Tinkturen.

Bestandteile des Opiums:

1. Alkaloide; die wichtigeren sind in etwa folgender, sehr schwankender Menge vorhanden:

10 % Morphin, $C_{17}H_{17}ON(OH)_2$	} Phenanthrenderivate (?)
0,3 % Codein, $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)$	
1,0 % Thebain, $C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$	
6,0 % Narkotin, $C_{19}H_{14}(OCH_3)_3NO_4$	} Isochinolinderivate (?)
0,2 % Narcein, $C_{23}H_{27}NO_8$	
1,0 % Papaverin, $C_{16}H_{19}N(OCH_3)_4$	

Säuren: Schwefelsäure, Milchsäure (1,2 %), Mekonsäure (= Oxy-pyridincarbonsäure (?)). Das Kalksalz der Mekonsäure ist schwer löslich, Eisenchlorid färbt Lösungen von Mekonsäure rot.

3) Meconin (ein Lacton), Gummi, Zucker, Pectinstoffe, Eiweißkörper, Fette, Harz, Kautschuk, Mineralsalze.

Die bei der Bestimmung des Morphins in Betracht kommenden Löslichkeiten von diesem selbst und den anderen Alkaloiden sind folgende:

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_2O$.

1 Teil löst sich bei 18—22° in 3533 T. Wasser²⁾, in 2240 T. mit Aether gesättigtem Wasser²⁾, in 100 T. 90 %igem und 50 T. absolutem Alkohol, in 7630 T. Aether²⁾, in 10620 T. mit Wasser gesättigtem Aether²⁾, in 1525 T. Chloroform²⁾, in mehr als 100 T. Amylalkohol, in 537 T. Essigester nach W. Müller, in 1665 T. nach E. Dietrich, in 1600 T. Benzol²⁾, in 1170 T. Petroläther²⁾, (Sp. 59—64°), in 6400 T. Tetrachlormethan²⁾, in 100 T. 10 %igem Ammoniak³⁾, in 80 T. Kalkwasser³⁾. Es ist leicht löslich in Alkalien³⁾ und verdünnten Säuren.

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$.

1 T. löst sich bei 15° in 170 T. Aether, in 300 T. Amylalkohol, in 31 T. Essigester; es ist leicht löslich in Chloroform und in siedendem Alkohol, in verdünnten Säuren, sehr schwer löslich in Wasser, in Ammoniak und Alkalien. Findet sich frei im Opium und bleibt bei dessen Behandlung mit Wasser größtenteils ungelöst.

Codein, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_2O$. — Ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; in Wasser bei 15° 1:89, ebenso in Ammoniak⁴⁾, sehr schwer löslich in Alkalien.

1) E. Schmidt, Pharm. Chem. 2, 1383; s. hierüber auch J. Schröder, Chem. Ztg. 1911, 30, 382; Ulex, ebenda 1911, 121; ferner Mallet, Apoth. Ztg. 1911, 216.

2) Walter Müller, Chem. Zentr. 1903, I, 1142; Apothekerztg. 1903.

3) Morphin enthält eine Phenolhydroxylgruppe.

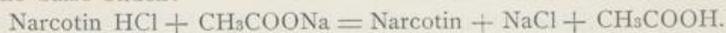
4) Codein wird daher aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak nicht gefällt.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$. — Löst sich in Aether 1 : 260, leichter in Chloroform und heißem Alkohol. Schwer löslich in Wasser und Ammoniak.

Thebain, $C_{19}H_{21}NO_3$. — Löst sich in 140 T. Aether, leicht in Chloroform, Alkohol, sehr schwer in Wasser und Ammoniak.

Narcein, $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot 3H_2O$. — Schwer löslich in Aether, Alkohol, Chloroform. In kaltem Wasser löslich 1 : 1285, leichter in heißem Ammoniak, Alkalien lösen leicht.

Von diesen bilden Morphin, Codein und Thebain neutrale Salze. Narcotin, Papaverin, Narcein sind schwache Basen, ihre Salze reagieren sauer; wenn man daher zur wässrigen Lösung der letzteren das Natriumsalz einer schwachen Säure (z. B. Natriumacetat, Natriumsalicylat), hinzufügt, werden die Alkaloide gefällt, da sie mit schwachen Säuren keine Salze bilden:



Der wässrige Opiumauszug reagiert sauer; in ihn gehen die starken Basen, Morphin, Codein, Thebain, vollständig, unvollständig die schwachen, Narcotin, Papaverin und Narcein. Fügt man zu dieser sauren Lösung wenig Ammoniak, so daß sie noch ganz schwach sauer ist, so werden die schwachen Basen, Narcotin und Papaverin, zum größten Teil gefällt, nicht die starken, Morphin, Codein und Thebain, sowie das Narcein. Aber auch, wenn durch diesen Zusatz von wenig Ammoniak die Lösung neutral oder schwach alkalisch geworden wäre, würde das Morphin nicht sogleich gefällt, da es sich nur langsam abscheidet. Das Codein wird durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt. Filtriert man rasch, so befindet sich das gesamte Morphin im Filtrat. Man setzt jetzt eine größere Menge Ammoniak zu und außerdem Essigester und schüttelt kräftig. Hierbei scheidet sich das Morphin aus; der Essigester hat die Aufgabe, die anderen noch vorhandenen und durch das Ammoniak gefällten Alkaloide zu lösen; Morphin ist in Essigäther schwer löslich (s. o.). Das ausgeschiedene Morphin wird entweder gewogen oder titriert (die Einzelheiten s. u.). Nach diesem Verfahren von E. Dieterich¹⁾ (sog. »Helfenberger abgekürztes Verfahren«) mit einer Modifikation von G. Fromme läßt das D. A. V. das Morphin im Opium und in den Opiumpräparaten bestimmen. — Wenn man nach Merck²⁾ durch einmaligen Zusatz von Ammoniak alle durch Ammoniak fällbaren Alkaloide abscheidet, bestimmt man bei der Titration des Alkaloidgemenges im wesentlichen nur das Morphin, da die schwachen Basen Narcotin und Papaverin nicht mittitriert werden und die Menge des Thebains klein ist; Codein und Narcein werden durch Ammoniak nicht gefällt. Ein hierauf gegründetes Verfahren s. u. S. 82. — Das D. A. IV. hatte die schwachen Basen Narcotin und Papaverin, sowie das Thebain, nach dem Vorschlag von Loeff³⁾ durch Zusatz von Natriumsalicylat

1) Pharm. Zentralh. 1890, 596.

2) Jahresbericht 1901, 1 ff.

3) Apoth. Ztg. 1896, 192; 1900, 722.

Ergebnisse sind in der Tabelle unten angegeben. Morphine zeigt sich, die
Verhältnisse ergeben niedrigere Werte als zu erwarten.

Es ist auch zu beachten, dass bei geringerem Gehalt der ammoniakali-
schen Opiumlösung die arborvitaeartige Kaliumverbindung mit
den Alkalien niedrigerergrade vorkommt.

a) Bestimmung des Morphins bei Opium und im Opiumpulver.

Das D. A. V. schreibt für die Opiumlösung vor, dass sie bei 50° ge-
sättigt sein muss, 12% Morphin enthalten muss, dargestellt mit dem
Opiumpulver genau 10%, Morphin enthalten und mindestens 8%
Wasser enthalten, wenn man sie bei 20° trocknet. Das Verfahren der
Morphinbestimmung ist beim Opium und beim Opiumpulver dasselbe.

Verfahren des D. A. V.

Man wägt 1,0 g des zu untersuchenden Opiums oder 2,0 g Opiumpulver mit
2,0 g Wasser zu einer Lösung an und gibt die Mischung mit 200 g Wasser in
ein Kolbglas. Das Gesamtgewicht Opium und Wasser 220 g beträgt. Nach
vollständiger Lösung, wobei man etwas schütteln, lässt man durch ein weiches
Filter in ein weiteres Kolbglas. Von Filter weg mit 220 g ab.

Das Opium lösen sich in Wasser 12-15% in die folgende Beziehung einer
Opiumlösung, 10% von dem 2,0 g Opiumpulver mit 2,0 g und der
Lösung 1,0 g Morphin mit 2,0 g Wasser ansetzen, 10% Opiumpulver
mit 2,0 g Wasser ansetzen.

Man wägt 1,0 g des zu untersuchenden Opiums oder 2,0 g Opiumpulver mit
2,0 g Wasser zu einer Lösung an und gibt die Mischung mit 200 g Wasser in
ein Kolbglas. Das Gesamtgewicht Opium und Wasser 220 g beträgt. Nach
vollständiger Lösung, wobei man etwas schütteln, lässt man durch ein weiches
Filter in ein weiteres Kolbglas. Von Filter weg mit 220 g ab.

Das Opium lösen sich in Wasser 12-15% in die folgende Beziehung einer
Opiumlösung, 10% von dem 2,0 g Opiumpulver mit 2,0 g und der
Lösung 1,0 g Morphin mit 2,0 g Wasser ansetzen, 10% Opiumpulver
mit 2,0 g Wasser ansetzen.

Das Opium lösen sich in Wasser 12-15% in die folgende Beziehung einer
Opiumlösung, 10% von dem 2,0 g Opiumpulver mit 2,0 g und der
Lösung 1,0 g Morphin mit 2,0 g Wasser ansetzen, 10% Opiumpulver
mit 2,0 g Wasser ansetzen.

Das Opium lösen sich in Wasser 12-15% in die folgende Beziehung einer
Opiumlösung, 10% von dem 2,0 g Opiumpulver mit 2,0 g und der
Lösung 1,0 g Morphin mit 2,0 g Wasser ansetzen, 10% Opiumpulver
mit 2,0 g Wasser ansetzen.

Das Opium lösen sich in Wasser 12-15% in die folgende Beziehung einer
Opiumlösung, 10% von dem 2,0 g Opiumpulver mit 2,0 g und der
Lösung 1,0 g Morphin mit 2,0 g Wasser ansetzen, 10% Opiumpulver
mit 2,0 g Wasser ansetzen.

Das Opium lösen sich in Wasser 12-15% in die folgende Beziehung einer
Opiumlösung, 10% von dem 2,0 g Opiumpulver mit 2,0 g und der
Lösung 1,0 g Morphin mit 2,0 g Wasser ansetzen, 10% Opiumpulver
mit 2,0 g Wasser ansetzen.

Das Opium lösen sich in Wasser 12-15% in die folgende Beziehung einer
Opiumlösung, 10% von dem 2,0 g Opiumpulver mit 2,0 g und der
Lösung 1,0 g Morphin mit 2,0 g Wasser ansetzen, 10% Opiumpulver
mit 2,0 g Wasser ansetzen.

Papaverin, $C_{18}H_{19}NO_5$ — Löst sich in Äther leicht, leichter in Chloroform und heissem Alkohol. Schwer löslich in Wasser und gelbem Ammoniak.

Thebain, $C_{18}H_{21}NO_5$ — Löst sich in 100 T. Äther, leicht in Chloroform, Alkohol, sehr schwer in Wasser und Ammoniak.

Narcotin, $C_{18}H_{19}NO_5$ 3850. — Schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform. In kaltem Wasser/Milch 1:1000, leichter in heissem Ammoniak. Alkalien lösen leicht.

Von diesen sind Morphium, Codain und Thebain neutrale Salze, Narcotin, Papaverin, Narcotin und schwache Basen. Ihre Salze reagieren sauer, wenn man daher zur wässrigen Lösung der letzteren eine Natriumsalz einer schwachen Säure (z. B. Natriumacetat, Natriumoxalat) zusetzt, werden die Alkaloide gefällt, da sie mit schwachen Säuren keine Salze bilden:



Der wässrige Opiumauszug reagiert sauer, in ihn geben die starken Basen Morphium, Codain, Thebain, vollständig, unvollständig die schwachen, Narcotin, Papaverin, Narcotin. Fügt man zu dieser Lösung wenig ^{Ameisensäure} HCOOH so wird

ein Gesamtergebnis ^{ausgewaschen} $63,0$ z. B. Säure.

zusatz mit Opium 7 + 56 Wasser.

Wenn Opium 60% löslich, also

sind im Filtrat so am

(60% x 7) Opium nur übergegangen 4,2 + 56 Wasser

also das Wasser $7 \times 60 = 4,2$

das Filtrat $7 \times 60 = 4,2$

Und hier 60,2 Filtrat

ausfallen das lösliche von

7,0 Opium sind in der

genommen. Wägt man von dieser

Lösung 42,0 ab, so ausfallen die das lösliche

mit 4,88 Opium, nach der Berechnung

$$60,2 : 7 = 42 : x$$

$$x = 4,88 \text{ Opium}$$

beseitigen lassen (s. o.). Aber hierbei wurde Morphin mitgefällt, das Verfahren ergab niedrigere Werte als die andern.

Es ist noch zu bemerken, daß bei längerem Stehen der ammoniakalischen Opiumlösung das schwerlösliche Calciummekonat mit den Alkaloiden niedergeschlagen werden kann¹⁾.

a) Bestimmung des Morphins im Opium und im Opiumpulver.

Das D. A. V. schreibt für das Opium vor, daß es bei 60° getrocknet wenigstens 12% Morphin enthalten müsse, dagegen soll das Opiumpulver genau 10% Morphin enthalten und höchstens 8% Wasser verlieren, wenn man es bei 100° trocknet. Das Verfahren der Morphinbestimmung ist beim Opium und beim Opiumpulver dasselbe.

1) Methode des D. A. V.

Man zerreibt 7,0 g²⁾ mittelfein gepulvertes Opium oder 7,0 g Opiumpulver mit 7,0 g Wasser in einer Porzellanschale und spült die Mischung mit soviel Wasser in ein Kölbchen, daß das Gesamtgewicht Opium und Wasser 63,0 g beträgt. Nach istündigem Stehen, wobei man öfters schüttelt, filtriert man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Kölbchen. Vom Filtrat wägt man 42,0 g ab.

Vom Opium lösen sich in Wasser 55—65%; für die folgende Rechnung nimmt man das Mittel, 60%, an. Von den 7,0 g Opium lösen sich also 4,2 g und das Gewicht der gesamten Lösung ist $56 + 4,2 = 60,2$. In diesen 60,2 g Lösung ist demnach das Morphin von 7,0 g Opium enthalten, somit in 42 g davon dasjenige von 4,88 g Opium ($60,2 : 7 = 42,0 : x$; $x = 4,88$).

Zu diesen 42,0 g Filtrat fügt man tropfenweise entweder 2,0 ccm $\frac{1}{4}$ n-Ammoniaklösung (aus 17,0 g 10%iger Ammoniaklösung und 83 g Wasser hergestellt) oder 2 ccm $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge und 2 ccm 5%ige Ammoniumchloridlösung hinzu, mischt durch behutsames Schwenken, nicht durch Schütteln, und filtriert sogleich durch ein trockenes Filter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen. Man prüft mit gutem Lackmuspapier, ob die Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagiert³⁾. Durch den Zusatz der kleinen Ammoniakmenge sind die schwachen Basen Narcotin und Papaverin gefällt worden, nicht das Morphin. Man wägt nunmehr in ein genau tariertes Kölbchen von 100 ccm 36 g des Filtrats = 4,0 g Opium ($42,0 : 4,88 = 36,0 : x$; $x = 4,0$), versetzt mit 10 ccm Essigester und 5,0 ccm $\frac{1}{4}$ n-Ammoniak⁴⁾ (wie oben).

1) Eine Zusammenstellung der reichen Literatur über die Bestimmung von Morphin, Codein und Narcotin im Opium hat M. Franke in der Apoth. Ztg. 1908, Nr. 34 ff. gegeben. (Diese drei Alkaloide hat H. Thoms im selbstgebauten Opium bestimmt, Ber. D. Pharm. Ges. 17, 1. 1907.) Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Morphins im Opium und in Opiumpräparaten mit besonderer Berücksichtigung der seit 1900 erschienenen Arzneibücher hat C. Pape veröffentlicht (Apoth. Ztg. 1909, Nr. 8 ff.). Ueber das vom D. A. V. vorgeschriebene sog. »Helfenberger Verfahren« s. noch G. Fromme im Bericht von Cäsar und Loretz 1909, 36 und 94, und im Pharmakopoebericht derselben Firma 1911, 42, ferner H. Frerichs, Apoth. Ztg. 1909, 592.

2) E. Dieterich ließ 6,0 g anwenden; der Vorschlag, 7,0 g zu nehmen, stammt von G. Fromme.

3) In der Regel ist die Reaktion alkalisch.

4) Je nach dem Morphingehalt (und Säuregehalt, W.) soll man 4—6 ccm zusetzen, Fromme.

Weinland, Maßanalyse. 3. Aufl.

schüttelt 10 Minuten lang kräftig, fügt noch 20 ccm Essigester hinzu und läßt eine Viertelstunde unter zeitweiligem Umschwenken stehen. Man gießt sodann zuerst die Essigesterschicht durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, setzt zur wässrigen Lösung nochmals 10 ccm Essigester, schwenkt um und gießt zuerst wiederum den Essigester auf das Filter und hierauf die wässrige Flüssigkeit, wobei man die anhaftenden Morphinkriställchen im Kölbchen beläßt, und spült Kölbchen und Filter 3mal mit je 5 g äthergesättigtem Wasser¹⁾ nach. Endlich trocknet man Kölbchen und Filter bei 100°. Das D. A. V. läßt nun titrieren (s. u.).

Zur Wägung des Morphins verfährt man nach G. F r o m m e folgendermaßen: Die auf dem Filter befindlichen Kriställchen bringt man, nachdem man das Filter aufgerollt hat, durch Klopfen mit einem leichten Stäbchen in das tarierte Kölbchen zum übrigen Morphin, trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Man erhält die in 4 g Opium (Opiumpulver) enthaltene Morphinmenge.

Behufs Titration des Morphins löst man dieses im Kölbchen (und wenn man nicht gewogen hat, auch auf dem Filter) in 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, gießt die Lösung in ein Meßkölbchen von 100,0 ccm, wäscht Kölbchen und Filter mit Wasser gründlich nach und füllt auf zur Marke. In je 50 ccm dieser Lösung (= 2,0 g Opium) titriert man unter den bekannten Bedingungen mit Jodeosin als Indikator die überschüssige Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zurück. Es müssen zur Sättigung des Morphins aus 2,0 g Opium mindestens 8,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure verbraucht werden. Bei Opiumpulver müssen es 7,0 ccm sein. Mol.Gew. vom Morphin 285,2. Uebereinstimmung zwischen Wägung und Titration!

2) Methode von Merck²⁾.

6 g Opiumpulver werden mit 6 g Wasser zerrieben und mit 35 g Wasser in eine trockene Flasche gespült. Man schüttelt während 1 Stunde häufig und filtriert mit Hilfe der Saugpumpe. Filter und Rückstand werden 3mal mit je 5 ccm Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 60 g gebracht. Zu 50 g dieser Lösung (= 5 g Opium) fügt man 5 ccm n-Ammoniak, schüttelt 10 Minuten lang kräftig und läßt 24 Stunden stehen. Die ausgeschiedenen Alkaloide (?) werden auf einem Filter gesammelt, Kölbchen und Filter 2mal mit je 5 ccm Wasser ausgewaschen und beide bei 100° getrocknet. Man löst sodann die Alkaloide auf dem Filter und im Kölbchen in 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, vereinigt die Lösungen in einer Meßflasche von 250,0 ccm, spült Kölbchen und Filter mit Wasser nach und füllt bis zur Marke. In 100,0 ccm hiervon (= 2 g Opium und 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure) titriert man die überschüssige $\frac{1}{10}$ n-Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (Jodeosin, Aether) zurück; man soll nicht mehr als 3 und nicht weniger als 1,6 ccm brauchen (?).

Auf das Resultat sind von Einfluß:

1. Wechselnder Wassergehalt des Opiums.
2. Löslichkeit des Opiums, welche bei der Methode des D. A. etwas willkürlich zu 60 % angenommen wurde.
3. Wechselnder Säuregehalt des Opiums.
4. Menge des zugesetzten Ammoniaks.
5. Löslichkeit des Morphins in Wasser, welche durch die Gegenwart des Ammoniaks und des Aethers erhöht ist.

1) F r o m m e verwendet hierzu Wasser, das mit Essigester gesättigt ist.

2) Jahresbericht 1901, 1 ff.

20 Gramm fette ist in Arbeit genommen
als auf 100 berechnet.

$$50 \times 0,19964 = 9,984$$

Das Öl ist also 9,984%

Wären 5,1ccm KOH verbrennt worden
so spräche sich die Krümmung.

12,5ccm $\frac{1}{10}$ in KOH

als 5,1 " " " " KOH

$$\text{bleibt } 7,4 \times 0,02852 = 0,211048$$

$\times 50$

$$= 10,55\% \text{ Morph}$$

Um das Morph. auf 10% zu bringen
muss man um $10:100 = 10,55 : x$

$$x = 105,5$$

also zu 100,0 Gramm muss 5,5 Reichmaß gegeben
werden damit das Öl 10% ist

b) Morphinbestimmung im Opiumextrakt und in den Tinkturen¹⁾.

Man verfährt nach den Angaben des A., verbindet aber wie beim Opium die Titration mit der gewichtsanalytischen Bestimmung. Bei den Tinkturen dampft man in einem Erlenmeyerkölbchen ein. Das A. verlangt wie die P. I. im Extrakt 20⁰/₀, in den Tinkturen 1,0⁰/₀ Morphin.

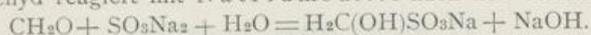
Vom Dover'schen Pulver, das 10⁰/₀ Opiumpulver und daher 1⁰/₀ Morphin enthält, müßte man etwa 20 g in Arbeit nehmen (mit Wasser behandeln, Lösung filtrieren, dann wie immer mit Ammoniak).

c) Morphinbestimmung in abgetheilten Pulvern.

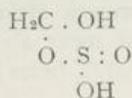
Man wägt mehrere ab, löst in einem kleinen Bechergläschen in etwa 10 ccm Wasser und fügt stark verdünntes Ammoniak in ganz geringem Ueberschuß hinzu (Curcumapapier). Man sammelt das nach 24 Stunden abgeschiedene Morphin auf einem bei 100⁰ getrockneten und gewogenen Filterchen, wäscht mit möglichst wenig kaltem Wasser sorgfältig, trocknet und wägt.

V. Formaldehydbestimmung in der Formaldehydlösung.

Das Verfahren des D. A. V.²⁾ beruht auf der Fähigkeit der Aldehyde, sich mit schwefliger Säure zu Säuren zu vereinigen. Formaldehyd reagiert mit Natriumsulfit nach der Gleichung:



Die Formaldehyd-Schweflige Säure ist eine einbasische Säure (gegen Phenolphthalein):



Für je 1 Mol. Formaldehyd wird nach der obigen Gleichung je 1 Mol. Natriumhydroxyd frei; dieses wird mit $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure titriert. Da aber eine Lösung von Natriumsulfit gegen Phenolphthalein alkalisch reagiert, und sie demgemäß $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure verbraucht, muß für die überschüssige Sulfitlösung eine Korrektur angebracht werden.

Man pipettiert einerseits 3,0 ccm Formaldehydlösung in ein Erlenmeyerkölbchen, fügt 50,0 ccm Natriumsulfitlösung (25,0 g $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu 100 ccm gelöst) hinzu und titriert das entstandene Natriumhydroxyd mit $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure (Phenolphthalein); hierzu seien 40,2 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure verbraucht worden. Andererseits stellt man fest, wieviel ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure für 12,0 ccm der Natriumsulfitlösung, die man mit 80 g Wasser verdünnt hat, erforderlich sind (Phenolphthalein). Es seien 0,5 ccm³⁾ gewesen.

1) In der benzoessäurehaltigen Opiumtinktur verlangt das D. A. V. einen Morphingehalt von 0,05⁰/₀; es läßt ihn aber nicht bestimmen. Zur Ermittlung würde man 200 g verwenden, eindampfen etc., wie bei den andern Tinkturen.

2) Nach Lemme (Chem. Ztg. 27, 896. 1903) mit der Modifikation von Ruß und Larsen (Chem. Zentr. 1906, II, 363).

3) Man braucht nach Versuchen von H. Dr. Th. Steffen, Assistenten am Tübinger Chemischen Laboratorium, 0,5, bis 1,0 ccm.

Unter der Annahme, die Formaldehydlösung (spez. Gew. 1,080) sei 35 %ig, sind für 3,0 ccm der Lösung = 3,24 g = 1,134 g CH_2O nach der Umsetzungsgleichung von oben 9,53 g $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (252,2) nötig.
(30,0 : 252,2 = 1,134 : x; x = 9,53).

9,53 g $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind aber in rund 38,0 ccm der Natriumsulfatlösung enthalten. Da 50,0 ccm angewendet wurden, beträgt der Ueberschuß 12,0 ccm, deren Alkalinität mit $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure bestimmt werden muß.

Hiernach sind 40,2 weniger 0,5 = 39,7 ccm $\frac{1}{1}$ n-HCl erforderlich gewesen. 1000 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure entsprechen 1 Mol CH_2O = 30,0 g; in 3,0 ccm = 3,24 g der Formaldehydlösung sind also enthalten 39,7 · 0,030 = 1,191 g CH_2O = 36,7 % CH_2O .

Das D. A. IV. hatte die Legler'sche Methode, welche auf der Bildung von Hexamethylentetramin (?) beruht, vorgeschrieben; sie war aber von mehreren Autoren besonders in betreff des anzuwendenden Indikators ungünstig beurteilt worden¹⁾. Eine jodometrische Bestimmung s. unter Jodometrie.

Die Formaldehydlösung enthält 12—18 % Methylalkohol; O. Blank und H. Finkenbeiner²⁾ bestimmen dessen Menge jodometrisch.

VI. Freies Alkali in Seifen.

Von der Kaliseife verlangt das D. A., daß eine Lösung von 10,0 g in 30 ccm Alkohol (warum nicht Wasser?) nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein nicht mehr als 0,5 ccm $\frac{1}{1}$ n-Säure zur Entfärbung brauchen solle. Wieviel % freies Kaliumhydroxyd sind hiernach erlaubt.

Nach R. Hirsch³⁾ tritt auch unter diesen Umständen hydrolytische Spaltung des fettsauren Alkalis ein und man braucht mehr Säure als dem überschüssigen Alkali entspricht.

In der Schmierseife läßt das D. A. V. das freie Alkali nicht bestimmen; in ihr wird der Fettsäuregehalt gewichtsanalytisch ermittelt⁴⁾.

Von der medizinischen Seife wird im D. A. gesagt, daß eine Lösung von 1,0 g in 10 ccm heißem Alkohol (nach dem Erkalten, K. Dieterich) durch einen Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden soll.

1) Vanino und Seitter, Der »Formaldehyd« in Hartlebens Chemisch-Technischer Bibliothek 1901. — Fresenius und Grünhut, Z. anal. Chem. **44**, 13. 1905. — Kippenberger, ebenda **42**, 686. 1903. — F. Hermann (Chem. Ztg. **1911**, 25) wendet statt Ammoniaklösung $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge und Salmiaklösung an und erhält mit Methylorange sehr gute Resultate.

2) Ber. D. Chem. Ges. **39**, 1326. 1906.

3) Ebenda **35**, 2874. 1902.

4) Vgl. hierzu Rupp und A. Müller, Apoth. Ztg. 1911, Nr. 19. — Ueber eine jodometrische Bestimmung der Fettsäuren s. unter Jodometrie bei Kupfertitraktionen.

Jodometrie.

Findet bei der Einwirkung eines oxydierenden Stoffes auf Jodwasserstoff (Jodkalium in verdünnter Lösung) die Abscheidung von Jod statt, oder vermag sich ein oxydierendes Metall oder eine Kationoxyd-Verbindung mit doppelter Bindung Jod und kann man die Reaktion gestalten, daß sie in einem Strome praktisch vollständig verläuft, so läßt sich durch die Messung des ausgeschiedenen oder verbrauchten Jodes die Menge des Jod freimachenden oder verbrauchten Stoffes bestimmen. Z. B.

1. $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{I} + 2\text{KCl}$
2. $\text{ClOH} + 2\text{HI} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
3. $\text{FeCl}_3 + \text{HI} = \text{FeCl}_2 + \text{HI}_2 + \text{I}$
4. $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3 + 2\text{HI}$
5. $\text{MnO}_2 + 2\text{I} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{HI}$
7. $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI}$

Zuführende Stoffe: H_2O_2 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , MnCl_2 , CuSO_4 , As_2O_3 , SnCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{CN})_6$, Br_2 , H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CH_2O in HNO_3 , SO_2 in NaOH , SO_2 in HCl .

Man beachte besonders eine Jodlösung bestimmten Gehaltes und insbesondere eine Lösung zur Bestimmung freier Jodes; für den letzteren Zweck dient entweder eine Lösung von Natriumthiosulfat oder eine solche von arseniger Säure. Mit der Natriumthiosulfatlösung wird je gewöhnlich oder schwach sauer, nicht in alkalischer Lösung (1) untern, mit der Arsenlösung in Gegenwart von Alkali (2) untern.

Setzt man Thiosulfatlösung in einer angesäuerten Jodlösung, so reagiert die Thiosulfat-Ionen ausschließlich mit dem Jod und es wird nicht (oder kaum) durch die Säure sauer, da die Reaktion mit dem Jod viel rascher verläuft als die Zersetzung des Thiosulfats durch die Säure, so viel Säure (ist) aber nicht vorhanden sein¹⁾. Auch bei Gegenwart von vielen Schwermetallsalzen (siehe z. B. von Eisenchlorid) reagiert die Thiosulfat-Ionen rascher mit dem Jod, als mit dieser.

Die Lösungen enthalten die $\frac{1}{2}$ Äquivalente Sauerstoff entsprechenden Mengen Jod (1), Natriumthiosulfat, arsenige Säure (2).

¹⁾ Wie weit die Lösung sauer ist, ist die Reaktion zu verhalten? Was geschieht in saurer Lösung?

²⁾ Vgl. z. B. Z. anal. Chem. 38, 101, 102.

Über die Annahme, der Formaldehydgehalt (nach dem Gesetz von 27,5 g. auf 100 ccm der Lösung = 250 g. = 1,11 g. CH₂O) nach der Umrechnungsrechnung von 250 g. = 200 Na₂SO₄ (111,1 g. = 100 g. Na₂SO₄)

250 g. Na₂SO₄ (111,1 g.) sind aber in 1000 g. 100 ccm der Natriumsulfatlösung enthalten. Da 5000 ccm angewendet wurden, beträgt der Lösungsgehalt 100 ccm, deren Alkalität mit 1/2 normalitätsbestimmt werden muß.

Hiernach sind 400 g. = 200 g. = 200 ccm 1/2 normalitätsbestimmt gewesen, 1000 ccm 1/2 normalitätsbestimmt = 1 Mol CH₂O = 30 g. = 200 ccm = 200 g. der Formaldehydlösung sind also enthalten 200 g. = 200 ccm = 200 g. CH₂O = 200 g. CH₂O

Die D. A. V. kann die Löffelprobe Methode, welche von der Färbung von Hexamethylentetramin (1) bewirkt, angewendet, da von diesem Tetramin Anilin besonders in bezug auf die Anwendung der Färbung angegeben werden. Ein solches Verfahren ist nicht bekannt.

Die Formaldehydlösung enthält 10–15% Methylalkohol, G. Black und H. Finkenbeiner¹⁾ bestimten dessen Menge jodometrisch.

VI. Freies Alkali in Seifen

Von der Kaliseife verlangt die D. A., daß eine Lösung von 100 g. in 20 ccm Alkohol (wenn nicht Wasser) nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein nicht mehr als 0,5 ccm 1/2 normalitätsbestimmte Lösung brauchen sollte. Wieviel 1/2 normalitätsbestimmte Lösung braucht, hängt ab.

Nach H. Hirsch²⁾ darf auch unter diesen Umständen hydrolytische Spaltung des freigesetzten Alkalis ein und man jagt nicht mehr als dem überschüssigen Alkali entspricht.

In der Normenbestimmung mit der D. A. V. die freie Alkali nicht bestimmen, in die wird der Fettgehalt gewichtsanalytisch ermittelt.

Von der medizinischen Seite wird bei D. A. gesagt, daß eine Lösung von 10 g. in 20 ccm kaltem Alkohol (nach dem Erkalten, K. Distler³⁾ durch einen Tropfen Phenolphthaleinlösung sich gelblich färben soll.

¹⁾ V. V. V. und J. J. J., Die Formaldehyde in Seifen, Chem. Technischer Anzeiger 1901. — F. F. F. und G. G. G., Z. anal. Chem. 34, 1901. — K. K. K. (1901), Ber. 36, 1901. — F. F. F. (1901), Ber. 36, 1901, 24) welche nach Anwendung 1/2 normalitätsbestimmte Lösung in 100 ccm mit Methylalkohol oder zum Testen.

²⁾ H. H. H., Chem. Ges. 28, 1905, 1906.

³⁾ Ber. 36, 1901, 1902.

⁴⁾ H. H. H. und A. A. A., Apoth. 1901, 1902, Nr. 15. — H. H. H. und A. A. A., Apoth. 1901, 1902, Nr. 15. — H. H. H. und A. A. A., Apoth. 1901, 1902, Nr. 15.

Jodometrie.

Findet bei der Einwirkung eines oxydierenden Stoffes auf Jodwasserstoff (Jodkalium in mineralsaurer Lösung) die Abscheidung von Jod statt, oder verbraucht ein zu oxydierender Stoff oder eine Kohlenstoffverbindung mit doppelter Bindung Jod, und kann man die Reaktion so gestalten, daß sie in einem Sinne praktisch vollständig verläuft, so läßt sich durch die Messung des ausgeschiedenen oder verbrauchten Jodes die Menge des Jod freimachenden oder verbrauchenden Stoffes bestimmen. Z. B.

1. $\text{Cl} + \text{KJ} = \text{J} + \text{KCl}$.
2. $\text{ClOH} + 2\text{HJ} = \text{ClH} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$.
3. $\text{FeCl}_3 + \text{HJ} = \text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{J}$.
4. $\text{SO}_2 + 2\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3 + 2\text{HJ}$.
5. $2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 2\text{J} = \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{NaJ}$.
6. $\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{HJ}^1$.
7. $\text{Hg} + \text{J}_2 = \text{HgJ}_2$.

Zu formulieren mit: H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, MnO_4K , MnO_2 , CuSO_4 , AsO_4H_3 , SbO_4H_3 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_3$, Br , H_2S , Na_2S , CH_2O zu HCOOH , Sb_2O_3 zu Sb_2O_5 , SnCl_2 zu SnCl_4 .

Man braucht einerseits eine Jodlösung bestimmten Gehaltes und andererseits eine Lösung zur Bestimmung freien Jodes; für den letzteren Zweck dient entweder eine Lösung von Natriumthiosulfat oder eine solche von arseniger Säure. Mit der Natriumthiosulfatlösung wird in neutraler oder schwach saurer, nicht in alkalischer Lösung (?) titriert, mit der Arsenitlösung in Gegenwart von Alkalibicarbonat (?).

Fügt man Thiosulfatlösung zu einer angesäuerten Jodlösung, so reagiert das Thiosulfat fast ausschließlich mit dem Jod und es wird nicht (oder kaum) durch die Säure zersetzt, da die Reaktion mit dem Jod viel rascher verläuft als die Zersetzung des Thiosulfats durch die Säure; zu viel Säure darf aber nicht vorhanden sein²⁾. Auch bei Gegenwart von vielen Schwermetallsalzen (nicht z. B. von Eisenchlorid) reagiert das Thiosulfat rascher mit dem Jod, als mit diesen.

Die Lösungen enthalten die $\frac{1}{10}$ g Äquivalent Sauerstoff entsprechenden Mengen Jod (?), Natriumthiosulfat, arsenige Säure (?).

1) Wie muß die Lösung beschaffen sein, daß die Reaktion so verläuft? Was geschieht in saurer Lösung?

2) Norton jr., Z. anorg. Chem. 20, 226. 1899.

Als Indikator dient in der Jodometrie Stärkelösung. Man bereitet sie, indem man 1,5 g Stärke mit wenig Wasser anrührt, allmählich in 300 g kochendes Wasser (Porzellanschale) einträgt und so lange kocht, bis Klärung eingetreten ist. Man läßt in einem Cylinder absetzen, filtriert und sättigt mit Kochsalz (Lunge).

Bequemer ist die lösliche Stärke von Zulkovsky oder die sogenannte Ozonstärke¹⁾, man löst 1 T. in 200 T. Wasser.

Das D. A. V. verwendet außer Stärkelösung noch Jodzinkstärkelösung²⁾ (s. daselbst die Darstellung).

Man fügt von der Stärkelösung bei den Titrationsen 2—3 ccm hinzu. Wenn es sich um die Titration von freiem Jod mit Thiosulfat oder arseniger Säure handelt, setzt man sie erst zu, wenn man so viel von diesen hinzugefügt hat, daß nur noch wenig Jod vorhanden ist.

Bei der Einwirkung von Jod auf Stärkelösung ist die Empfindlichkeit der Reaktion, d. h. das Auftreten der Blaufärbung abhängig von der Anwesenheit und Konzentration von Jodwasserstoff oder Jodiden. Fügt man zu 50 ccm Wasser, die mit 1,5 ccm Stärkelösung versetzt sind, Jodwasser (es sind also keine Jodide vorhanden), so braucht man 15 ccm von diesem bis zur Blaufärbung; fügt man 1 g Jodkalium hinzu, so tritt schon nach Zusatz von 1,5 ccm Jodwasser Blaufärbung ein. Beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung ist der hierdurch bedingte Fehler sehr klein, da stets eine genügende Menge Jodid vorhanden ist, beim Titrieren mit $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung kommt er aber in Betracht und man muß bei den Titrationsen dieselbe Jodidkonzentration herstellen, wie beim Einstellen der Lösung (Treadwell, Quantitative Analyse). Andererseits vermindert nach Kühling sehr viel Jodkalium die Empfindlichkeit der Reaktion.

Welche anderen Stoffe werden durch Jod auch blau gefärbt? Die Jodstärke ist vielleicht eine colloidale Lösung des Jods in der Stärke³⁾.

Noch schärfer als durch Stärkelösung lassen sich nach Moride⁴⁾ sowie nach Schwezow⁵⁾ Spuren Jod durch die intensiv rote Farbe nachweisen, welche seine Lösung in Benzol zeigt. Fügt man zu je 10 ccm Wasser einerseits 5 ccm Stärkelösung, andererseits 5 ccm Benzol, so braucht man im ersten Fall 5—6 ccm $\frac{1}{10000}$ n-Jodlösung zur Hervorrufung einer schwachen violetten Färbung, im letzteren 2 ccm zur Erzeugung hellroter Färbung des Benzols.

Auch Methylenblau wurde als Indikator schon empfohlen⁶⁾.

1) Von der Stärkefabrik Kyritz.

2) Warum kann diese Jodzinkstärkelösung an Stelle von Stärkelösung bei der Prüfung des Broms auf Jod oder bei derjenigen der Salpetersäure auf Jodsäure nach dem D. A. nicht verwendet werden?

3) S. hierüber Beckurts-Lüning, Meth. der Maßanalyse.

4) Compt. rend. 1852, 789; J. B. 1852, 719.

5) Z. anal. Chem. 44, 85. 1905.

6) F. Sinnath, Chem. Zentr. 1910, II, 910.

Herstellung der 1/2 n-Thiosulfatlösung.

Man kann das Natriumsulfid (Na₂S · 9H₂O 216,12 g 216,12) nicht als Thiosulfat verwenden, da kristallwasserhaltige Körper nicht leicht zu lagern sind. Man kann es jedoch so genau die Formel entsprechende Zusammensetzung besitzen (Natrium von Methylsulfid, unvollständige Fällung, Verwitterung) und so vollständig die Kohlenstoff des Lösungswassers des Salzes angibt. Man wägt daher 25 g ab und (1/2 n-Lösung) man läßt 2-3 Tage stehen, weil, wie erwähnt, die Kohlenstoff des Wassers auf das Salz reagiert (1) und die Lösung nach der Darstellung schwache des Wirkungsvermögens ergibt. Nach 12 Tagen spaltet sich die gesamte Kohlenstoff reagiert und der Titert der Lösung selbst sich nicht mehr.

Der Titer der Thiosulfatlösung wird mit Kaliumdichromat oder reinem Jod ermittelt.

Herstellung des Titors der 1/2 n-Thiosulfatlösung mit Kaliumdichromat.

Man kristallisiert Kaliumdichromat aus heißem Wasser, wie sich trocken es mit Glykolin im Wasserbad (Rechenzylinder). Das reine gleiche Erhitzen des Kaliumdichromats bis zum Schmelzen bei 200°C, L. E. des Kristallwassers ganz unentwässert, da das Salz hierbei Sauerstoff abgibt.

Es wird so erwartet, daß 1/2 Mol des Salzes in saurer Lösung 1/2 Mol Jod aus Jodwasserstoff freisetzen würde (in Versuchsversuch). In diesem wird, wie Wagner (2) gefunden hat, etwas mehr Jod freigesetzt (30%) wohl infolge davon, daß die Chromsäure die langsam verlaufende Oxidation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft beschleunigt.

Man wird daher von dem 1/2 Mol Cr₂O₇K₂ 0,2 Mol abgeben, um 1 Liter Kaliumdichromatlösung zu erhalten, welches genau 1/2 n-Lösung Jod liefert. 1/2 Mol Cr₂O₇K₂ (294,2) sind 2,942 g, 0,2 Mol sind 0,588 g. Es müssen daher 2,942 + 0,588 = 3,530 g Kaliumdichromat in 1 Liter gelöst werden.

Von dieser Lösung pipettiert man 25,0 ccm in einen Glaskolben (Erlenmeyerkolben) und füllt 1,5 g Jodkalium (3) in ein Wasser sowie 10 ccm Salzsäure von 1,19 g/cm³ hinzu. Man läßt einige (bestimmte 5 Minuten)

(1) Es ist zu erwarten, daß größere Mengen dieser Lösung (1 Liter) verwendet werden.

(2) Vgl. Z. anorg. Chem. 11, 30. Chem. Ztg. 1887, 1168) wurde festgestellt.

(3) Vgl. die Angabe Wagner's Chem. Ztg. 1887, 1168. Chem. Ztg. 1887, 1168.

(4) Vgl. Z. anorg. Chem. 11, 30. Chem. Ztg. 1887, 1168. Chem. Ztg. 1887, 1168.

(5) Diese Angabe von Wagner ist zu beachten.

(6) Vgl. von Jod in Wasser sollte sein.

(7) Bei sehr verdünnten Lösungen von Kaliumdichromat enthält die Reaktion sehr langsam, und die Farbe, die durch die Oxidation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft entsteht, wird sehr gering.

Als Indikator dient in der Jodmetrie Stärke-Lösung. Man be-
reitet sie, indem man 1,5 g. Stärke mit wenig Wasser anquillt, allmählich
in 200 g. kochendes Wasser (Vordampfbad) einträgt und so langsam die
Klärung eingewartet ist. Man läßt sie einen Abend stehen,
filtrirt und sättigt mit Kalium- I_2 -Lösung.

Bequem ist die halbe Stärke von Zuckrowky oder die sogenan-
nte (Dymytsilsky), man läßt 1 R. in 100 T. Wasser.

Das D. A. V. verwendet außer Stärke-Lösung noch Jodmetrische
(Lösung) (s. Anhang die Darstellung).

Man läßt von der Stärke-Lösung bei der Titration 2-3 cm. bis
zu 10. Wenn es sich um die Titration von freiem Jod mit Thiosulfat oder
geringer Sauerstoffs handelt, setzt man es erst an, wenn man weiß von
dieser Hinsicht hat, daß nur noch wenig Jod vorhanden ist.

Bei der Hinwirkung von Jod auf Stärke-Lösung ist die Empfindlich-
keit der Reaktion d. h. das Aussehen der Flüssigkeit abhängig von
der Anwesenheit und Konzentration von Jodwasserstoff oder Jodion.
Nur man in 20 cm. Wasser, die nur 1 g. von Stärke-Lösung versetzt
und Jodwasser (es sind also keine Jodide vorhanden) so besteht aus
1 g. von diesem bis zur Blaufärbung, läßt man 1 g. Jodmetrie ein-
tragen, so tritt schon nach Zusatz von 1 g. von Jodwasser Blaufärbung ein.
Diese Abwesenheit von Jodmetrie ist der hierdurch bedingte Fehler
sehr klein, da stets eine genügende Menge Jodid vorhanden ist. Dem
Thiosulfat mit 100 g. Jodmetrie kommt es aber in Betracht und man muß
bei der Titration dieselbe Jodidkonzentration herstellen wie beim
Bleichen der Lösung (Thiosulfat), Quantitative Analyse. Anderer-
seits vermindert nach Kühlung sehr viel Jodid nur die Empfindlichkeit
der Reaktion.

Welche anderen Stoffe werden durch Jod- I_2 -Lösung gelöst? Eine
Jodmetrie ist vielleicht eine vollständige Lösung des Jods in der Stärke?

Nach anderer als durch Stärke-Lösung lassen sich nach M. V. (s. S. 18)
auch nach (Dymytsilsky) Äpfeln Jod durch die Stärke-Lösung Farbe
nachweisen, welche unter Lösung in Wasser zeigt. Fügt man in 10 cm.
Wasser einwärts 2 cm. Stärke-Lösung, andererseits 1 ccm. Jodmetrie,
so braucht man im ersten Fall 2-3 cm. diese Jodmetrie zur Hervor-
bringung einer schwachen violetten Färbung, im letzteren 2 cm. zur Er-
zeugung hellroter Färbung der Lösung.

Auch Methylcoblan wurde als Indikator schon empfohlen¹⁾.

1) Von der Stärke-Lösung K. 1111.

2) Wenn man diese Jodmetrie-Lösung in Stärke-Lösung bei der
Bestimmung des Jods auf Jod oder bei derartigen der Empfindlichkeit auf Jodmetrie, so
ist D. A. nicht empfehlenswert.

3) M. V. (Dymytsilsky) - Lösung, (Stärke-Lösung).

4) Comp. rend. 1882, 10, 1. 1882, 10.

5) Z. anal. Chem. 11, 187.

6) Z. anal. Chem. 11, 187.

Darstellung der $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Man kann das Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248,2$) nicht als Ursubstanz verwenden, da kristallwasserhaltige Körper meist nicht so dargestellt werden können, daß sie genau die ihrer Formel entsprechende Zusammensetzung besitzen (Einschluß von Mutterlauge, anhängende Feuchtigkeit, Verwitterung), und da außerdem die Kohlensäure des Lösungswassers das Salz angreift. Man wägt daher 25 g ab und löst zum Liter¹⁾; man läßt 8—14 Tage stehen, weil, wie erwähnt, die Kohlensäure des Wassers auf das Salz einwirkt (?) und die Lösung nach der Darstellung schwankenden Wirkungswert zeigt. Nach 14 Tagen spätestens hat die gesamte Kohlensäure reagiert und der Titer der Lösung ändert sich nicht mehr.

Der Titer der Thiosulfatlösung wird mit Kaliumbichromat oder reinem Jod ermittelt.

Feststellung des Titers der $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung mit Kaliumbichromat²⁾.

Man kristallisiert Kaliumbichromat aus heißem Wasser um und trocknet es fein gepulvert im Wasserbadrockenschrank. Das früher übliche Erhitzen des Kaliumbichromats bis zum Schmelzen ist nach L. L. de Koninck³⁾ ganz unstatthaft, da das Salz hierbei Sauerstoff abgibt.

Es wäre zu erwarten, daß $\frac{1}{60}$ Mol des Salzes in saurer Lösung $\frac{1}{10}$ g Atom Jod aus Jodwasserstoff freimachen würde (zu formulieren!). Indessen wird, wie Wagner⁴⁾ gefunden hat, etwas mehr Jod freigemacht (0,2 %), wohl infolge davon, daß die Chromsäure die langsam verlaufende Oxydation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft katalytisch beschleunigt.

Man muß daher von dem $\frac{1}{60}$ Mol $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,2 % abziehen, um 1 Liter Kaliumbichromatlösung zu erhalten, welches genau $\frac{1}{10}$ g-Atom Jod liefert. $\frac{1}{60}$ Mol $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (294,2) sind 4,903 g; 0,2 % dieser Menge sind 10 mg. Es müssen daher $4,903 - 0,010 = 4,893$ g Kaliumbichromat zu 1 Liter gelöst werden.

Von dieser Lösung pipettiert man 25,0 ccm in einen Glasstöpsel-Erlenmeyerkolben⁵⁾ und fügt 1,5 g Jodkalium⁶⁾, 90 ccm Wasser sowie 10 ccm Salzsäure von 15% hinzu. Man läßt einige (höchstens 5) Minuten⁷⁾

1) Es ist zweckmäßig, eine größere Menge dieser Lösung (5 Liter) herzustellen.

2) Von Zulkowski (J. pr. Chem. **103**, 351. 1868) erstmals vorgeschlagen.

3) Bull. de l'Assoc. Belge d. Chim. **16**, 431. 1902; Chem. Zentr. 1903, I, 1438.

4) Z. anorg. Chem. **19**, 427. 1898; L. L. de Koninck (im obigen Bull. **17**, 19. 1903; Chem. Zentr. 1903, I, 1435) fand um 0,09% bzw. 0,23% zu viel Jod.

5) Diese benützt man stets in der Jodometrie.

6) Frei von Jodat (?), in Wasser farblos löslich.

7) Bei sehr verdünnten Lösungen von Kaliumbichromat verläuft die Reaktion sehr langsam, und der Fehler, der durch die Oxydation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft zustande kommt, wird sehr groß.

stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit der Thiosulfatlösung, die sich in der Bürette befindet. Die Stärkelösung (2 ccm) wird erst ganz zuletzt zugesetzt. Die Einwirkung des Thiosulfats auf das Jod findet gegen das Ende der Reaktion, wenn nur noch wenig Jod vorhanden ist, etwas langsamer statt, man wartet daher jedesmal einige Zeit, ob die Blaufärbung nicht verschwindet, ehe man einen weiteren Tropfen Thiosulfat zusetzt. Ist Entfärbung eingetreten, so muß 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung die Blaufärbung wiederherstellen, sonst hat man übertitriert. Endlich ist zu bemerken, daß die entstehende Chromichloridlösung schwach grün gefärbt ist. Man wiederholt die Titration mehrmals!

25,0 ccm der Bichromatlösung entsprechen 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; man berechnet hiernach den Faktor der Thiosulfatlösung, oder man verdünnt eine stärkere Lösung, wenn man genau eine $\frac{1}{10}$ n-Lösung darstellen will, entsprechend.

Den Titer einer $\frac{1}{50}$ n-Thiosulfatlösung ermittelt man mit 10,0 ccm der Bichromatlösung. Eine $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung stellt man durch sehr genaues Verdünnen einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung von bekanntem Titer her. Will man diesen außerdem feststellen, dann mit Kaliumjodat s. u., vgl. übrigens Anm. 7 S. 87.

Statt Kaliumbichromat sind von einigen Autoren Jodsäure, Kaliumjodat, Kaliumbijodat¹⁾, ($\text{JO}_3\text{K} \cdot \text{JO}_3\text{H}$), Ammoniumtrijodat²⁾ zur Titerstellung der Thiosulfatlösung vorgeschlagen worden. Man stellt $\frac{1}{10}$ n-Lösungen (z. B. $\frac{1}{60}$ Mol JO_3K zu 1 Liter) her (wieviel g der einzelnen sind dies?) und verfährt genau wie bei der Einstellung mit Bichromat, z. B. 25,0 ccm Kaliumbijodatlösung, 1,5 g Jodkalium, 10 ccm 15%ige Salzsäure, 90 ccm Wasser.

Bestimmung des Titers der Thiosulfatlösung mit reinem Jod nach Cl. Winkler³⁾.

Man sublimiert 2 g reines Jod mit 0,4 g Jodkalium und 0,2 g gebranntem Kalk in einem Schälchen auf einer Asbestplatte an ein Uhrglas (nicht das gesamte Jod). Das sublimierte Jod bringt man in ein Wägegölchen; andererseits gibt man in 2—3 schmale Filtertrochengegläschen je 2—3 g Jodkalium und 0,5 g Wasser; hierzu wägt man je etwa 0,4 bis 0,5 g Jod und verschließt sogleich; das Jod löst sich sofort. Man schiebt, damit kein Jod verdunstet, die Gläschen in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, in dem sich 100 ccm Wasser und 1 g Jodkalium befinden, nimmt den Glasstöpsel weg und läßt diesen und das Gläschen hinuntergleiten. Sodann titriert man mit der einzustellenden $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Wie viel von dieser verbrauchen 0,3808 g Jod?

1) Wagner, Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 437. 1898; Lunge, Zeitschr. angew. Chemie **17**, 233. 1904; nach Lunge ist Kaliumbijodat eine ungeeignete Ur-titersubstanz.

2) Riegler, Chem. Zentr. 1907, I, 503.

3) L. L. de Koninck (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**, 15. 1903) erhitzt zur Darstellung von reinem Jod ein trockenes Gemenge von Kaliumbichromat (2 T.) mit Jodkalium (1 T.).

Erweiterung des Titers der Thioacetessigsäure mit $\frac{1}{16}$ n-Jodlösung.

1000 ccm $\frac{1}{16}$ n-Salzsäure mischen mit einem Liter Wasser von Kaliumjodat und Kaliumiodid $\frac{1}{16}$ n-Säure Jod. Aufzusetzen eine $\frac{1}{16}$ n-Thioacetessigsäure: $\text{JOK} + \text{KI} + \text{HCl} = \text{I}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Wieviel Jod hat wird, ist bei überschüssigen Jodkalium von welchem z. B. man abzieht?

Man löst 0,200 g KIO_3 (und diese Menge genau abgemessen werden) in einem Glasstopfgefäß mit 1000 ccm Wasser (von Kohlensäure durch Ammoniak befreit, legt z. B. Jodkalium) und lässt 25,0 ccm $\frac{1}{16}$ n-Salzsäure hinzutreten. Die Mischung wird anschließend mit Wasser mit der Thioacetessigsäure versetzt. War die Thioacetessigsäure genau $\frac{1}{16}$ n, so entsprechen 25,0 ccm von der 25,0 ccm $\frac{1}{16}$ n-Thioacetessigsäure die von einem Faktor schließt, so ist dieser zu berücksichtigen. Titrant von Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Mengenverhältnissen von Kaliumjodat, Kaliumiodid und Säure z. Fressel¹⁾ und G. Jürgensen²⁾.

Herstellung der $\frac{1}{16}$ n-Jodlösung.

Man trocknet das reinste Jod des Handels zerrieben über Chlorcalcium (nicht über Schwefelsäure) in einem Essiglglas, dessen Deckel nicht eingeleitet ist, wägt davon genau 25,602 g in einem größeren Rückstromgefäß ab und fügt 50 g reines Jodkalium und ganz wenig Wasser hinzu; wenn das Jod gelöst ist, spült man in eine Maßflasche von 1000 ccm und füllt bis zur Marke. Da das Jod nicht ganz rein ist, auch beim Auflösen etc. etwas verdunstet kann, ist die so erhaltene Jodlösung nicht ganz genau, sie genügt aber für manche Zwecke; insofern ist es sehr empfehlenswert, diese Titer mit einer Natriumthioacetessigsäure von bekanntem Wert zu bestimmen. Für die Jodlösung benutzt man eine Glasabwägung, deren Hals mit flüchtigem Paraffin oder Vaselin einschmachtet ist, nicht mit Fett!

Erweiterung des Titers der $\frac{1}{16}$ n-Jodlösung mit Natriumthioacetessigsäure.

Man pipettiert 25,0 ccm der $\frac{1}{16}$ n-Jodlösung in einen Eisenschmelzkolben mit Glasstopfen, verdünnt mit etwas Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, und lässt soviele Thioacetessigsäure hinzutreten, bis die Flüssigkeit nur noch ganz wenig getrübt ist. Dann setzt man etwa z. B. 100 mg Thioacetessigsäure hinzu und beendet durch langsamen, kontinuierlichen Zusatz der Thioacetessigsäure die Reaktion. Ein Tropfen Jodlösung muß die Blaufärbung wieder hervorrufen. Man berechnet den Faktor der $\frac{1}{16}$ n-Jodlösung.

Der Titer der $\frac{1}{16}$ n-Jodlösung kann man nach R. Fressel¹⁾ auch mit

- 1) Wiesel & K.P. (1880) wurde eine $\frac{1}{16}$ n-Lösung erhalten:
- 2) Jodkalium und 10 mg reine Thioacetessigsäure verdünnt mit 1000 ccm Wasser (Chem. 22, 27, 1890).
- 3) Bunsen 24, 175, 1860.
- 4) G. Jürgensen, wie beim Titranten von Jod über Schwefelsäure im Jodschmelzkolben (Chem. 19, 86, 1884).

Ermittlung des Titers der Thiosulfatlösung mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure machen aus einem Gemenge von Kaliumjodat und Kaliumjodid $\frac{1}{10}$ g-Atom Jod frei = 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat: $\text{JO}_3\text{K} + 5\text{KJ} + 6\text{HCl} = 6\text{J} + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Wieviel Jod frei wird, ist bei überschüssigem Jodkalium von welchen 2 Stoffen abhängig?

Man löst 0,120 g KIO_3 ¹⁾ (muß diese Menge genau abgewogen werden?) in einem Glasstöpselerlenmeyer in etwa 20 ccm Wasser (von Kohlensäure durch Auskochen befreit), fügt 2 g Jodkalium²⁾ und dann 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure hinzu. Das sogleich sich ausscheidende Jod wird mit der Thiosulfatlösung titriert. War die Salzsäure genau $\frac{1}{10}$ n, so entsprechen 25,0 ccm von ihr 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat; war sie mit einem Faktor behaftet, so ist dieser zu berücksichtigen. Ueber den Verlauf der Reaktion bei wechselnden Mengenverhältnissen von Kaliumjodat, Kaliumjodid und Säure s. Fessel³⁾ und G. Jörgensen⁴⁾.

Darstellung der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung.

Man trocknet das reinste Jod des Handels zerrieben über Chlorcalcium (nicht über Schwefelsäure)⁵⁾ in einem Exsikkator, dessen Deckel nicht eingefettet ist, wägt davon genau 12,692 g in einem größeren Filtertrockenglas ab und fügt 20 g reines Jodkalium und ganz wenig Wasser hinzu; wenn das Jod gelöst ist, spült man in eine Meßflasche von 1000 ccm und füllt bis zur Marke. Da das Jod nicht ganz rein ist, auch beim Auflösen etc. etwas verdampfen kann, ist die so erhaltene Jodlösung nicht ganz genau, sie genügt aber für manche Zwecke; in-dessen ist es stets vorzuziehen, ihren Titer mit einer Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Wirkungswert zu bestimmen. Für die Jodlösung benützt man eine Glashahnbürette, deren Hahn mit flüssigem Paraffin oder Vaseline einzuschmieren ist, nicht mit Fett (?).

Ermittlung des Titers der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung mit Natriumthiosulfatlösung.

Man pipettiert 25,0 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung in einen Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel, verdünnt mit etwas Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, und läßt soviel Thiosulfatlösung hinzufließen, bis die Flüssigkeit nur noch ganz wenig gefärbt ist. Dann setzt man etwa 2 ccm Stärkelösung hinzu und beendet durch langsamen, tropfenweisen Zusatz der Thiosulfatlösung die Reaktion. Ein Tropfen Jodlösung muß die Blaufärbung wieder hervorrufen. Man berechnet den Faktor der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung.

Den Titer der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung kann man nach R. Stollé⁶⁾ auch mit

1) Wieviel g KJO_3 (214,0) würde eine $\frac{1}{10}$ n-Lösung enthalten?

2) Jodkalium muß in einigem Ueberschuß vorhanden sein.

3) Z. anorg. Chem. **23**, 67, 1900.

4) Ebenda **24**, 183, 1900.

5) Zu erklären, wie beim Trocknen von Jod über Schwefelsäure das Jod schwefel-säurehaltig wird.

6) J. prakt. Chem. [2] **66**, 332, 1902.

Hydrazinsulfat ermitteln ($N_2H_4 + 2J_2 = N_2 + 4HJ$), oder nach Metzl und Lutz ¹⁾ mit Brechweinstein.

Man löst genau 0,3254 g Hydrazinsulfat ²⁾, $N_2H_4 \cdot SO_4H_2$ (bei 100° getrocknet) zu 100 ccm, mißt 25,0 ccm dieser Lösung ab, fügt 1—2 g Natriumbicarbonat und Stärkelösung hinzu und titriert mit der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung auf violett, welches etwa 4 Minuten bestehen bleiben muß. Wenn die Jodlösung genau $\frac{1}{10}$ n ist, muß man 25,0 ccm von ihr verbrauchen.

Andere Methoden der Einstellung der Natriumthiosulfat- und der Jodlösung s. in Beckurts-Lüning und in Lunge-Berl.

Darstellung der $\frac{1}{10}$ n-arsenigen Säurelösung.

Man benützt reine gepulverte Säure; sie darf bei mäßigem Erhitzen kein gelbes Sublimat (As_2S_3) geben und muß bei stärkerem Erhitzen völlig flüchtig sein. Man trocknet einige Zeit über Schwefelsäure. Man wägt $\frac{1}{10}$ Mol (?) ($As_2O_3 = 197,9$) auf einem Uhrglas ab, spült mit 100 ccm Wasser in einen Kolben und kocht mit 15 g reinem Natriumbicarbonat bis zur völligen Lösung ³⁾; dann läßt man erkalten, fügt noch 10,0 g Bicarbonat hinzu, spült in einen Literkolben und füllt bis zur Marke (Lunge).

Man ermittelt den Wirkungswert der Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung; sie ist meist direkt richtig. Ist die Arsenitlösung ganz zuverlässig, dann kann man mit ihr auch umgekehrt den Titer der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung bestimmen.

Man titriert mit der $\frac{1}{10}$ n-arsenigen Säurelösung folgendermaßen: 25,0 ccm von ihr werden in ein Becherglas pipettiert, dazu 5 g Natriumbicarbonat, etwa 30 ccm Wasser und 2 ccm Stärkelösung zugesetzt, und hierauf wird die Jodlösung aus einer Glashahnbürette bis zur Blaufärbung hinzugefügt.

Nach E. Washburn ⁴⁾ soll die Lösung eine Wasserstoffionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ zeigen, d. h. sie muß neutral sein (s. S. 18); er empfiehlt statt Natriumbicarbonat Dinatriumphosphat.

Anwendungen.

I. Chlor, Jod, Hypochlorite, Chlorate, Superoxyde, durch Jodwasserstoff reduzierbare Säuren, Ferrisalze, Cuprisalze, Phenol.

1. Chlorgehalt des Chlorwassers.

Man wägt 25,0 g in ein Glasstöpsel-Erlenmeyerkölbchen, in welchem sich die Lösung von 1 g Jodkalium befindet, und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat, indem man zuletzt 2 ccm Stärkelösung zusetzt. Berechnung:

1) Zeitschr. anorg. Chem. 48, 156; 49, 338. 1906.

2) MolGew. von $N_2H_4 \cdot SO_4H_2$ 130,15. Warum löst man die oben angegebene Menge?

3) Die arsenige Säure löst sich häufig etwas trübe.

4) Chem. Zentr. 1908, I, 2059.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat verbraucht 2 Jod, 2,167 g Cl, demnach
1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat verbraucht 2,167 g Cl

Die zur Fällung des Jods aus Bromwasser Jod verflüchtigt
von $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat (ausgegebenes Brom) beizubehalten? Ist man also
mit 0,00117 g n-Thiosulfat, um zu erkennen, wie viel g Chlor in
250 g Chlorwasser enthalten sind. Es seien 250 ccm verbraucht
worden; wieviel g Chlor entspricht dies und wieviel g sind in 100 g Chlor-
wasser enthalten?

Ebenso wäre zu verstehen bei der Bestimmung des Jodgehalts
eines Bromwassers.

Statt mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat kann man die ungenutzte Jod auch
mit $\frac{1}{10}$ n-schwacher Silber-Nitrat; in diesem Falleügt man noch eine
Zusatz des Jodkaliums noch etwa 50 g Natriumbicarbonat hinzu.

2. Jodgehalt von Jod.

Man wägt etwa 0,5 g Jod in einem Kochkolben¹⁾, füllt schwebelige
Säure gerade bis zur Entfärbung hinzu (Cl), verdrängt deren Selenstoff
durch einen Kohlenstoffstrom und setzt dann 10 ccm verdünnte
Schwefelsäure (1:4) und 2-4 g Ferrimmonsulfat sowie etwa 20 g Wasser
hinzu. Man erhitzt zum Sieden, leitet die Jodklinge in Jodkalium und
stirrt mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat (1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat mit 1 g Jod,
Vergl. hierzu weiter unten Nr. 11 und volumetrische Bestimmung des
Eisens Nr. 16. Welches ist das Schicksal des im Jod enthaltenen
Chlor und Brom bei diesem Verfahren? Wie würde man den Jodge-
halt des Jods gewichtsanalytisch bestimmen?

Das B. A. ist der Jodgehalt des Jods, nachdem die Abwesenheit
von Jodwasser (J₂) von Chlor und Brom in mehr als spurweisiger Menge (?)
konstatirt worden ist, einfach in der Art bestimmen, daß es 0,2 g Jod
in 20 g Wasser mit Hilfe von 1 g Jodkalium lösen und damit mit $\frac{1}{10}$
n-Thiosulfat titrieren läßt. Es sollen mindestens 15,0 ccm verbraucht
werden. Wieviel %ig soll hiernach das Jod sein? Aus was besteht der
Rest? Wieviel ccm würden 0,5 g reines Jod brauchen? Wie wirken
Chlor und Brom bei dieser Bestimmung? Wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat
brauchen 0,5 g Jod, die 1% Chlor enthalten? Aus welchen 2 Gründen
ist diese Methode nicht genau? Wie finden sich Chlor und Brom
im Jod?

Man kann auch hier wieder mit $\frac{1}{10}$ n-schwacher Säure unter Zusatz
von Natriumbicarbonat titrieren.

Vog der Jodinktitration (1 T. Jod in 9 T. Alkohol gelöst) heißt es
im B. A. V: 2,0 ccm sollen nach Zusatz von 15 g Wasser und 0,5 g
Jodkalium 12,5-12,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat brauchen. Spec. Gew. des
Jodkaliums 4,935-4,938. Dieser ist Annahme, daß das verwendete Jod

1) Man beachte sorgfältig das Lagerhalten der Flüssigkeit des Chlors in den
Kochkolben-Taschen.

2) Man kann auch zur Bestimmung des Eisens ein bestimmtes Äquivalent
von 1 ccm 2:16.

Hydroxyäthylhydroxamin (H₂N.OH + H₂O) = N₂O + 2H₂O oder nach Böttger und
Kraus mit 3-oxoäthylamin.

Man mischt 0,125 g Hydroxyäthylamin, 2 g H₂O, 20 g H₂O₂ über eine
Lösung in 100 ccm mit 2-oxoäthylaminlösung. Das 1-2 g Natriumsulfat
und Sulfatlösung hinzugeben und titrieren mit der 1/10 n-Jodlösung auf einen
gelben Niederschlag. Wenn die Jodlösung genau 1/10 n ist, so sind
2,5 g mit 100 ccm Wasser.

Anderer Methoden der Bestimmung der Natriumsulfat- und der Jodlösung
s. in der Literatur, Lösung des in Lösung.

Darstellung der 1/10 n-arsenigen Säurelösung.

Man mischt eine gepulverte Säure, sie darf bei mäßigen Erhitzen
kein gelbes Sublimat (As₂S₃) geben und muß bei stärkerem Erhitzen
einstig flüchtig sein. Man trübtet einige Zeit über Schwefelsäure. Man
wägt 1/10 Mol (As₂O₃ = 77,5) auf einem Uhrglas ab, spült mit
100-200 Wasser in einen Kolben und kocht mit 15 g reinem Natriumdi-
carbonat bis zur völligen Lösung, dann läßt man erkalten, fügt noch
100 g Erbsenstark hinzu, spült in einen Literkolben und füllt bis zur
Marke (1000).

Man ermittelt den Wirkungswert der Lösung mit 1/10 n-Jodlösung;
sie ist meist direkt richtig. Ist die Anfertigung ganz zuverlässig, dann
kann man mit ihr auch umgekehrt den Titer der 1/10 n-Jodlösung be-
stimmen.

Man titriert mit der 1/10 n-arsenigen Säurelösung folgendermaßen:
25,0 ccm von ihr werden in ein Becherglas pipettiert, dazu 5 g Natrium-
bicarbonat, etwa 30 ccm Wasser und 2 ccm Stärkelösung gegeben,
und darauf wird die Jodlösung aus einer Glasbürette bis zur Bläu-
färbung hinzugefügt.

Nach H. Wacker (1*) soll die Lösung der Weinstoffoxydationsmethode
als 1/10 n arsenig, 1/10 n natrium wird sein (s. S. 18), er empfiehlt eine Na-
triumcarbonat-Diäthylsulfat.

Anwendungen.

1. Chlor, Jod, Hypochlorite, Chlorate, Superoxyde, durch Jod-
wasserstoffreduzierbare Säuren, Ferrisalze, Cuprisalze, Phenol.

1. Chlorgehalt des Chlorwassers.

Man wägt 250 g in ein Glasmaß-Erlenmeyerküchlein, in welchem
sich die Lösung von 1 g Jodkalium befindet, und titriert das abgerech-
nete Jod mit 1/10 n-Thiosulfat, indem man zuletzt 2 ccm Stärkelösung zu-
setzt. Berechnung:

- 1) *Chemie*, 200g Chem. 25, 100, 49, 1, 1, 1906.
- 2) *Methoden* von Kjellm., 30, 24, 129, 1. Wenn die eine unge-
genau ist.
- 3) *Die chemische Praxis* des Prof. Müllers, 1906, 1, 100.
- 4) *Chem. News*, 1906, 1, 100.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat = 12,692 g Jod = 3,546 g Cl, demnach
1 > > > = 0,0127 > > = 0,00355 g Cl.

Die zur Bindung des vom Chlor freigemachten Jods verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat (etwaigen Faktor berücksichtigen!) hat man also mit 0,00355¹⁾ zu multiplizieren, um zu erfahren, wie viel g Chlor in 25,0 g Chlorwasser enthalten sind. Es seien 28,2 ccm verbraucht worden; wieviel g Chlor entspricht dies, und wie viel g sind in 100 g Chlorwasser enthalten?

Ebenso wäre zu verfahren bei der Bestimmung des Bromgehalts eines Bromwassers.

Statt mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat kann man das ausgeschiedene Jod auch mit $\frac{1}{10}$ n-arseniger Säure titrieren; in diesem Falle fügt man nach dem Zusatz des Jodkaliums noch etwa 5,0 g Natriumbicarbonat hinzu.

2. Jodgehalt von Jod.

Man wägt etwa 0,3 g Jod in einen Kochkolben²⁾, fügt schweflige Säure gerade bis zur Entfärbung hinzu (?), vertreibt deren Ueberschuß durch einen Kohlensäurestrom und setzt dann 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) und 3—4 g Ferriammonsulfat sowie etwa 20 g Wasser hinzu. Man erhitzt zum Sieden, leitet die Joddämpfe in Jodkalium und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat (1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat = ? g Jod). Vergl. hierzu weiter unten Nr. 11 und »jodometrische Bestimmung des Eisens« Nr. 16. Welches ist das Schicksal des im Jod enthaltenen Chlors und Broms bei diesem Verfahren? Wie würde man den Jodgehalt des Jods gewichtsanalytisch bestimmen?

Das D. A. läßt den Jodgehalt des Jodes, nachdem die Abwesenheit von Jodecyan (?), von Chlor und Brom in mehr als spurenweiser Menge (?) konstatiert worden ist, einfach in der Art bestimmen, daß es 0,2 g Jod in 20 g Wasser mit Hilfe von 1 g Jodkalium lösen und dann mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat titrieren läßt. Es sollen mindestens 15,6 ccm verbraucht werden. Wieviel %ig soll hiernach das Jod sein? Aus was besteht der Rest? Wieviel ccm würden 0,2 g reines Jod brauchen? Wie wirken Chlor und Brom bei dieser Bestimmung? Wieviel ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat brauchen 0,2 g Jod, die 1% Chlor enthalten? Aus welchen 2 Gründen ist diese Methode nicht genau? Wie finden sich Chlor und Brom im Jod?

Mann kann auch hier wieder mit $\frac{1}{10}$ n-arseniger Säure unter Zusatz von Natriumbicarbonat titrieren.

Von der Jodtinktur (1 T. Jod in 9 T. Alkohol gelöst) heißt es im D. A. V: 2,0 ccm sollen nach Zusatz von 25 g Wasser und 0,5 g Jodkalium 13,4—14,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat brauchen. Spez. Gew. der Jodtinktur 0,902—0,906. Unter der Annahme, daß das verwendete Jod

1) Man benützt natürlich den Logarithmus des Atomgewichts des Chlors in den K ü s t e r'schen Tabellen.

2) Man kann den zur Bestimmung des Braunsteins benützten Apparat verwenden, s. unten S. 96.

99%ig gewesen sei, enthält die Jodtinktur 9,9% Jod. Wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat müßten demnach 2 ccm Jodtinktur brauchen?

Es ist bequemer und genauer, etwa 3 g Jodtinktur in einem kleinen Erlenmeyer mit Glasstöpsel abzuwägen, statt zu pipettieren; außerdem wird die Rechnung vereinfacht. Will man pipettieren, dann wird die Bestimmung genauer mit 5 cc.

Warum wird die Jodtinktur mit der Zeit ärmer an freiem Jod?

3. Wirksames (bleichendes) Chlor im Chlorkalk.

Das wirksame Chlor des Chlorkalks ist dasjenige Chlor, welches bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Mineralsäuren daraus freige-macht wird (zu formulieren!). Wieviel von dem vom Calciumhydroxyd aufgenommenen Chlor erhält man hierbei? Was bildet sich bei der Einwirkung von nicht überschüssigem Chlor auf Aetzkalk, was bei derjenigen von überschüssigem Chlor? Hypochlorite sind nur bei Gegenwart überschüssiger Base beständig.

Man wägt in einem Filtertrockenglas etwa 5 g einer gut gemischten Durchschnittsprobe ab, zerreibt in einem Porzellanmörser mit Wasser zu einem feinen Brei, spült in einen Meßkolben von 500 ccm und füllt auf zur Marke. In abgemessenen Mengen dieser Flüssigkeit bestimmt man einmal mit Thiosulfat, dann mit Arsenit das wirksame Chlor; vor jeder Abmessung muß gut umgeschüttelt werden.

1. Man pipettiert 50,0 ccm in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, fügt 1 g Jodkalium, sowie 4–5 ccm 15%ige Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Man führt die Titration mindestens 2mal aus. Man habe 36,2 ccm gebraucht, dann sind in der Menge Chlorkalk, welcher 50,0 ccm der Lösung entsprechen, 36,2 · 0,00355 g wirksames Chlor enthalten.

Beste Handelschlorkalk enthält 36% wirksames Chlor; im kleinen läßt sich Chlorkalk mit 42% darstellen, Lunge. Das D. A. V. verlangt mindestens 25%¹⁾.

Wie wirkt ein Gehalt des Chlorkalks an Chlorat bei dieser Bestimmung?

2. Man pipettiert 50,0 ccm der Chlorkalkflüssigkeit in ein Becherglas und läßt aus der Bürette so lange $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säure hinzufließen, bis ein herausgenommener Tropfen mit Wasser befeuchtetes Jodkaliumstärke-papier (man kocht 1 g Stärke in 100 g Wasser, fügt 0,1 g Jodkalium hinzu und tränkt damit Filtrierpapier) eben nicht mehr bläut (zunächst — bei Gegenwart von viel Hypochlorit — wird der Fleck braun, dann tief blau, schließlich immer heller blau). Die erste Titration gibt einen annähernden Wert, die zweite den genauen.

Findet man nach der zweiten Methode weniger Chlor als nach der ersten, so rührt dies von einem Gehalt an Chlorat her, das mit Arsenit-lösung nicht mittitriert wird. Sie gibt daher die richtigeren Werte.

¹⁾ Die Minderwertigkeit zahlreicher Chlorkalkproben des Handels hat C. Jacobsen (Apoth. Ztg. 1909, 893; 1910, 21) konstatiert.

Man ist tüchtig, kann man sich in der Chloralkalifabrikation eine
vollständige Übersicht über die verschiedenen Arten, zunächst mit dem
Uebersicht nach Zehn'scher Darstellung, von $\frac{1}{10}$ n-Jod- und
anderen (schonlich) oder Zehn'scher Darstellung.

4. Ammoniak in Ammoniumsulfat durch Hypobromit¹⁾

Wie vorher Hypobromit, Hypobromat und Bromat? Die Darstellung wird
durch Auflösen von 10 g Natriumbromat in 100 ccm Wasser mit Zusatz von 10 g
Natriumhydroxid. Zur Bestimmung dieses Titres verwendet man, ebenso in einem
geschlossenen Gefäß, verdünnt auf etwa 70 ccm, 10 g Jodkalium und 10 g
Natriumthiosulfat. Diese wird mit dem entsprechenden Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Zur
Ammoniakbestimmung verwendet man 2 ccm der Lösung als, verdünnt wie oben
mit etwa 10 ccm Wasser und 10 g Natriumthiosulfat, so wie der oben
Angewandten Lösung. Nach 2-3 Minuten wird mit verdünnt 10 ccm Wasser
verdünnt, mit Natriumhydroxid, 2 g Jodkalium hinzugefügt, die Ammoniak-
lösung wird wieder als Schwefelwasser abgetrennt werden. Wieviel Natrium
entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat?

Diese Methode eignet sich auch K. A. V. 1892, 200²⁾ besonders zur Bestimmung
einer kleinen Ammoniummenge (Schwefelwasser und Wasser) unter Bestimmung von
 $\frac{1}{10}$ n-Jod- und Thiosulfat.

5. Arsenensäure durch Hypobromit³⁾

Artenweise wird durch Hypobromit in ähnlicher Lösung in Kaliumarsenat
gelöst.



Verfahren wie bei der Ammoniumbestimmung.

6. Chlorate und Jodate

Zur Bestimmung der Chlorate erhitzt man (von Kaliumchlorat
Nachweis 0,1 g) mit Salzsäure von 25% (etwa 20 ccm) in dem bei der
Brennstoffprüfung benutzten Apparat (S. 90), leitet das entwickelte
Gas (2) in Jodkaliumlösung (etwa 2 g Jodkalium) und titriert wie $\frac{1}{10}$
n-Thiosulfat. Wieviel g Kaliumchlorat entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat?
Da sich bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Chlorate
etwas Halberdichlorid bildet, ist das Verfahren nicht ganz genau.
Bessere Resultate erhält man mittels Ferrousulfat und Ferrumoxalat
(s. unter Oxidation) oder durch Reaktion der Chlorate mit Salzsäure
und deren Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Iodkaliumlösung (s. unten).

Zur Bestimmung der Jodate oder der Jodatensäure löst man diese
(von Kaliumjodat etwa 0,1 g) in einem Reimneyer-Glasgefäßkolben
in etwa 20 g Wasser, 10 g Jodkalium hinzu (etwa 2 g) und dann 10 ccm
25%ige Salzsäure und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat, vgl. S. 90. Wieviel
g Jodat entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat? und wieviel g Kalium-
jodat?

Da die Jodate vieler Metalle schwer löslich sind, kann sich dies

¹⁾ Z. Chem. Ind. 1891, 254, 255.

²⁾ Chem. Ztg. 1891, 20, 21.

³⁾ Z. Chem. 1891, 2, 3, 4.

gelte gewesen sei, enthält die Jodstärke 2,9% Jod. Wieweit von
100 g Thioacetat müßte demnach 1 cem Jodstärke bestehen?

Es ist bespinner und gemutet, etwa 2 g Jodstärke in einem kleinen
Erlenmeyerkolbchen mit Glasstopfen abzuvägen, statt es pipettieren; außerdem
sind die Rechnungen vereinfacht. Will man pipettieren, dann wird die
Rechnung genauer mit 1 cm.

Warum wird die Jodstärke mit der Zeit immer an freies Jod?

3. Wirksames (bleichendes) Chlor im Chloralk.

Das wirksame Chlor des Chloralks ist dasjenige Chlor, welches bei
gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Natriumsulfatlösung abge-
nickt wird (zu Jodsublimat). Wieweit von dem vom Calciumhydroxid
aufgenommenen Chlor erhält man hierbei? Was bildet sich bei der
Einwirkung von nicht überschüssigem Chlor auf Arsenalk, was
bei derjenigen von überschüssigem Chlor? Hypochlorite sind nur
bei Gegenwart überschüssiger Base beständig.

Man wägt in einem Filtriertrichter etwa 5 g einem gut gemischten
Durchschnittsprobe ab, zerlegt es in einem Porzellanschüssel mit Wasser zu
einem feinen Brei, spült in einem Reibschalen von 100 cem und füllt auf
zur Marke. In abgemessenen Mengen dieser Flüssigkeit bestreut man
einmal mit Thioacetat, dann mit Arsenalk das wirksame Chlor; zur jeder
Abmessung muß gut umgeschüttelt werden.

1. Man pipettiert 100 cem in einem Glasstopf-Erlenmeyerkolbchen
1 g Jodkalium, etwa 2-5 cem 15%ige Salzsäure hinzu und versetzt das
angewöhnliche Jod mit 1/2 g n-Thioacetat. Man führt die Titration
wiederholt ein mal aus. Man habe 30% cem gebraucht, dann sind in der
Menge Chloralk, welcher 500 cem der Lösung entsprechen, 30,2 ccm 25% g
wirksames Chlor enthalten.

Dieser Handelschloralk enthält 30% wirksames Chlor; im Handel
läßt sich Chloralk mit 20% darstellen. Länge. Das D. A. V. verlangt
mindestens 25%.

Wie wirkt ein Gehalt des Chloralks an Chlorat bei dieser Be-
stimmung?

1. Man pipettiert 100 cem der Chloralklösung in ein Rechenglas
und füllt aus der Burette so lange 1/2 wasserige Stärke hinzu, bis
die beizugehörigen Tropfen mit Wasser befeuchtetes Jodkaliumstärke-
papier (ohne Arsenalk 1 g Stärke in 100 g Wasser, 0,1 g Jodkalium
hinzugeben und befeucht damit Filtrierpapier oben nicht mehr blau färbt
bei Gegenwart von viel Hypochlorit -- wird der Fleck braun, dann
rot bzw. schließlich ganz hellrot blau). Die erste Titration gibt einen
unrichtigen Wert, die zweite den genauen.

Beachtet man nach der zweiten Methode weniger Chlor als nach der
ersten, so rührt dies von einem Gehalt an Chlorat her; das freie Arsenalk
wird nicht mitgerechnet. Sie gibt daher die richtigen Werte.

1) Die Bestimmung wirksamen Chlors im Chloralk des Handels ist C. Ja-
cobsen (Appt., S. 208, S. 210, 211) beschrieben.

Statt zu tüpfeln, kann man auch zu der Chlorkalkflüssigkeit eine bekannte überschüssige Menge $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säure zusetzen und den Ueberschuß nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit $\frac{1}{10}$ n-Jod zurück-messen (schließlich unter Zusatz von Stärkelösung).

4. Ammoniak in Ammoniumsalzen durch Hypobromit¹⁾.

Wie wirken Hypobromite, Hypochlorite auf Ammoniak? Die Bromlauge wird durch Auflösen von 10 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser und Zusatz von 17 g Brom dargestellt. Zur Ermittlung ihres Titors pipettiert man 10 ccm in einen Glasstößel-Erlenmeyer, verdünnt auf etwa 70 ccm, fügt 2 g Jodkalium und 10 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und mißt das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Zur Ammoniakbestimmung pipettiert man 5 ccm der Bromlauge ab, verdünnt wie oben mit etwa 40 ccm Wasser und fügt unter Umschwenken 10 ccm der etwa $\frac{1}{10}$ igen Ammoniumsalzlösung hinzu. Nach 5—10 Minuten wird mit weiteren 50 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, 2 g Jodkalium hinzugefügt etc. Ammoniaklösung muß vorher mit Schwefelsäure angesäuert werden. Wieviel Molen Ammoniak entsprechen 3 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat?

Diese Methode eignet sich nach P. Artmann²⁾ besonders zur Bestimmung sehr kleiner Ammoniakmengen (milligramme und darunter) unter Benützung von $\frac{1}{50}$ - oder $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfat.

5. Ameisensäure durch Hypobromit³⁾.

Ameisensäure wird durch Hypobromit in alkalischer Lösung zu Kohlensäure oxydiert:



Verfahren wie bei den Ammoniumsalzen.

6. Chlorate und Jodate.

Zur Bestimmung der Chlorate erhitzt man (von Kaliumchlorat höchstens 0,1 g) mit Salzsäure von 25% (etwa 20 ccm) in dem bei der Braunsteinprüfung benützten Apparat (S. 96), leitet das entwickelte Gas (?) in Jodkaliumlösung (etwa 2 g Jodkalium) und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Wieviel g Kaliumchlorat entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat? Da sich bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Chlorsäure etwas Ueberchlorsäure bildet, ist das Verfahren nicht ganz genau. Richtigere Resultate erhält man mittels Ferrosulfat und Permanganat (s. unter Oxydometrie) oder durch Reaktion der Chlorsäure zu Salzsäure und deren Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung (s. unten).

Zur Bestimmung der Jodate oder der Jodsäure löst man diese (vom Kaliumjodat etwa 0,1 g) in einem Erlenmeyer-Glasstößelkolben in etwa 50 g Wasser, fügt Jodkalium hinzu (etwa 2 g) und dann 10 ccm 15%ige Salzsäure und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat, vgl. S. 89. Wieviel g Jodatjod entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat? und wieviel g Kaliumjodat?

Da die Jodate vieler Metalle schwer löslich sind, lassen sich diese

1) Rupp, Arch. Pharm. 243, 104. 1905.

2) Chem. Ztg. 1911, 50, 64.

3) Rupp, l. c. S. 69.

Metalle in der Art jodometrisch bestimmen, daß man sie mit einem bekannten Ueberschuß von Jodat fällt und im Filtrat die Menge des nicht verbrauchten Jodates wie oben zurückmißt, z. B. Baryum, Blei, Quecksilber, Silber¹⁾.

7. Bestimmung von Säuren (und Alkalien) auf jodometrischem Wege nach Fr. Mohr.

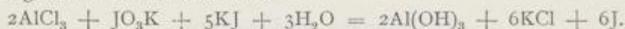
Es können Umstände vorliegen, die die Titration einer Säure mit Alkali unmöglich machen. In diesem Fall kann man zuweilen auf jodometrischem Wege zum Ziele gelangen, indem man wie oben bei der Einstellung der Thiosulfatlösung mit $\frac{1}{10}$ n-Säure beschrieben (S. 89), verfährt. Die Konzentration der betreffenden Säure bringt man auf etwa $\frac{1}{10}$ n; man fügt von ihr etwa 15—20 ccm zu 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kaliumjodatlösung (3,6 g JO_3K in 1 Liter) und 2 g Jodkalium und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat das ausgeschiedene Jod.

Die Methode ist nur anwendbar bei Säuren, welche stärker sind als Oxalsäure; bei dieser und allen schwächeren Säuren, wie Essigsäure, verläuft die Reaktion sehr langsam oder sie bleibt unvollständig; in geringem Grade wirken auch schon schwache Säuren wie Kohlensäure ein.

Phosphorsäure und Arsensäure²⁾ lassen sich als einbasische Säuren mit einem Jodid-Bromat- (nicht Jodat)-Gemisch titrieren.

Um Alkalien auf diese Weise zu bestimmen, versetzt man mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und bestimmt deren Ueberschuß mit dem Jodid-Jodatgemenge.

Salze schwacher Basen mit starken Säuren³⁾, die in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, wie Aluminiumchlorid, wirken auf das Jodid-Jodatgemisch wie freie Säuren:



Liegen normale Salze wie Aluminium-, Ferri-, Ferro-, Chromi-, Kupfer- und Nickelsulfat, sowie Kaliumchlorostannat⁴⁾, vor, so läßt sich nach dieser Reaktion das betreffende Metall titrieren. Man erhitzt im Braunsteinbestimmungsapparat (S. 96) und leitet die Joddämpfe in Jodkaliumlösung. Sind die Salze nicht normal, dann erfährt man auf diese Weise nur die Menge der vorhandenen Säure. Auch Ammoniumsulfat und -chlorid⁵⁾ werden infolge hydrolytischer Spaltung beim Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch vollkommen zersetzt.

8. Superoxyde (Braunstein, Bleisuperoxyd, Mennige, Wismuthsäure etc.).

Von den auf nassem Wege dargestellten Manganoxiden, deren Sauerstoffgehalt über MnO liegt, auch von Manganaten und Permanganaten (s. auch S. 99), von Wismuthsäure (frei von Hypochlorit und Nitrat) wägt man etwa 0,1 bis 0,2 g in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer ab, fügt etwa 60 ccm Wasser, 2 g Jodkalium und 10—20 ccm verdünnte Salzsäure

1) Rupp, l. c. 241, 435. 1903.

2) Christensen, Z. anal. Chem. 36, 81. 1897; Coblenz und Mai, Chem. Zentr. 1908, I, 2204.

3) Stock, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 33, 548. 1900.

4) Moody, Z. anorg. Chem. 46, 423. 1905; Chem. Zentr. 1906, II, 1106.

5) Moody, Z. anorg. Chem. 52, 281. 1907.

von 20% Wasser, sehr zum kalten Stande stehen und liefert das aus geschiedenem Jod mit $\frac{1}{2}$ n-Thiosulfat.

Beim Erhitzen von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit bei der Menge die man Natronacetat bilden will, um die Abscheidung des Jods zu verhindern, während die Erkennung des Jods bei Erhitzen erschwert. Man übergießt etwa 0,5 g PbO_2 bzw. 0,5 g MnO_2 mit einer Lösung von 10 g Natriumacetat und 1 g Jodkalium in 20 ccm Wasser und 20 ccm Essigsäure von 10%, läßt zum kalten Stande stehen und versetzt das angeschiedene Jod mit 1 n-Thiosulfat. Nächstfolgendes das Versetzt nicht.

Da die eigentlich vorzuziehenden Manganoxyde, wie PbO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_2O_4 etc., fast stets von Fällverbindungen begleitet sind, welche sich Jodwasserstoff erschweren, kann man den oxydierenden Sauerstoff dieser Mineralien nicht wie oben bestimmen, sondern man muß das Mineral in einem geschlossenen Apparat (dem unten abgebildeten oder dem von H. K. S. S. S.) mit Salzsäure erhitzen und das flüchtige Chlor in Jodkaliumlösung leiten. Bei dem Apparat von H. K. S. S. S. muß die Retorte in einem Trögchen kaltem Wasser gelagert werden, damit kein Jod durch Erwärmung vom Zerfallskörper her sich verflüchtigt.

Zur Ermittlung z. B. des Manganoxydperoxydgehaltes des Braunsteins verwendet man von diesem, nachdem er sich trocken pulverisiert und bei 100° getrocknet worden ist, etwa 0,1 bis 0,2 g¹⁾ und fügt 25 ccm 10%ige Salzsäure hinzu; in der Vorlage²⁾ löst man 2-3 g Jodkalium in etwa 100 ccm Wasser. Man schüttet so lange mit kleinen Theilchen mehr vorhanden sind. Wie viel Applikation Chlor macht 1 Mol Manganoxydperoxyd aus Salzsäure frei? Wie viel Manganoxydperoxyd entsprechen 1000 ccm $\frac{1}{2}$ n-Thiosulfat. Nach Erhitzen ermittelt man den Manganoxydperoxydgehalt des Braunsteins gemessen mit Ferrisalze und Kaliumpermanganat in einer Oxidimetrie.

(S. Abbildung 3 100)

9. H_2O_2 , Na_2O_2 , Perkarbonate, Perborate etc.

Die Oxidation des Jodwasserstoffes durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung verläuft in etwas langsamer aber glatter Reaktion nach:



Diese Reaktion langtet das D. A. V. zur Bestimmung des Wasserstoffperoxydgehaltes der Lösung³⁾. Man verwendet 100 g⁴⁾ der Lösung

1) W. D. (31), Dinglers Polyt. J. 234, 196, 235; G. Tsch. 2 und Chem. Z. 1867.

2) Die Vorlage der in analytischen Bestimmung in der vorgelagerte Fällungsgeschichte besteht aus ein vorgelagerte Glasflasche als Wägflasche.

3) Bei langem Dauer der Fällung sind die Vorlage durch Jodkalium in kaltem Wasser oder im PbO_2 .

4) Von H. Thoms vorgeschlagen, Arch. Chem. 1867, 235.

5) In der 2ten Aufl. des G. Tsch. 1867, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

Methode ist die bei jodometrischen Bestimmungen, doch kann sie mit vielen anderen Methoden von jeder Seite aus im Fluorid als Menge die nicht verdünnten Jodlösungen von oben anwendbar, z. B. Best. von, Pflanz, Oxydation, Silber etc.

7. Bestimmung von Säuren (und Alkalien) auf jodometrischem Wege nach Fr. Mohr.

Es können Umstände vorliegen, die die Titration einer Säure mit Alkali unmöglich machen. In diesem Fall kann man gewissermaßen auf jodometrischem Wege zum Ziele gelangen, indem man wie oben bei der Einstellung der Thionessigsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Säure beschrieben (§ 8) verfährt. Die Konzentration der betreffenden Säure bringt man auf etwa $\frac{1}{10}$ n; man füllt von ihr etwa 15–20 ccm zu 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kaliumjodlösung (4,6 g JON in 1 Liter) und 2 g Jodkalium und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thionessigsäure das ausgeschiedene Jod.

Die Methode ist nur anwendbar bei Säuren, welche stärker sind als Oxalsäure; bei diesen und allen schwächeren Säuren, wie Essigsäure, verläuft die Reaktion sehr langsam oder es erfolgt unvollständig; in geringen Grade wirken auch schon schwache Säuren wie Kohlensäure ein.

Fluorhydrat und Arsenwasserstoff können sich als schwache Säuren mit einem Jodid-Fluorid- oder Jodid-Arsenid bilden.

Um Alkalien auf diese Weise zu bestimmen, versetzt man mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Säure und bestimmt dann Jodkalium mit dem Jodid-Jodlösung.

Einige schwächeren Basen wie Ammoniak, die in übermäßiger Lösung hydrolytisch gegeben sind, wie Aluminat, Magnesium, wirken auf die Jodid-Jodlösung als freie Säuren.



Legen normale Säure wie Aluminium-, Ferr-, Phosph-, Chrom-, Kupfer- und Nickelchlorid, sowie Eisenchlorid, vor, so tritt sehr stark diese Reaktion ein. In diesem Falle versetzt man etwas in Benzolbenzolkonzentration (2–3) und setzt die Jodlösung in Jodkaliumlösung und die Säure nicht normal, denn stellen man auf diese Weise zur die Menge der verdünnten Säure. Auch Ammoniumchlorid und -sulfat, welche leichte Ammoniak-Entwicklung beim Kochen zu dem Jodid-Jodlösung beitragen können.

8. Superoxyde (Organisch, Bleisuperoxyd, Benzoyl-, Wismuthsäure etc.)

Von den auf diesem Wege dargestellten Manganoxyden, deren Sauerstoffgehalt aber MnO_2 liegt, auch von Manganen und Permanganaten (s. auch S. 22), von Wismuthsäure (frei von Hypochlorit und Nitrat) wägt man etwa 20 bis 25 g in einem Glasstopfen-Erlenmeyer ab, füllt etwa 50 ccm Wasser, 2 g Jodkalium und 10–20 ccm verdünnte Salzsäure

1) *Ann. Chem. Phys.* 21, 241, 1861.
2) *Chem. Zentr.* 1861, 11, 109; *Chem. Zentr.* 1862, 11, 109.
3) *Ann. Chem. Phys.* 21, 241, 1861.
4) *Ann. Chem. Phys.* 21, 241, 1861.
5) *Ann. Chem. Phys.* 21, 241, 1861.

von 15⁰/₀ hinzu, läßt eine halbe Stunde stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit ¹/₁₀ n-Thiosulfat.

Beim Bleisuperoxyd und bei der Mennige fügt man Natriumacetat hinzu¹⁾, um die Abscheidung von Bleijodid zu verhindern, welche die Erkennung des Endes der Titration erschwert. Man übergießt etwa 0,3 g PbO₂, bezw. 0,4 g Mennige mit einer Lösung von 12 g Natriumacetat und 1 g Jodkalium in 50 ccm Wasser und 30 ccm Essigsäure von 10⁰/₀, läßt eine halbe Stunde stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit ¹/₁₀ Thiosulfat. Nitrate beeinflussen das Resultat nicht.

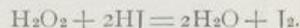
Da die natürlich vorkommenden Manganoxyde, wie Braunstein, Manganit, Hausmannit, Braunit etc., fast stets von Ferriverbindungen begleitet sind, welche auch Jodwasserstoff oxydieren, kann man den oxydierenden Sauerstoff dieser Mineralien nicht wie oben bestimmen, sondern man muß das Mineral in einem geeigneten Apparat (dem unten abgebildeten oder dem von Bunsen) mit Salzsäure erhitzen und das freiwerdende Chlor in Jodkaliumlösung leiten. Bei dem Apparat von Bunsen muß die Retorte in einen Trog mit kaltem Wasser gelegt werden, damit kein Jod durch Erwärmung vom Zersetzungskolben her sich verflüchtigt.

Zur Ermittlung z. B. des Mangansuperoxydgehaltes des Braunsteins verwendet man von diesem, nachdem er aufs feinste pulverisiert und bei 100⁰ getrocknet worden ist, etwa 0,1 bis 0,2 g²⁾ und fügt 25 ccm 15⁰/₀ige Salzsäure hinzu; in der Vorlage³⁾ löst man 2—3 g Jodkalium in etwa 150 g Wasser. Man erhitzt so lange, bis keine dunkeln Teilchen mehr vorhanden sind. Wie viel Äquivalente Chlor macht 1 Mol. Mangansuperoxyd aus Salzsäure frei? Wie viel g Mangansuperoxyd entsprechen 1000 ccm ¹/₁₀ n-Thiosulfat? Nach Lunge ermittelt man den Mangansuperoxydgehalt des Braunsteins genauer mit Ferrosulfat und Kaliumpermanganat (s. unter Oxydimetrie).

(Siehe Abbildung S. 96.)

9. H₂O₂, BaO₂, Na₂O₂, Perkarbonate, Perborate etc.

Die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung verläuft in etwas langsamer aber glatter Reaktion nach:



Diese Reaktion benützt das D. A. V. zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydgehalts der Lösung⁴⁾. Man verdünnt 10,0 g⁵⁾ der Lösung

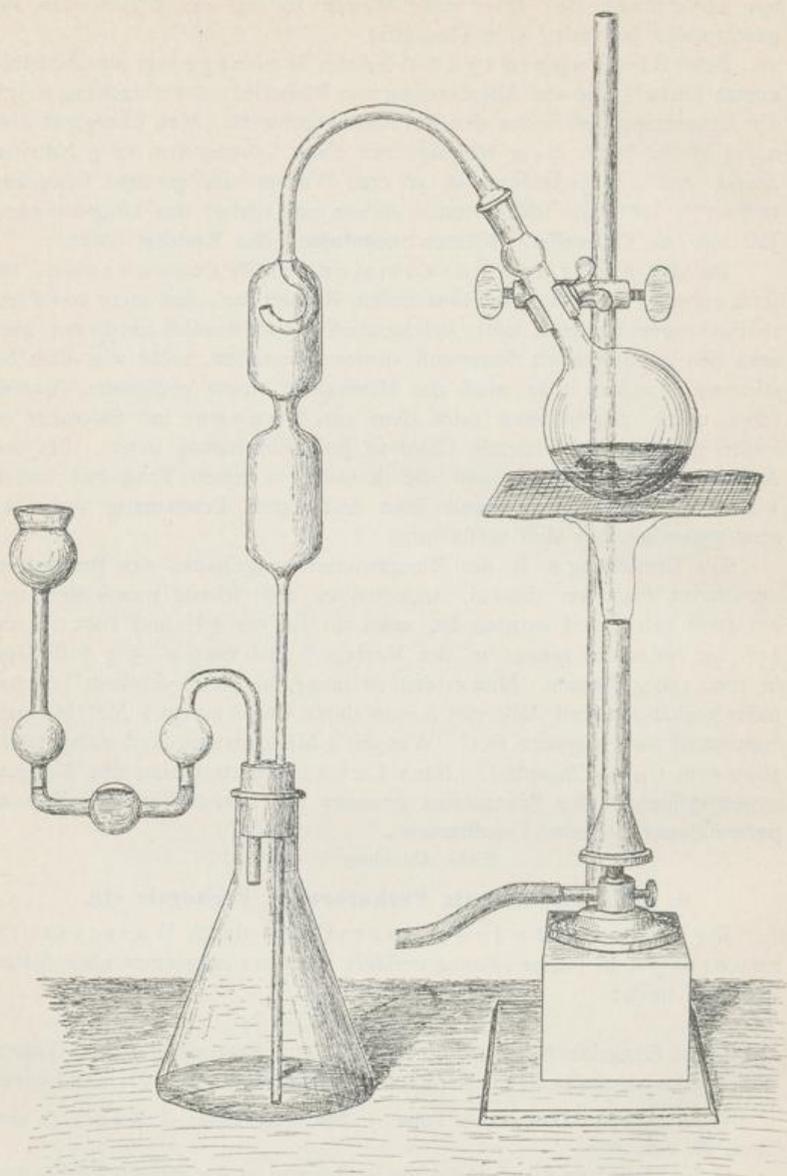
1) W. Diehl, Dinglers Polyt. J. 246, 196. 1882; G. Topf, Z. anal. Chem. 26, 296. 1887.

2) Zur Einführung der zu analysierenden Substanz in das enghalsige Erhitzungskölbchen benutzt man ein zugeschmolzenes Glasröhrchen als Wägegläschen.

3) Bei längerer Dauer der Destillation wird die Vorlage durch Einstellen in kaltes Wasser oder Eis gekühlt.

4) Von H. Thom's vorgeschlagen, Arch. Pharm. 1887, 335.

5) Da das spez. Gew. nahe bei 1,0 liegt, begeht man keinen großen Fehler, wenn man 10,0 ccm abmißt.



Braunsteinbestimmungsapparat.

in einem Meßkölbchen mit Wasser auf 100,0 ccm, mißt 10,0 ccm ab, fügt 5—10 ccm verdünnte Schwefelsäure (von etwa 16 %) und etwa 1,0 g Jodkalium hinzu und läßt $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde stehen. Man soll wenigstens 17,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat brauchen. Wieviel g H_2O_2 zeigt 1 Liter $\frac{1}{10}$

2. Thioamid 26. Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Jodids
S. 53.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Jodiden: Jodid-Natrium,
Kalium-, Magnesium- und Ammoniumjodid etc. überführt man dies
Jodid in eine Chlorwasserlösung mit einer Lösung von 4-5 g Jodkalium in 50 ccm
Wasser und fügt 5 ccm 10%ige Salzsäure hinzu. Nach dem Umrühren füllt man
das entsprechende 200 ccm-Messkolben mit Wasser bis zum Markstrich
in 100 ccm Abstand und versetzt mit 10 ccm 10%ige Salzsäure und
nicht verdünnter - Phosphorsäure bis zur sauren Reaktion.

Man versetzt die saure Lösung mit Wasserstoffsuperoxid
bis zur Oxidation des Jodids zu Jod und verdünnt mit Wasser:



Die Oxidation erfolgt sehr rasch. Man verdünnt die Wasserstoffsuperoxid-
lösung mit Wasser so weit, dass 100 ccm 10%ige Lösung nur 10 ccm
10%ige Lösung von dem Jodid 100 ccm in einer Chlorwasserlösung. Das
2 ccm Natriumbisulfit (das etwa 10%ig) und 100 ccm Natriumbisulfit 100 ccm Ver-
dünnung hinzu. Man rührt nach etwa 4 Minuten mit Jodkalium an und rührt mit
Thioamid nach. Wenn man nicht bei 1 Liter bei Verdünnung 12 ccm H_2O_2 .

Die Wackelbestimmung des Sauerstoffgehalts im Perchlorat wird am besten
nach einer ähnlichen Art nach der neuen Methode nachfolgend (100 g Perchlorat
in 20 ccm Wasser gelöst, in 100 ccm Natriumbisulfit 100 ccm und 100 ccm 10%ige
Lösung hinzugefügt, nach 4 Minuten mit Jodkalium versetzt NaI).

Unter der Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Wasserstoff-
perchlorat, Perchlorat und andere Perchlorate s. unter Oxide
und Salze der Perchlorate.

Die Bestimmung des Wasserstoffperoxydgehalts wird in einem Teilchen
nach der Perchlorat, Perchlorat und andere Perchlorate s. unter Oxide
und Salze der Perchlorate.

Man versetzt man in eine verdünnte, saure Jodkaliumlösung, welche ebenfalls
mit dem Jodid mit 20 ccm Thioamid (100 ccm) und nach dem Umrühren
2 ccm 10%ige Salzsäure und 100 ccm 10%ige Salzsäure s. Rückwärts 100 ccm.

10. Bestimmung von im Wasser gelöstem Sauerstoff.

In Wasser gelöster Sauerstoff oxydirt Manganhydroxid (I) in alkalischer
Lösung - man fügt zu dem Wasser Manganhydroxid und Natrium-
hydroxid - zu Manganhydroxid (I). Sehr rasch nach dem Jodkalium und Sal-
zsäure hinzu, so entspricht die Menge des entsprechenden Jods dem
gelösten Sauerstoff, s. W. Winkler 1871.

11. Jod in Jodiden (ausser Bromiden und Chloriden).

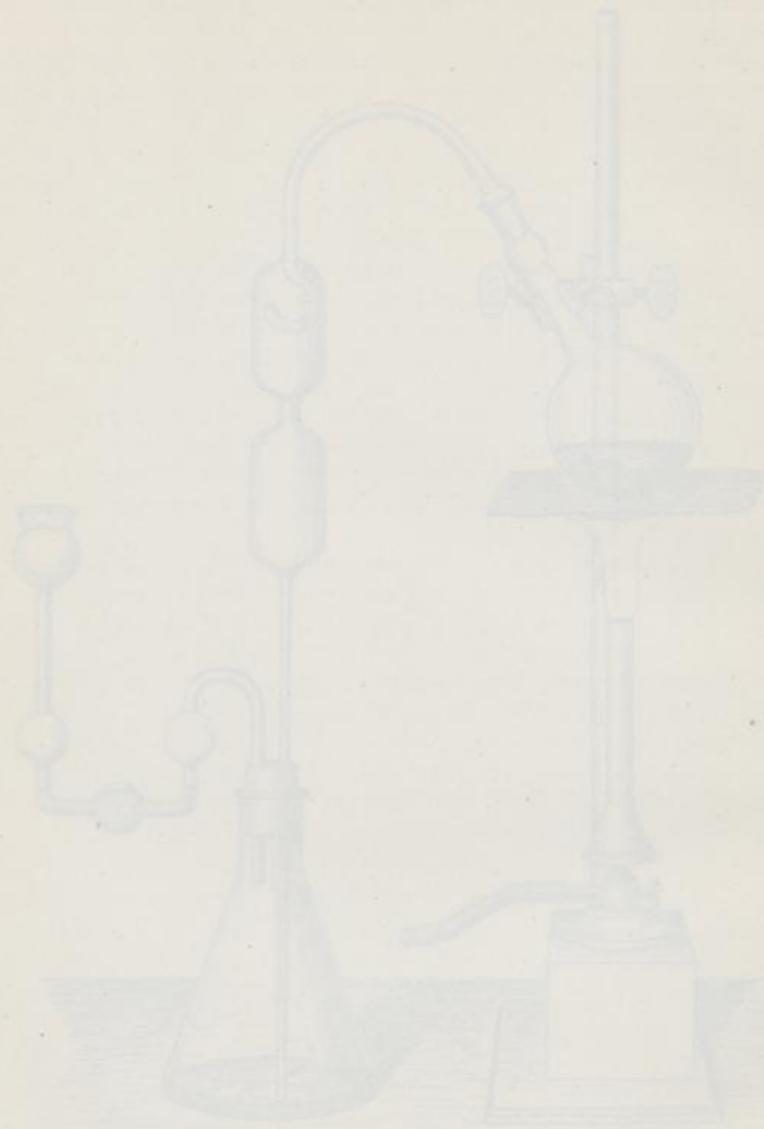
Man bringt etwa 55 g einer Schwefelsäure getrockneten Jodkalium
mit einer entsprechenden Menge einer anderen Jodide in den Eisens-
bestimmungsgemäßen (5 ccm) fügt zu 100 ccm 10%ige Schwefelsäure

1) Kupp, Arch. Pharm. 33, 177, 1894.

2) Arch. Pharm. 34, 1, 1897.

3) Z. angew. Chem. 1916, 112. - s. auch Z. analyt. Chem. 1916, 1, 112, 113.

4) Die Methoden der Titrationsanalyse, 2. Aufl., 1916, S. 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.



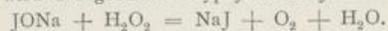
Reinigungsapparat

Man stellt die Vorrichtung auf 1000 mm. Höhe ein und füllt
 die Kugeln mit verdünnter Schwefelsäure (von etwa 10%) und etwa 10 g
 Jodkalium hinzu und läßt 1/2 bis 1 Stunde stehen. Man läßt wenigstens
 12 Stunden in Tätigkeit bestehen. Wieviel g. H₂O nötig = Liter H₂

n-Thiosulfat an? Die Bestimmung des Säuregehaltes der Lösung s. oben S. 63.

Zur Bestimmung des Superoxydgehaltes¹⁾ von Calcium-, Strontium-, Baryum-, Magnesium- und Natriumsuperoxyd übergießt man etwa 0,2 g in einer Glasstöpselflasche mit einer Lösung von 1–2 g Jodkalium in 50 ccm Wasser und fügt 5 ccm 25%iger Salzsäure hinzu. Nach einer halben Stunde titriert man das ausgeschiedene Jod. Natriumsuperoxyd muß zuerst durch Baryumhydroxyd in Baryumsuperoxyd verwandelt werden. Der über Na_2O_2 liegende Sauerstoff wird nicht mittitriert. — Percarbonat löst man in eiskaltem Wasser.

Läßt man Jod in alkalischer Lösung auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so wird das gebildete Hypojodit zu Jodid reduziert²⁾:



Diese Reaktion verläuft sehr rasch. Man verdünnt die Wasserstoffsuperoxydlösung auf einen Gehalt von 0,05 bis 0,1% (10,0 ccm der 3%igen Lösung zu 250 ccm), pipettiert von dieser Lösung 25,0 ccm in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, fügt 5 ccm Natronlauge (von etwa 15%) und unter Umschwenken 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung hinzu. Man säuert nach etwa 5 Minuten mit Salzsäure an und titriert mit Thiosulfat zurück. Warum entspricht hier 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung 1,7 g H_2O_2 ?

Die Wertbestimmung des Superoxydsauerstoffs im Perborax läßt sich leichter nach dieser alkalischen als nach der sauren Methode ausführen (0,1 g Perborax, in 50 ccm Wasser gelöst, 10 ccm Natronlauge von 15% und 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung hinzugefügt, nach 5 Minuten mit Salzsäure angesäuert etc.).

Ueber die Bestimmung des Superoxydsauerstoffs in Waschmitteln s. Bosshard und Zwicky³⁾.

Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds (auch in seinen Salzen, sowie im Percarbonat, Perborax etc.) mittels Permanganat s. unter Oxydometrie, ebenso diejenige der Persulfate.

Ozon leitet man in eine neutrale, wässrige Jodkaliumlösung, macht schwefelsauer und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat (1 Mol. Ozon macht unter diesen Umständen 2 Atome Jod frei). Einzelheiten und geeignete Apparate s. Beckurts-Lüning.

10. Bestimmung von im Wasser gelöstem Sauerstoff.

In Wasser gelöster Sauerstoff oxydiert Manganhydroxyd (?) in alkalischer Lösung — man fügt zu dem Wasser Manganchlorür und Natronlauge — zu Manganioxyd (?). Setzt man sodann Jodkalium und Salzsäure hinzu, so entspricht die Menge des ausgeschiedenen Jods dem gelöst gewesenen Sauerstoff, L. W. Winkler⁴⁾.

11. Jod in Jodiden (neben Bromiden und Chloriden).

Man bringt etwa 0,5 g über Schwefelsäure getrocknetes Jodkalium (oder eine entsprechende Menge eines anderen Jodides) in den Braunsteinbestimmungsapparat (S. 96), fügt 10 ccm 20%ige Schwefelsäure

1) Rupp, Arch. Pharm. **240**, 437. 1902.

2) Arch. Pharm. **245**, 5. 1907.

3) Z. angew. Chemie **1910**, 1153. — S. auch F. Reuthe, Süddeutsche Ap. Ztg. **1911**, 214.

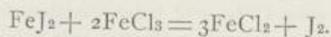
4) Die Einzelheiten siehe Treadwell, Quant. Analyse; Beckurts-Lüning, Methoden der Maßanalyse; W. Jorissen, Z. anal. Chem. **49**, 424. 1910. Weinland, Maßanalyse. 3. Aufl.

und 5 ccm gesättigte Eisenammoniakalaunlösung¹⁾ hinzu und leitet die beim Erhitzen entweichenden Joddämpfe in Jodkaliumlösung.

Um in chlor- und bromhaltigem Jod den Jodgehalt zu bestimmen, bringt man von diesem, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet worden ist, etwa 0,2 g in den Braunsteinbestimmungsapparat, fügt ganz wenig wässrige, schweflige Säure hinzu bis zur Entfärbung (?), beseitigt deren Ueberschuß durch Einleiten von Kohlensäure, fügt 10 ccm gesättigte Eisenammoniakalaunlösung und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und destilliert das Jod in Jodkalium. — Oder man löst das Jod in Kalilauge und reduziert mit Arsenitlösung²⁾ etc.

Bestimmung des Jods im Jodeisensirup.

Das D. A. V. läßt das Jod des Ferrojodides durch überschüssiges Eisenchlorid frei machen:



Das ausgeschiedene Jod kann man aber nicht ohne weiteres mit Thiosulfat titrieren, da dieses auch auf das Eisenchlorid einwirkt (?). Dieses wird daher nach Rupp³⁾ durch Phosphorsäure in einen Ferriphosphorsäurekomplex verwandelt, der auf Thiosulfat so gut wie nicht und auf das zur Lösung des Jods zugesetzte Jodkalium nur sehr langsam einwirkt (s. auch unten S. 103). Fügt man Phosphorsäure zu Eisenchloridlösung, so tritt nach einem gewissen Zusatz Entfärbung⁴⁾ ein; versetzt man mit Jodkaliumlösung, so wird die Lösung nur ganz allmählich durch Jodausscheidung gefärbt.

Man wägt genau annähernd 5,0 g Jodeisensirup in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, fügt 4,0 g oder 3,1 ccm Eisenchloridlösung von 10% Eisen (müssen es genau 4,0 g sein?) hinzu, mischt durch Umschwenken und läßt 1—2 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser, setzt 10 ccm Phosphorsäure (von 25%) und dann 1,0 g Jodkalium (genau?) hinzu und titriert sogleich (?) das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. 4,0—4,1% Jod sollen gefunden werden. Verwendet man bei der Darstellung mehr oder weniger Eisen als für FeJ_2 berechnet ist? — Die Bestimmung des Jods durch Titration mit Silbernitrat s. u. unter Fällungstirationen.

Das Jod in der Kaliumjodidsalbe macht man nach Rupp⁵⁾ mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung frei (s. Nr. 12) und zerstört den Ueberschuß des Permanganats mit Oxalsäure. Man übergießt etwa 5,0 g Salbe mit 50 ccm heißem Wasser, läßt erkalten und filtriert die wässrige Lösung in einen Meßkolben von 100,0 ccm, spült nach und füllt auf. 50,0 ccm versetzt man mit etwa

1) Eisenchlorid ist weniger geeignet. Andere Oxydationsmittel, die zwar den Jodwasserstoff, aber nicht den Brom- und Chlorwasserstoff oxydieren, siehe in Beckurts-Lüning.

2) Topf, Z. anal. Chem. 26, 294. 1887.

3) Apoth. Ztg. 1909, 161.

4) Die sauren Ferriphosphate, z. B. $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, sind rosa gefärbt.

5) Pharm. Ztg. 1907, 125; Apoth. Ztg. 1907, 207.

2) eine verdünnte Schwefelsäure, 100 ccm 2 g Oxidkupfer und 40 g Kaliumpermanganat, welche mit Wasser gelöst, 1000 ccm 2 N-Normalität, 100 ccm 2 g Jodkalium hinzugeben und diesen mit 10 ccm Schwefelwasserstoff. Man lässt wohl auch ein solches Jodkaliumverfahren.

12. Chromsäure, Chromoxyd, Uebermangansäure.

Man verfährt, wie oben bei der Titrierstellung der Thioesterfällung beschrieben wurde (S. 31), indem man nur statt Chromat oder der Chromsäure eine Lösung ständiger Konzentration herstellt, wie sie der Analyse weicht. Wie viel g Kaliumdichromat (= 294,2), Kaliumchromat (= 293,2), Chromsäure (= 100,0) entspricht 1 Liter 1/10-N-Thioester?

Sehr geringe Mengen Chromsäure können auf diese Weise nicht bestimmt werden. S. 32.

Zur Bestimmung von dreiwertigem Chrom, etwa im Chromstein, verfährt man folgendermaßen: Man löst etwa 0,5 g in einem Glasgeschmelzgefäß in 10 g Wasser, fügt 20 ccm 12,5%ige reine Kalilauge (die von Nitrit, wie zu prüfen!) und Wasserstoffperoxyd in mäßigen Ueberschuß (4-5 ccm 3%ige) hinzu, versetzt, sobald die Lösung weiß geworden ist, den Ueberschuß des Wasserstoffperoxyds durch Erhitzen auf dem Wasserbade, fügt nach dem Erkalten 2,0 g Jodkalium hinzu, macht schwächer etc. Man berechnet Prozente Cr im Chromstein. Wie viel g Chrom zeigen 1000 ccm 1/10-N-Thioester an?

Vom Kaliumpermanganat stellt man eine Lösung her von etwa 1:2000, 200 ccm von dieser versetzt man mit 2 g Jodkalium und 12 ccm 12%iger Salzsäure und titriert das ausgeschiedene Jod mit 1/10-N-Thioester. Wie viel g (vom Permanganat geliebtem) Sauerstoff entspricht 1 Liter 1/10-N-Thioester? Ebenso verfährt man bei Manganat.

13. Bestimmungen, welche auf der Schwerlöslichkeit von Metallchromaten beruhen.

a) Bestimmung des Baryums.

Man löst etwa 0,2 g Nitronchlorid in 100 ccm Wasser, ebnet zum Boden und fügt 10 ccm einer 1/10-N-N-Lösung (S. 11) von Kaliumchromat (1000 g in 1 Liter) hinzu. Man versetzt das gelbliche Baryumchlorid mit kaltem Wasser gründlich um, bis es auf dem Filter in völliger Lösung von 1%, fügt zur Lösung 2 g Jodkalium hinzu etc. Man kann auch aus Chrombaryum in einem Metallgefäß von 200 ccm bis zu 20 ccm Wasser lösen, stellt mit 100 ccm der Kaliumchromatlösung, deren Titer sich durch Bestimmung nachweisen läßt (S. 11), durch eine Marke abfüllen, und nach dem Ansetzen in 200 ccm bei Zimmertemperatur fälligen das mit verdünnter Chromat benutzten (von Salzen abgetrennt) enthalten Menge (g) etc.

b) Schwefelsäure in Alkalischlufen.

Fügt man zu einem Maß mit bestimmtem Ueberschuß Baryumchloridlösung bekannter Konzentration und stellt sodann ein genau bestimmtes Volumen der Flüssigkeit mit gleichzeitiger Kaliumchromatlösung festgesetzter Gewichtes das nicht vollständig Baryumchlorid, so läßt sich bei Filter das überschüssige Chromat ab-

und 3 cem gesättigte Eisenammoniumsulfatlösung*) hinzu, und leitet die
heißes Erhitzen einschließenden bedürftige in Jodbestimmung.

Vor in chlor- und bromhaltigen Jod des Gehalt zu bestimmen,
bringt man von diesem, nachdem es über Chlorwasser getrocknet
wurden ist, etwa 0,2 g in den Phosphorbestimmungsapparat, läßt ganz
wenig kohlige, schwellige Mars hinzu bis zur Entfärbung (2), bewirkt
dann Ueberschuß durch Einleiten von Kohlendioxid, läßt es von ge-
sättigte Eisenammoniumsulfatlösung und in einer verdünnten Schwefelsäure
löslich und destilliert das Jod in Jodkohlensäure — über man hat das Jod
in Kalklauge und reduciert mit Ammoniumsulfat) etc.

Bestimmung des Jods im Jodessigsäure.

Das D. A. V. läßt das Jod des Fe²⁺ o) p) d) e) durch überschüssiges
Eisenchlorid fest machen:



Das ausgeschiedene Jod kann man aber nicht ohne weiteres mit
Thiosulfat titrieren, da dieses auch auf das Eisenchlorid einwirkt (2).
Dieses wird daher nach Rapp²⁾ durch Phosphorsäure in einem
Ferrisphosphoräthylkomplex verwandelt, der auf Thiosulfat so gut wie
nicht und auf das zur Lösung des Jods zugesetzte Jodkalium nur sehr
langsam einwirkt (s. auch unten S. 100). Fügt man Phosphorsäure in
Eisenchloridlösung, so tritt nach einem gewissen Zusatz Fällung³⁾
ein; versetzt man mit Jodkohlensäure, so wird die Lösung nur ganz
allmählich durch Jodausscheidung gefärbt.

Man wägt genau annähernd 5,0 g Jodessigsäure in einem Glasgefäß,
Erlenmeyer, fügt 4,0 g oder 5,1 cem Eisenchloridlösung von 10% Eisen
(wobei es genau 4,0 g sein⁴⁾) hinzu, mischt durch Umschwenken und
läßt 1–2 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet.
Man verdünnt mit etwa 200 cem Wasser, setzt 30 cem Phosphorsäure
von 12% und dann 1,0 g Jodkalium (genau) hinzu und titriert so-
gleich mit der ausgeschiedenen Jod mit 10 g Thiosulfat. 2,0–4,1% Jod
sollen gebunden werden. Versetzt man bei der Darstellung mehr oder
weniger Eisen als für Fe²⁺ berechnet ist — Die Bestimmung des Jods
durch Titration mit Silbernitrat s. u. unter Fallungsreaktionen.

Das Jod in der Kaliumjodid-Lösung nach Rapp²⁾ als Ka-
liumpentagonat in schwacher Lösung bei 2. No. 12) und weiter den Eisen-
sulfid des Permanganat mit Oxidation. Man digeriert etwa 10 g Jod mit 10
cem kaltem Wasser, läßt stehen und filtriert die schwache Lösung in einem Maß-
kolben von 100 cc, spült nach und nach mit 100 cem Wasser, versetzt mit etwa

*) Kaliumchlorid ist weniger geeignet. Andere Oxidationsmittel, die zwar auf
Jodwasserstoff, aber nicht den Brom- und Chlorwasserstoff einwirken, nicht in
Reaktion-Lösung.

2) T. p. 1, 2. und Chem. 28, 204, 1897.

3) Apoll. 29, 1899, 101.

4) Die genaue Phosphorsäure s. in Fe²⁺ 120, und von gefärbt.

5) Pharm. 29, 1897, 221; Journ. 29, 1897, 207.

25 ccm verdünnter Schwefelsäure, fügt 3,0 g Oxalsäure und 0,1 g Kaliumpermanganat, in 10 ccm Wasser gelöst, hinzu, läßt 3 Stunden stehen, fügt 1,0 g Jodkalium hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Man könnte wohl auch wie beim Jodeisensirup verfahren.

12. Chromsäure, Chromoxyd, Uebermangansäure.

Man verfährt, wie oben bei der Titerfeststellung der Thiosulfatlösung beschrieben wurde (S. 87), indem man von dem Chromat oder der Chromsäure eine Lösung ähnlicher Konzentration herstellt, wie sie dort benützt wurde. Wie viel g Kaliumbichromat (= 294,2), Kaliumchromat (= 194,3), Chromsäure (= 100,0) entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat?

Sehr geringe Mengen Chromsäure können auf diese Weise nicht bestimmt werden, S. 87.

Zur Bestimmung von dreiwertigem Chrom, etwa im Chromalaun, verfährt man folgendermaßen: Man löst etwa 0,5 g in einem Glasstöpsel-Erlenmeyerkolben in 30 g Wasser, fügt 20 ccm 15%ige reine Kalilauge (frei von Nitrit, wie zu prüfen?) und Wasserstoffsuperoxyd in mäßigem Ueberschuß (4—5 ccm 3%iges) hinzu, zersetzt, sobald die Lösung gelb geworden ist, den Ueberschuß des Wasserstoffsuperoxydes durch Erhitzen auf dem Wasserbade, fügt nach dem Erkalten 2,0 g Jodkalium hinzu, macht salzsauer etc. Man berechnet Prozente Cr im Chromalaun. Wie viel g Chrom zeigen 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat an?

Vom Kaliumpermanganat stellt man eine Lösung her von etwa 1:1000; 50,0 ccm von dieser versetzt man mit 2 g Jodkalium und 15 ccm 15%iger Salzsäure und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Wie viel g (vom Permanganat geliefertem) Sauerstoff entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat? Ebenso verfährt man bei Manganat.

13. Bestimmungen, welche auf der Schwerlöslichkeit von Metallchromaten beruhen.

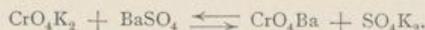
a) Bestimmung des Baryums.

Man löst etwa 0,2 g Baryumchlorid in 100 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt 50,0 ccm einer $\frac{1}{50}$ mol. n-Lösung (S. 13) von Kaliumchromat (6,477 g in 1 Liter) hinzu. Man wäscht das gefällte Baryumchromat mit kaltem Wasser gründlich aus, löst es auf dem Filter in verdünnter Salzsäure von $\frac{5}{10}$, fügt zur Lösung 2 g Jodkalium hinzu etc. Man kann auch das Chlorbaryum in einem Meßkölbchen von 100,0 ccm in 40 ccm Wasser lösen, heiß mit 50,0 ccm der Kaliumchromatlösung, deren Titer mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt ist (S. 87), fällen, zur Marke auffüllen, und nach dem Absetzen in 50,0 ccm der überstehenden Flüssigkeit das nicht verbrauchte Chromat bestimmen (mit Salzsäure angesäuert, Jodkalium hinzugefügt etc.).

b) Schwefelsäure in Alkalisulfaten.

Fügt man zu einem Sulfat einen bestimmten Ueberschuß Baryumchloridlösung bekannter Konzentration und fällt sodann aus einem bestimmten Volumen des Filtrates mit überschüssiger Kaliumchromatlösung festgestellten Gehaltes das nicht verbrauchte Baryumchlorid, so läßt sich im Filtrat das überschüssige Chromat jodo-

metrisch bestimmen und somit auch die Schwefelsäure. Man muß zweimal filtrieren, da Kaliumchromat auf Baryumsulfat unter Bildung von etwas Kaliumsulfat einwirkt:



Man arbeitet mit Lösungen von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CrO_4K_2 , die im Liter $\frac{1}{30}$ Mol (warum $\frac{1}{30}$ Mol?) dieser Salze enthalten, nämlich 6,477 g CrO_4K_2 und 8,144 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

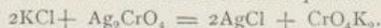
Man löst z. B. etwa 0,2 g Kaliumsulfat in einem Meßkolben von 250,0 ccm in 100 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade, fügt 50,0 ccm Baryumchloridlösung hinzu, erhitzt einige Zeit und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. Man filtriert nach dem Absitzen durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben, mißt vom Filtrat 200,0 ccm ab, fügt 50,0 ccm Kaliumchromatlösung hinzu und filtriert nach dem Absitzen abermals. 100,0 ccm Filtrat versetzt man mit 1,0 g Kaliumjodid fügt 10 ccm $\frac{15}{100}$ ige Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. *Scholtz*¹⁾.

c) Wismuth über Chromat.

Man fällt mit Kaliumchromat in bekanntem Ueberschuß ($\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{BiO})_2$) und mißt diesen in einem Teil des Filtrats jodometrisch zurück. *Rupp*²⁾.

d) Halogen in Alkalihalogenid.

Alkalihalogenide setzen sich mit Silberchromat quantitativ um:



Das gelöste Chromat wird wie immer bestimmt. *de Koninck* und *Nihoul*³⁾.

14. Arsensäure, Antimonsäure und deren Salze.

Arsensäure und Antimonsäure werden in saurer Lösung durch Jodwasserstoff reduziert (?). Früher erhitzte man mit Jodkalium und Salzsäure im Braunsteinbestimmungsapparat und destillierte das freigewordene Jod in Jodkaliumlösung. Es hat sich aber gezeigt⁴⁾, daß die Reduktion bei Anwesenheit einer genügenden Menge Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig ist, so daß man nicht destillieren muß. Was geben beide Säuren beim Erhitzen mit sehr konzentrierter Salzsäure?

a) Arsensäure und Arsenate.

Man löst etwa 1,5—2,0 g Monokalium- oder Monoammoniumarsenat⁵⁾ (?) (über Schwefelsäure getrocknet) in Wasser zu 250,0 ccm. Zu 25,0 ccm

1) *Arch. Pharm.* **243**, 667. 1905; über diese viel bearbeitete Titration s. auch *H. Römer*, *Z. anal. Chem.* **49**, 490. 1910; *Beckurts-Lüning*, *Meth. der Maßanalyse*.

2) *Z. anorg. Chem.* **32**, 362. 1902.

3) *Z. angew. Chem.* **1891**, 295; *J. B.* **1891**, 2418.

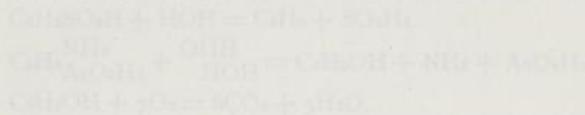
4) Für die Arsensäure von *L. Rosenthaler* (*Z. anal. Chem.* **45**, 596. 1906), für die Antimonsäure von *Kolb* und *Formhals* (*Z. anorg. Chem.* **58**, 189, 202. 1908) nachgewiesen.

5) Man kann auch Dinatriumarsenat benutzen. Es muß aber bekannt sein, ob es dasjenige mit 7 oder mit 12 Mol Wasser ist. — Der Arsengehalt der *Natriumarsenatlösung* des Ergänzungsbuchs zum D. A. (1 T. $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 59 T. Wasser) wird nach *Rupp* und *Lukanow* (*Apoth. Ztg.* **1910**, 122),

... diese Lösung legt man 30 ccm Salzsäure von 20-22%, sowie 2 g Jodkalium und läßt etwa 1/2 Stunde stehen. Dann kocht man das angesäuerte Jod mit 1/2 ccm Thionitrit. ...

Man kann auch nach Bunsen's Methode zur Lösung des Arsenites vorgehen das Jodkalium in die gelbe ...

Die D. A. Y. läßt auf dem Wege des Arsen im p-Aminophenylacetamin ...



Man führt die Operation in einem wegen Kj2I2O8 ...

Berechnet sind für Arsenyl 24,16%, für Arsenium 22,71% As. ...

... und Lithium ...

Magnesium ...

... 1) April, Jg. 1913, 203.

...besteht ...



Man erhitzt ...

Man gibt ...

c) Wisnitsch über Chromat.

Man gibt ...

d) Halogen in Ethylhalogenid.

Chlorhalogenid ...



Das gelbe Chromat ...

14. Arsensäure, Antimonsäure und deren Salze.

Arsensäure und Antimonsäure werden ...

a) Arsenite und Arsenat.

Man gibt ...

1) Anal. Chem. 214, 197, 1903 ...

2) Z. anorg. Chem. 22, 107, 1900.

3) Z. anorg. Chem. 191, 292, 1-2, 1911, 243.

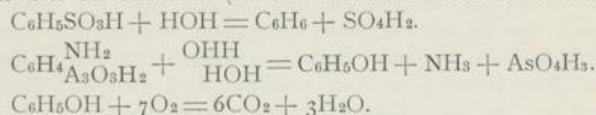
4) Für die Arsenite von L. Kowalewski (Z. anorg. Chem. 41, 196, 1902), ...

5) Das Natrium-Diarsenat ...

dieser Lösung fügt man 50 ccm Salzsäure von 12—15 % sowie 2 g Jodkalium und läßt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Dann titriert man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zeigen $\frac{1}{20}$ g-Atom As = 3,748 g As an. Man rechnet auf Prozente As.

Man kann auch nach Rosenthaler zur Lösung des Arsenates, nachdem das Jodkalium in ihr gelöst ist, soviel Salzsäure von 25—39 % hinzufügen, daß ein Niederschlag von orangerotem Arsentrijodid auftritt, diesen in möglichst wenig Wasser lösen, 15 Minuten stehen lassen und titrieren.

Das D. A. V. läßt auf diese Weise das Arsen im p-Aminophenylarsinsäuren Natrium und im Acetyl-p-aminophenylarsinsäuren Natrium bestimmen (Formeln! Wie führt man den Arsensäurerest in das Anilin ein?) Hierzu muß zuerst der organische Teil des Moleküls zerstört werden. Dies geschieht nach der Methode von Kjeldahl mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz von rauchender Salpetersäure, um das Arsen als Arsensäure zu erhalten. Der Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs stammt (im wesentlichen) von der Schwefelsäure ($\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{O}$). Der Aminorest wird als Ammoniak, der Arsinsäurerest als Arsensäure abgespalten. Man kann sich diese Abspaltung der Arsensäure so vorstellen, wie diejenige der Schwefelsäure aus den Sulfonsäuren (durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck):



Man führt die Operation in einem sogen. Kjeldahlkolben aus (0,2—0,4 g Salz, 10 ccm Schwefelsäure und 1 ccm rauchende Salpetersäure 1 Stunde lang im Sieden erhalten). Zur Beseitigung der überschüssigen Stickstoffsauerstoffverbindungen gießt man nach dem Erkalten in eine Porzellanschale, wäscht mit Wasser nach und verdampft mehrmals mit Wasser. Man spült hierauf in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, fügt 2 g Jodkalium hinzu und event. noch Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Arsentrijodids und titriert schließlich mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

Berechnet sind für Atoxyl 24,10 %, für Arsacetin 21,23 % As. Da beide Salze 4 Mol. Wasser enthalten, erlaubt das D. A. jeweils einen Mehrgehalt von 0,5 % As.

Rupp und Lehmann¹⁾ zerstören mit konz. Schwefelsäure (10 ccm) und Kaliumpermanganat (1,0 g); ausgeschiedenes Mangandioxyd wird dann mit Wasserstoffsperoxyd (15 ccm der 3%igen Lösung) reduziert, dieses durch Kochen zersetzt etc.

Magnesium²⁾ läßt sich über Ammoniummagnesiumarsenat titrieren; wie würde man wohl verfahren und wie viel Magnesium entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat?

ebenso bestimmt (10,0 ccm Lösung, 20 ccm Salzsäure von 25%, 3 g Jodkalium, $\frac{1}{4}$ Stunde stehen lassen).

1) Apoth. Ztg. 1911, 203.

2) Rosenthaler, Z. anal. Chem. 46, 714. 1907.

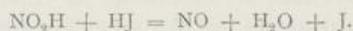
Ueber die Bestimmung der Arsensäure nach Reduktion zu arseniger Säure s. unten S. 110.

b) Antimonsäure und Antimoniate.

Die quantitative Ueberführung des dreiwertigen Antimons in fünfwertiges gelingt nach Kolb und Formhals¹⁾ am besten in alkalischer Lösung (KOH) mittels Wasserstoffsuperoxyd (0,2 g Sb₂O₃, 20 ccm 20%ige Kalilauge, 20 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd).

Zur Reduktion sollen sich in 100 ccm der Lösung 5 g HCl und 1—1,5 g Jodkalium befinden; man läßt 10 Minuten stehen und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung des Antimons in Antimoniaten (man stellt das sehr schön kristallisierte Natriumsalz, Sb₂O₇Na₂H₂·6H₂O, durch Zusatz von Natriumacetat zu Kaliumantimoniatlösung her, trocknet über Schwefelsäure und verwendet etwa 0,4 g) und in Chloroantimoniaten²⁾.

15. Salpetrige Säure.



Damit das hierbei entstehende Stickoxyd durch den Sauerstoff der Luft nicht zu Stickstoffdioxyd oxydiert und dieses vom Jodwasserstoff von neuem reduziert wird, muß in einer Atmosphäre von Kohlensäure gearbeitet werden. Raschig³⁾.

Man pipettiert 10,0 ccm einer etwa 1%igen Natriumnitritlösung in einen Erlenmeyerkolben von 200 ccm, verdünnt auf etwa 100 ccm, fügt 1,0 g Jodkalium hinzu und leitet durch eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Glasröhre Kohlensäure in kräftigem Strom hindurch. Nach 2—3 Minuten läßt man an dieser Glasröhre 10 ccm 5%ige Schwefelsäure herunterlaufen. Nach weiteren 2 Minuten (nicht früher) titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat, welches man ebenfalls an der Glasröhre in den Kolben laufen läßt, ohne diesen zu schütteln. Er muß stets bis an den Rand mit Kohlensäure gefüllt sein. Bequemer ist die Bestimmung der salpetrigen Säure mit Kaliumpermanganat (s. unter Oxydimetrie). Wie weist man salpetrige Säure qualitativ nach?

Ferricyanwasserstoffsäure wird durch Jodwasserstoff zu Ferrocyanwasserstoffsäure reduziert. Hierauf gegründete Bestimmungsverfahren der ersteren (und der letzteren) s. W. Mecklenburg⁴⁾, sowie E. Müller und O. Dieffenhäger⁵⁾; s. auch unter Oxydimetrie.

16. Eisen.

Ferrisalze werden in saurer Lösung von Jodwasserstoff zu Ferrosalzen reduziert: $\text{FeCl}_3 + \text{HJ} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{J} + \text{HCl}$. Die Reaktion ist aber umkehrbar und sie verläuft im Sinne von links nach rechts nur dann praktisch vollständig, wenn auf 1 Mol. Eisenchlorid mindestens 10 Mol. Jodkalium vorhanden sind (0,1 g Fe, 3 g KJ), Seubert⁶⁾,

- 1) Z. anorg. Chem. **58**, 189, 202. 1908.
- 2) Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 244. 1903; Z. anorg. Chem. **44**, 37. 1905.
- 3) Ber. D. Chem. Ges. **38**, 3911. 1905.
- 4) Z. anorg. Chem. **67**, 322. 1910.
- 5) Ebenda **67**, 418. 1910.
- 6) Ebenda, Bände **5**, **7**, **9**.

In reagentenreiner Substanz ist die Lösung verdünnt und geschiedet sich bei der Verdünnung in zwei Schichten. Die obere ist Ferricyanid-Kaliumlösung, die untere ist eine Lösung von Jod in Kaliumjodid in bestimmter Concentration. In dieser Lösung wird Jod (FeCl₃ 4-1-10) = FeCl₃ 4-1-10 = 1000 mg Jod in 1000 mg Lösung gelöst. Die Lösung wird durch Erhitzen verdünnt.

Die Lösung wird durch Erhitzen verdünnt und geschiedet sich bei der Verdünnung in zwei Schichten. Die obere ist Ferricyanid-Kaliumlösung, die untere ist eine Lösung von Jod in Kaliumjodid in bestimmter Concentration. In dieser Lösung wird Jod (FeCl₃ 4-1-10) = FeCl₃ 4-1-10 = 1000 mg Jod in 1000 mg Lösung gelöst. Die Lösung wird durch Erhitzen verdünnt.

Bestimmung des Eisens in Ferricyanid oder Ferricyanid-Lösungen.

Man löst etwa 0,5 g ganz reinen, trockenen und oxydirtes Ferricyanid (FeCl₃ 4-1-10) oder etwa 0,5 g Ferricyanid-Lösung (FeCl₃ 4-1-10) in 100 ccm Wasser in einem Reagenzglas. Dazu etwas Salzsäure hinzugeben und oxydirt mit wenig verdünnter Salpetersäure (unter Erwärmen) oder Bromwasser, verdünnt auf etwa 100 ccm und versetzt mit (etwa 10-15%) mit Ammoniak. Das ausgefällte Ferricyanid wäscht man mit heissem Wasser sorgfältig aus, löst es auf dem Filter in wenig erwärmtem, verdünnter Salzsäure und wäscht mit heissem Wasser nach. Das gesamte Filtrat sollte nicht über etwa 70 ccm betragen (man setzt den Rest mit dem Chloroform-Eisensystem, in dem man die Bestimmung gemacht hat). In die Lösung sehr verdünnt, so verdünnt man mit Salzsäure mit Soda etc. Nun fügt man Jodlösung hinzu, auf 100 g Eisen 2 g, wenn man kleine Mengen bestimmt, etwa 2-4 g, bei 1/2-1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtert dann das ausgeschiedene Jod. - Wärdet 2 Fe ergibt 1 ccm 1/1000 Thiosulfat etc.

Man macht zwei Parallelbestimmungen.

Will man auf diese Weise den Eisengehalt einer Eisenlösung bestimmen, so löst man sich vorerst von der An- oder Abwesenheit von Selbsteisen oder fremden Eisenlösungen (I). Sodann spaltet man von einer Lösung, die etwa 1% Eisen enthält, aus etwa 10 ccm Maßprobe von Jodlösung und 100 ccm Wasser. Man stellt die Probe in ein Reagenzglas, das mit Salzsäure etc. versetzt ist, und lässt etwa 100 ccm Wasser hinzugeben und versetzt mit etwa 10 ccm. In die Eisenlösung fügt man Salzsäure, so verdünnt man es von der verdünnten Lösung durch 10 ccm Chloroform-Eisensystem, verdünnt es etwa 70 ccm, fügt etwas verdünnte Salzsäure (von 1/100) und etwa 2 g Jodlösung hinzu etc. Man macht 2 Bestimmungen. Bei der Berechnung des Eisengehalts des spez. Gew. berücksichtigen!

Eisen, nach der Bestimmung des Eisens in Ferricyanid-Lösungen.

- 1) Man löst 10 mg Eisen in 100 ccm Wasser.
- 2) 10 mg Eisen in 100 ccm Wasser.
- 3) 10 mg Eisen in 100 ccm Wasser.
- 4) Man wäscht diese Lösung etc. in eine Lösung in Salzsäure, die ganz frei von Oxidation ist, oder wäscht sie die Lösung wiederholt mit Salzsäure etc.
- 5) Eisenlösung etc. etc. etc.

Über die Zerlegung der Antimon- und Arsen-...
von E. 1878

10. Antimon- und Arsen-...

Der quantitative Nachweis des dreiwertigen Antimons ist durch
wertige gelangt nach Koffa und Fuchs (1878) am besten in alkali-
scher Lösung (KOH) mittels Wasserstoffperoxyd (H₂O₂) in 20-
30%iger Kalilauge, so wie 1%iges Wasserstoffperoxyd.

Zur Reduktion sollen sich in 100 ccm der Lösung 1 g HCl und
10-15 g Jodkalium befinden; man läßt 10 Minuten stehen und versetzt
mit 1/2 ccm Thioharnstoff. Das Verfahren eignet sich besonders zur Be-
stimmung der Antimon- in Kaliumarseniden (man stellt das sehr schön
krystallisierte Natriumsulfid, Natriumsulfid, Arsen, durch Zusatz von Natrium-
carbonat, Kaliumcarbonatlösung her; trocknet über Schwefelsäure und
verwendet etwa 0,5 g und in Chloroformlösung).

11. Salpetrige Säure.



Durch das Kochen mit kaltem Wasser durch den Sauerstoff der Luft tritt
ein Stickstoffüberschuß ein und diese von Jodwasserstoff oxidiert, indem man
mit 10 ccm Ammoniak von Kaliumsalz versetzt werden. (1878/79).

Man spaltet 100 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung in einer Kalium-
peroxyd- von 200 ccm, versetzt mit etwa 100 ccm 10%ige Jodkalium-
lösung und läßt sich in 100 ccm der Lösung des Kaliums nitritische Kalium-
lösung in kochender Lösung trocknen. Nach 2-3 Minuten läßt man die Lösung
über 10%ige Schwefelsäure verdampfen. Nach verdampfen 2/3 des Wassers, stellt
man sich mit 1/2 ccm Thioharnstoff, welches man ebenfalls in der Lösung
in der Kaliumlösung läßt, man läßt 10 Minuten stehen. Er soll sich lösen und
mit Kaliumperoxyd gelöst sein. Rechner in die Bestimmung der salpetrigen Säure
mit Kaliumperoxyd in einer Ursubstanz. Wie viele von salpetriger Säure
gelöst wird.

Die salpetrige Säure wird durch Jodwasserstoff in Jodperoxyd
oxidiert. (1878/79) Mittel gegen die Bestimmung der salpetrigen
Säure (nach der Methode von W. Mecklenburg, von E. Meier) und H. Meier-
thaler, 1878, nach dem Verfahren.

12. Eisen.

Eisen- werden in 20%iger Lösung von Jodwasserstoff in Ferro-
salz reduziert: $FeCl_3 + H_2 = FeCl_2 + 2HCl$. Die Reaktion ist
aber unvollständig und abhängeth von Säure von links nach rechts, so
daß praktisch vollständig, wenn auf 1 Mol Eisenchlorid mindestens
10 Mol Jodkalium vorhanden sind (50 g Fe, 3 g KI, 200 ccm).

- 1) Z. anorg. Chem. 10, 189, 190, 1908
- 2) Ber. deutsch. Chem. Ges. 10, 111, 1907; Z. anorg. Chem. 44, 31, 1908
- 3) Ber. D. Chem. Ges. 10, 111, 1907
- 4) Z. anorg. Chem. 10, 189, 1908
- 5) Monat. 10, 111, 1907
- 6) Monat. 10, 111, 1907

Küster¹⁾, und wenn die Lösung mäßig mineralsauer ist.

In essigsaurer²⁾, neutraler³⁾ und alkalischer³⁾ Lösung oxydiert umgekehrt Jod das zweiwertige Eisen zu dreiwertigem; fügt man zu Ferrosulfat Kaliumnatriumtartrat oder Natriumacetat und dann $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung in bestimmtem Ueberschuß, so wird das gesamte Eisen oxydiert ($\text{FeSO}_4 + \text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{HJ}$) und man kann das unverbrauchte Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zurückmessen.

Ferriacetat und Ferrifluorid machen in wässriger (nicht mineralsaurer) Lösung aus Jodkalium kein Jod frei, saure Ferriphosphate werden nur sehr langsam reduziert (S. 98).

Bestimmung des Eisens im Ferrosulfat oder Ferroammonsulfat.

Man löst etwa 0,5 g ganz reinen, trockenen und oxydfreien Eisen-
vitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oder etwa 0,8 g Ferroammonsulfat ($(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, klare (nicht trübe) Kristalle) in 50 ccm Wasser in einem Becherglas, fügt etwas Salzsäure hinzu und oxydiert mit wenig rauchender Salpetersäure (unter Erwärmen) oder Bromwasser, verdünnt auf etwa 150 ccm und versetzt heiß (bei 60–70°) mit Ammoniak⁴⁾. Das ausgefällte Ferrihydroxyd wäscht man mit heißem Wasser sorgfältig aus, löst es auf dem Filter in wenig erwärmter, verdünnter Salzsäure und wäscht mit heißem Wasser nach. Das gesamte Vol. sollte nicht über etwa 70 ccm betragen (man setzt den Trichter auf den Glasstöpsel-Erlenmeyer, in dem nachher die Bestimmung gemacht wird). Ist die Lösung sehr salzsauer, so stumpft man sie teilweise mit Soda ab. Nun fügt man Jodkalium hinzu, auf 0,1 g Eisen 3 g, wenn man obige Mengen anwendet, etwa 3–4 g, läßt $\frac{1}{2}$ –1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert dann das ausgeschiedene Jod. — Wieviel g Fe zeigt 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat an?

Man macht zwei Parallelbestimmungen.

Will man auf diese Weise den Eisengehalt einer Eisenchloridlösung bestimmen, so muß man sich zunächst von der An- oder Abwesenheit von Salpetersäure oder freiem Chlor überzeugen (?). Sodann pipettiert man von einer Lösung, die etwa 5% Eisen⁵⁾ enthält, 10,0 ccm in eine Meßflasche von 100,0 ccm und füllt zur Marke. Man mißt hiervon 25,0 ccm ab und fällt im Falle, daß Salpetersäure etc. vorhanden sind, nach Zusatz von etwa 100 ccm Wasser heiß mit Ammoniak und verfährt weiter wie oben. Ist die Eisenchloridlösung frei von Salpetersäure, so pipettiert man 25 ccm der verdünnten Lösung direkt in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, verdünnt auf etwa 70 ccm, fügt 10 ccm verdünnte Salzsäure (von 15%) und etwa 3 g Jodkalium hinzu etc. Man macht 2 Bestimmungen. Bei der Berechnung des Prozentgehalts das spez. Gew. berücksichtigen!

Event. macht man die Bestimmung des Eisens im Eisenammoniakalaun

1) Ebenda **11**, 165. 1896.

2) T o p f, Z. anal. Chem. **26**, 300. 1887.

3) R u p p, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 164. 1903.

4) Man schlägt diesen Umweg ein, um eine Lösung zu erhalten, die ganz frei vom Oxydationsmittel ist; sonst müßte man die Lösung wiederholt mit Salzsäure eindampfen.

5) Konzentriertere Lösungen muß man abwägen, s. u.

unter Zusatz von etwas Salzsäure; wie verfährt man und wie viel g Jodkalium wendet man auf 1 g Salz an?

Da die Reaktion zwischen Ferrisalz und Jodwasserstoff bei Gegenwart des Jods nie ganz vollständig ist, destilliert N i h o u l¹⁾ das Jod ab. Man führt²⁾ die Destillation im Braunsteinbestimmungsapparat aus, indem man in das Destillationskölbchen zuerst die Substanz, sowie 1–2 g reinen Kalkspat in kleinen Stücken (zur Verdrängung des Luftsauerstoffs), ferner 2,0 g Jodkalium und Siedesteine gibt, und sodann 40 bis 50 ccm Wasser und zuletzt 20,0 ccm conc. Salzsäure (von 39 %) hinzufügt. Man destilliert dann soviel wie möglich von der Flüssigkeit heraus, die Vorlage enthält Jodkaliumlösung und wird gekühlt. Man nimmt soviel Ferriverbindung, daß man 15–20 ccm $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfat braucht.

Das D. A. V. läßt nach der obigen Methode den Eisengehalt der Mehrzahl der Eisenpräparate (nicht beim Ferrolactat) ermitteln; es läßt bei mehreren Bestimmungen zu wenig Jodkalium und zu wenig Säure hinzufügen.

a) Gepulvertes Eisen.

Die Oxydation des zweiwertigen Eisens in saurer Lösung läßt das A. in allen Fällen mittels Permanganatlösung (0,5 %ig) ausführen und einen etwaigen Ueberschuß mit Weinsäure reduzieren. Etwa ausgeschiedenes Mangandioxyd muß natürlich auch auf diese Weise beseitigt werden. Es ist sicherer und einfacher, mit Salpetersäure oder Bromwasser zu oxydieren, mit Ammoniak zu fällen, etc. wie oben. Wenn man nach dem D. A. verfährt (1,0 g in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (von 16 %) zu 100,0 ccm gelöst, 10,0 ccm dieser Lösung mit Permanganat oxydiert etc.), dann ist es richtiger 3,0 g Jodkalium anstelle der vorgeschriebenen 2,0 g zu verwenden und ferner noch 10–20 ccm verdünnte Salzsäure von etwa 15 % zuzusetzen³⁾. Es herrscht nach dem Verfahren des D. A. ein Mangel an Säure.

Diese Titration kann kein ganz genaues Resultat ergeben, da 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat schon rund 0,6 mg Fe anzeigt und man im ganzen nur 100 mg titriert; der erhaltene Wert ist auf 0,5–1 % unsicher. Etwa die doppelte Menge Eisen zur Bestimmung zu nehmen, ist nicht gut möglich, da man dann zuviel Jodkalium braucht; man könnte aber mit einer $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfatlösung titrieren, wodurch der Fehler halb so groß würde. Bei denjenigen Eisenpräparaten, die wenig Eisen enthalten, wird dieser Fehler von 0,5–1,0 pro centum Eisen klein.

Es ist vorzuziehen, bei den eisenreichen (und bei den anderen) Prä-

1) Chem. News **67**, 196. 1893; J. B. **1893**, 2117; s. auch Beckurts-Lüning, S. 341.

2) Nach Herrn cand. chem. Chr. Beck, der im Tübinger Chem. Laboratorium nach diesem Verfahren sehr gute Resultate erhalten hat.

3) Herr Dr. Steffen fand z. B. im Tüb. Chem. Labor. bei einem Präparate gewichtsanalytisch 98,8% Fe, nach der Vorschrift des D. A. V. 97,6%, bei Zusatz von 3,0 Jodkalium und 10 ccm verdünnter Salzsäure 98,6%.

auslösen von Jodkalium) wie verfährt man und wie viel Jodkalium braucht man auf 1 g Eisen?

Da die Reaktion zwischen Ferrisulfid und Jodwasserstoff bei Gegenwart des Jods nie ganz vollständig ist, destilliert NIKOLITSCH das Jod ab. Man führt die Destillation im Braunscheibe-Siedungsapparat aus, indem man in das Destillationskolbchen zuerst die Substanz, sowie 1-2 g reinen Kalium in kleinen Stücken (zur Verhütung des Luftzutritts), ferner 40 g Jodkalium und Siedesteine gibt, und sodann 20 bis 50 ccm Wasser und zuletzt 20-30 ccm conc. Salzsäure (mit 30%) hinzusetzt. Man destilliert dann soviel wie möglich von der Flüssigkeit heraus, die Vorlage enthält Jodkaliumlösung und wird gekühlt. Man nimmt soviel Ferrisulfid, daß man 15-20 ccm 1/10 oder 1/20-n-Thiosulfat braucht.

Das D. A. V. läßt nach der obigen Methode den Eisengehalt der Mehrzahl der Eisenpräparate (nicht beim Ferrisulfid) ermitteln; es läßt bei mehreren Bestimmungen zu wenig Jodkalium und zu wenig Säure hinzusetzen.

4) Gehalt an Eisen.

Die Oxydation des zweiwertigen Eisens in saurer Lösung nach D. A. in allen Fällen mittels Permanganatlösung (0,2%) anzustellen und einen etwaigen Überschuß mit Weinsäure reduzieren. Eisen ungeschiedenes Mangandioxyd muß hällrich auch auf diese Weise beseitigt werden. Es ist sicheres und einfacher, mit Salpetersäure oder Braunsauer zu oxydieren, mit Ammoniak zu fällen, etc. wie oben. Wenn man nach dem D. A. verfährt (1,0 g in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (mit 10%) zu 100,0 ccm gelöst, 10,0 ccm dieser Lösung mit Permanganat oxidiert etc.), dann ist es richtiger 1,0 g Jodkalium anstelle der vorgeschriebenen 1,0 g zu verwenden und ferner noch 10-20 ccm verdünnte Salzsäure von etwa 15% zuzusetzen¹⁾. Es herrscht nach dem Verfahren des D. A. ein Mangel an Säure.

Diese Vorsetzungen können ganz genaue Resultate ergeben, da 1,0 ccm 1/10-n-Thiosulfat schon rund 0,5 mg Fe anzeigt und man im ganzen nur 100 mg titriert; der erhaltene Weis ist auf 0,5-1% ungenügend. Eine die doppelte Menge Eisen zur Bestimmung zu nehmen, ist nicht gut möglich, da man dann zwei Jodkalium braucht, man könnte aber mit einer 1/20-n-Thiosulfatlösung titrieren, wodurch der Fehler nicht so groß wäre. Bei denjenigen Eisenpräparaten, die wenig Eisen enthalten, wird dieser Fehler von 0,5-1,0 per centum Eisen klein.

Es ist vorzuziehen, bei den eisereichen (und bei den anderen) Prä-

¹⁾ Chem. News 37, 196, 1871, S. 3. 1883, 2137, v. auch Beckurts-Lösung, S. 394.
²⁾ Nach dem nach dem Chm. Beck., der im Tübinger Chem. Laboratorium mit diesem Verfahren sehr gute Resultate erhalten hat.
³⁾ Bei der Bestimmung nach D. A. im Feinchem. Labor. bei dem Präparat geschwefeltes Fe, nach der Vorschrift des D. A. V. sollte bei einem von 1,0 Jodkalium und 10 ccm verdünnter Salzsäure stehen.

paraten eine gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens zu machen (man fällt es als Ferrihydroxyd mit Ammoniak und wägt als Eisenoxyd).

Beim gepulverten Eisen verfährt man wie folgt¹⁾.

Man löst einmal etwa 0,1 g, sodann 0,2—0,3 g über Schwefelsäure getrocknetes Eisenpulver in verdünnter Salzsäure (welches ist hierbei das Schicksal des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs, Siliciums, Phosphors und Schwefels?), oxydiert mit rauchender Salpetersäure, verdünnt und filtriert die eine Portion von 0,2—0,3 g (was bleibt auf dem Filter zurück); in ihr fällt man sodann das Eisen mit Ammoniak und macht eine gewichtsanalytische Bestimmung. Die andere Portion fällt man verdünnt ohne zu filtrieren mit Ammoniak, wäscht mit heißem Wasser aus, löst in verdünnter Salzsäure, fügt 3,0 g Jodkalium hinzu etc. wie oben. Das D. A. verlangt wenigstens 97,8% Eisen.

b) Reduziertes Eisen.

Dieses Präparat stellt ein Gemenge von viel metallischem Eisen mit wenig Eisenoxydoxydul vor. Die früheren D. A. (u. a.) suchten das metallische Eisen allein zu bestimmen, indem sie es eine Reaktion ausführen ließen, zu der das Eisenoxydoxydul nicht fähig ist. Man behandelte mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder von Kupfersulfat²⁾ (was geschieht?) oder von Eisenchlorid (?) oder von Jod. Alle diese Wege führten zu sehr schwankenden und ungenauen Resultaten³⁾.

Das D. A. V. läßt daher das Gesamteisen bestimmen, also das elementare und das im Eisenoxydoxydul enthaltene. Hieraus berechnet man dann den Gehalt an elementarem Eisen folgendermaßen: 1,0 g sei zu 100,0 ccm gelöst worden, wobei kein Rückstand ungelöst blieb (siehe unten), und 10,0 ccm der Lösung sollen nach der Oxydation etc. 17,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat gebraucht haben. x sei die Menge des elementaren Eisens, y diejenige des Fe_3O_4 , dann ist

$$1) \quad x + y = 0,100$$

$$2) \quad \frac{x \cdot 1000}{5,585} + \frac{y \cdot 3000}{2,315} = 17,4; \quad \text{da } \frac{1}{10} \text{ g-Atom Fe } 1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Thiosulfat, und } \frac{1}{10} \text{ Mol } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ } 3000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Thiosulfat entspricht.}$$

Hiernach ist

$$x = \frac{0,174 \cdot \text{Fe} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - 30\text{Fe}}{100\text{Fe}_3\text{O}_4 - 300\text{Fe}} = 0,0898 \text{ und}$$

$$y = 0,100 - 0,0898 = 0,0102.$$

Das Präparat besteht demnach aus 89,8% Fe und 10,2% Fe_3O_4 . Hierbei kommt aber erstens das beim gepulverten Eisen über die Genauigkeit Angegebene in Betracht, nämlich daß 0,1 ccm schon sehr viel ausmacht; hätte man 17,3 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat gebraucht, so würde das 87,7% elementarem Eisen entsprechen, also 2% weniger als 17,4 ccm.

1) Außerdem bestimmt man das Eisen noch mit Permanganat, s. unter Oxydometrie.

2) Ueberhaupt welcher Metalle?

3) S. G. Frerichs, Arch. Pharm. **246**, 190. 1908.

Außerdem läßt das D. A. statt 3,0 g Jodkalium nur 2,0 g verwenden und es ist zu wenig Säure vorhanden. Es ist daher richtiger, mit 0,2 bis 0,3 g eine gewichtsanalytische Bestimmung¹⁾ wie beim gepulverten Eisen zu machen und folgendermaßen zu rechnen: S g reduziertes Eisen sollen U g Fe₂O₃ geliefert haben und es seien wieder x die g elementaren Eisens und y die g Fe₃O₄ von S, dann ist

$$1) x + y = S$$

$$2) \frac{x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}} + \frac{y \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}_3\text{O}_4} = U.$$

Hiernach ist

$$x = \frac{U - \frac{3\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}_3\text{O}_4} S}{\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}} - \frac{3\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}_3\text{O}_4}}$$

Zweitens ist es möglich, daß sich nicht das gesamte reduzierte Eisen in der Säure löst (bei sehr langem Erhitzen löst es sich übrigens in der Regel bis auf Spuren); dann muß die Menge des Unlöslichen bestimmt werden (in nicht weniger als 1,0 g) und für die Berechnung von der angewandten Substanz abgezogen werden.

Würde das reduzierte Eisen genau aus 90,0% metallischem Eisen und 10,0% Fe₃O₄ bestehen, so wären 97,2% Gesamteisen vorhanden; das D. A. verlangt nur 96,6%, weil es vorkommt, daß ein Teil unlöslich ist.

c) Eisenchloridlösung.

Man wägt etwa 5 g in einem Filtertrockenglas ab (s. oben S. 103), spült mit Wasser in einen Meßkolben von 100,0 ccm und füllt auf. 25,0 ccm dieser Lösung werden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (das D. A. schreibt nur 2 ccm vor) und und 3 g Jodkalium versetzt etc. Bei dieser Bestimmung fällt ein Mehr oder Weniger von 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat nur wenig ins Gewicht. Die Lösung enthält 10,0% Fe.

d) Dialysierte Eisenoxychloridlösung.

Das D. A. V. läßt 10,0 ccm der Lösung in einen Meßkolben von 100,0 ccm abmessen, 10 ccm Salzsäure von 25% hinzufügen (was fällt hierbei zuerst aus?) und bis zur Bildung einer gelben klaren Lösung erhitzen. Nach dem Erkalten fügt man 2,0 g Jodkalium hinzu, läßt eine Stunde stehen und füllt auf zur Marke. In 25,0 ccm der Lösung titriert man schließlich das ausgeschiedene Jod. Es ist richtiger, die salzsaure Lösung zur Marke aufzufüllen, 25,0 ccm abzumessen, 5 ccm verdünnte Salzsäure und 2—3 g Jodkalium hinzuzufügen etc. Die Lösung enthält 3,3—3,6% Fe.

Wie weist man das Chlor in dieser kolloidalen Ferrihydroxylösung nach?

e) Ferrosulfat, entwässert.

Das D. A. läßt den Eisenvitriol im Wasserbade so lange trocknen, bis 35 bis

1) Herr Dr. Steffen fand bei einem Präparate gewichtsanalytisch 95,9% Fe, nach dem D. A. V. 94,1%, bei Zusatz von 3,0 g Jodkalium und 10 ccm verdünnter Salzsäure 95,8%.

10. Fällung: Wasser nach vollständiger Fällung, eine Portion des Filtrates lässt sich nach An-
schauen mit HCl versetzen und 1/200 FeSO₄ nach vorherigem Kochen. Bei einem
Nachversetzen mit 2% Wasser bleibt die Lösung nach 24 Stunden vollständig
klar.

Das D. A. ist die Bestimmung mit 0,1 g Substanz und 100 ccm des Zucker-
lösers zu 100 mg Zucker. Nach 10 Minuten wird 0,5 g des mit 100 ccm des Zucker-
lösers vorhergemischten nach 10 Minuten vollständig gefällt, 0,5 g Substanz
bleibt zurück. Dabei kann bei Bedarf ein Zusatz von 0,5 g Substanz hinzugefügt werden.
Das D. A. wird nach 10 Minuten mit 10% HCl versetzt. Das Filtrat wird mit
10% HCl versetzt und nach 10 Minuten vollständig gefällt.

f) Bestimmung des Eisens in organischer Verbindung durch den Gehalt
von organischer Substanz.

Beim zuckerhaltigen Ferrocyankalium und beim Eisen-
zucker ist das D. A. V. wie schon das D. A. IV. in schwefeliger
Lösung mit Permanganat (0,5%) oxydieren. Dies ist bei Gegenwart
der großen Menge organischer Substanz unvollständig, da bei der Oxy-
dation der Zucker stark oxidiert werden kann, die der dreiwertige Eisen
wieder reduzieren. Es ist daher, sich von der organischen Substanz
frei zu machen:

Man löst etwa 1 g in verdünnter Salzsäure in der Kälte, versetzt
mit Chlorammonium und Schwefelkohlenstoff und lässt 10 Tage stehen.
Das ausgeschiedene Schwefelkohlenstoff wascht man mit Wasser, dann etwas
Chlor- und Schwefelkohlenstoff, zuletzt wieder mit Wasser. Man
tracht in verdünnter Salzsäure von etwa 2% und wäscht die Filter
mit Wasser nach. Im Filtrat wird das Eisen irgendwie oxydiert, dann
verfärbt man mit Ammonium gelöst etc. und entweder gravimetrisch
bestimmt oder kolorimetrisch bestimmt.

Das Eisenzucker soll 1,8-3,0% Fe enthalten, das unverbundene Ferro-
cyanid 0,5-1,0%.

Zur Bestimmung des Eisens im Ferrocyankalium wird nach dem
D. A. V. verfahren und das erhaltene Eisenzucker gewogen; diese Bestim-
mung ist ungenau, wenn Alkali- oder Erdalkalioxyde anwesend sind. Man
kann daher etwa 0,2-0,5 g in 100 ccm Wasser ohne Zusatz von etwas
Salzsäure, mit ein wenig Salzsäure und Schwefelkohlenstoff etc. wie oben.

Es wird mit 100 ccm 2% HCl versetzt mit Wasserstoffperoxid (0,5%) Lösung,
10 ccm verdünnter Salzsäure, 10 ccm Wasserstoffperoxidlösung, 2 Minuten
kochen, nach dem Erkalten 100 ccm 2% HCl versetzt mit 10 ccm 2% HCl
mit 10 ccm 2% HCl versetzt.

Das Salz enthält 2 Mol H₂O. Verloren sind mindestens 0,7%
dieses Salzes und entsprechend 0,2% Fe.

Das Eisenwasserstoffperoxid enthält 10% Fe. Das D. A. ist 10 g
Substanz, die nach 10 Minuten vollständig gefällt werden, dass es vollständig

1) Versetzen kann man wegen des Gehaltes der großen Menge organischer
Substanz nicht mit
2) April, 1911, 107.

Arbeitsweise: Die 100 g D. A. (mit 10 g Jodkalium) hat 20 g Eisen und es ist zu wenig Eisen vorhanden. Es ist daher richtig, nur 10 g (21 g) aus der Masse zu nehmen (Bestimmung) und beim gegebenen Eisen zu suchen und folgerichtig zu rechnen: 5 g reduziertes Eisen sollte 10 g Fe₂O₃ gelöst haben und es nicht weiter z die g vermindertes Eisen und y die g Fe₂O₃ von 5, dann ist:

$$21x - y = 5$$
$$\frac{21x - y}{21x} + \frac{y}{21x} = \frac{5}{21x}$$

$$\frac{21x - y}{21x} = \frac{5}{21x} - \frac{y}{21x}$$
$$\frac{21x - y}{21x} = \frac{5 - y}{21x}$$

Zweitens ist es möglich, daß sich nicht das gesamte reduzierte Eisen in der Säure löst (bei sehr geringem Eisengehalt) und es sich überflüssig in der Regel bis auf Spuren; dann muß die Menge des Löslichen bestimmt werden (es nicht weniger als 10 g) und die die Berechnung von der angewandten Substanz abgezogen werden.

Wäre das reduzierte Eisen genau aus 100% metallischem Eisen und 100% Fe₂O₃ bestehen, so wären 97% Gesamtgewicht vorhanden, das D. A. verlangt nur 95%, weil es vorzuziehen, daß ein Teil ungelöst ist.

3) Eisenchlorid-Lösung.

Man sagt etwa 2 g in einer Flaschenflasche ab 10 cm (100) mit ein wenig Wasser in einem Maßkolben von 100 cm³ und füllt mit 100 cm³ dieser Lösung wieder ab in eine weitere Flasche (das D. A. verlangt die 2 mit 100) und mit 2 g Jodkalium versetzt ist. Bei dieser Behandlung tritt ein Meßwert heraus von 100 cm³ der 100 cm³ mit 2 g Jodkalium versetzt ist. Die Lösung enthält 100 g Fe.

4) Mehrfache Eisenchlorid-Lösung.

Das D. A. W. 100 cm³ der Lösung in einem Maßkolben von 100 cm³ füllt, in dem Schmelz von 10 g Jodkalium (was 100 Meßwert ergibt) und bis zur Lösung einer gelben Lösung erhöhen. Nach dem Erhitzen hat man 10 g Jodkalium hinzugefügt, läßt eine Stunde stehen und füllt auf zur Marke. In 100 cm³ der Lösung füllt man schließlich das angesprochene Jod. Es ist richtig, die verdünnte Lösung zur Marke aufzufüllen, 100 cm³ abzumessen, 5 g von verdünnter Salzsäure und 1-2 g Jodkalium hinzuzufügen ist. Die Lösung enthält 10-20% Fe.

Wie wird man das Chlor in dieser halbierten Verdünnungslösung messen?

5) Ferrumchlorid, weiterverarbeitet.

Das D. A. W. des Eisenchlorids im Wasserbad im langem Kolben, bis 10 cm (100) füllt. Erhitzen und bei einem Temperaturgewinn von 100% Fe, nach dem D. A. 100% Fe, bei einem 100 g Jodkalium und es sich verdünnter Salzsäure 100%

36 Prozente Wasser sich verflüchtigt haben; das Ferrosulfat enthält dann noch annähernd 1,5 Mol. Wasser und 84,9% FeSO_4 (wie rechnet man dies?). Bei einem Verlust von 36% Wasser würde der Eisengehalt 31,2% betragen (verlangt sind wenigstens 30,2%).

Das D. A. läßt die Bestimmung mit nur 0,2 g ausführen und verwendet nachher zu wenig Säure. Man wägt richtiger etwa 0,3 g ab und fügt nach der Oxydation mit Permanganat noch 10 ccm verdünnte Salzsäure, ferner 2 g Jodkalium hinzu etc. Oder man verfährt zur Oxydation wie oben beim gepulverten Eisen beschrieben. Das D. A. verlangt mindestens 30,2% Eisen. Dies erfordert für 0,3 g Salz 16,2 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat; 16,3 würden 30,3% Eisen entsprechen. Man kann natürlich auch in 0,5 g eine gewichtsanalytische Bestimmung machen (?).

f) Bestimmung des Eisens in organischer Bindung oder bei Gegenwart von organischer Substanz.

Beim zuckerhaltigen Ferrocyanat und beim Eisenzucker läßt das D. A. V. wie schon das D. A. IV. in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat (0,5 %ig) oxydieren. Dies ist bei Gegenwart der großen Menge organischer Substanz unzweckmäßig, da bei der Oxydation des Zuckers Stoffe entstehen können, die das dreiwertige Eisen wieder reduzieren. Es ist sicherer, sich von der organischen Substanz frei zu machen¹⁾:

Man löst etwa 1 g in verdünnter Salzsäure in der Kälte, versetzt mit Chlorammonium und Schwefelammonium und läßt $\frac{1}{2}$ Tag stehen. Das ausgeschiedene Schwefeleisen wäscht man mit Wasser, dem etwas Chlor- und Schwefelammonium zugesetzt worden sind (?), löst es noch feucht in verdünnter Salzsäure (von etwa 5 %) und wäscht das Filter mit Wasser nach. Im Filtrat wird das Eisen irgendwie oxydiert, dann verdünnt heiß mit Ammoniak gefällt etc. und entweder gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt.

Der Eisenzucker soll 2,8—3,0% Fe enthalten, das zuckerhaltige Ferrocyanat 9,5—10,0%.

Zur Bestimmung des Eisens im Ferrolactat wird nach dem D. A. V. verascht und das erhaltene Eisenoxyd gewogen; diese Bestimmung ist unsicher, wenn Alkali- oder Erdalkalisalze zugegen sind. Man löst daher etwa 0,3—0,5 g in 150 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt mit Ammoniak, Salmiak und Schwefelammon etc. wie oben.

Rupp und Lehmann²⁾ oxydieren mit Wasserstoffsperoxyd (0,5 g Lactat, 15 ccm verdünnte Schwefelsäure, 15 ccm Wasserstoffsperoxydlösung, 2 Minuten kochen; nach dem Erkalten fügt man 25 ccm Wasser sowie 1 bis 3,0 g KJ hinzu und läßt 1 Stunde stehen).

Das Salz enthält 3 Mol. H_2O . Verlangt sind mindestens 97,3 % dieses Salzes und entsprechend 18,9 % Fe.

Das eisensaure Apfelextrakt (mit 5,0% Fe) läßt das D. A. (1,0 g) veraschen, die Asche mit Salpetersäure behandeln (völlig vertreiben!), dann in Salz-

1) Veraschen kann man wegen der Gegenwart der großen Menge organischer Substanz nicht gut.

2) Apoth. Ztg. 1911, 125.

säure lösen etc. Man kann auch das Extrakt in Wasser lösen und das Eisen mit Schwefelammon und Chlorammon fällen etc. wie oben.

Die Eisenalbuminatlösung wird nach dem D. A. V. zur Bestimmung des Eisens durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure vom Eiweiß größtenteils befreit (20,0 g Lösung, 30 g verdünnte Schwefelsäure), dann wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, filtriert und vom Filtrat 50,0 ccm weiterverarbeitet (mit Permanganat etwa vorhandenes zweiwertiges Eisen oxydiert etc.).

Wir haben auch in diesem Falle das Eisen mit Schwefelammon und Chlorammon mit gutem Erfolg fällen können, allerdings filtriert das Schwefeleisen etwas langsam (man verwendet 25,0 ccm oder g und verdünnt auf etwa 200 ccm). Gehalt 0,4 % Fe.

Zur Bestimmung des Eisens im Jodeisensirup (mit 0,9% Fe) füllt man ebenfalls mit Schwefelammon und Chlorammon (10,0 g Sirup, 200 g Wasser).

E. Seel u. A. Friederich¹⁾ haben das Eisen in Ferrocarbonatpillen, hämoglobinhaltenen Präparaten, Eisenmanganlösungen etc. bestimmt.

Bestimmung von 3wertigem Eisen neben Aluminium oder Chrom.

Sind die Salze in salzsaurer Lösung vorhanden, so bringt man diese auf ein bestimmtes Vol. und fällt in einem Teil die Metalle zusammen mit Ammoniak, in einem andern Teil titriert man das Eisen jodometrisch.

Auf jodometrischem Wege läßt sich auch dreiwertiges Eisen neben zweiwertigem bestimmen; man stellt eine verdünnt salzsaure Lösung her (bei Magneteisenstein unter Durchleiten von Kohlensäure), fügt Jodkalium hinzu etc.

17. Kupfer.

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers in Cuprisalzen nach $2\text{CuO} + 4\text{HJ} = 2\text{CuJ} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ gelingt unter Einhaltung gewisser Bedingungen²⁾ (etwa 0,6 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 ccm Wasser, 5 ccm 50%ige Schwefelsäure, 2 g Jodkalium, nach 2 Minuten titrieren).

Diese jodometrische Titration des Kupfers ist von Th. Budde³⁾ zu einer Fettsäurebestimmung in Seifen verwendet worden; die Fettsäuren werden mit überschüssiger Kupfersulfatlösung bestimmten Gehaltes gefällt und der Ueberschuß titriert.

Die Benützung dieser Kupfertitration bei Zuckerbestimmungen s. am Schluß der Anleitung.

18. Bestimmung von Phenol.

Phenol wird durch Brom in wässriger Lösung in Tribromphenol verwandelt:



1) Ber. D. Pharm. Ges. **21**, 124. 1911.

2) Moser, Z. anal. Chem. **43**, 597. 1904; Gooch und Heath, Z. anorg. Chem. **55**, 119. 1907; Rupp und Lehmann, Arch. Pharm. **247**, 518. 1909; (Apoth. Ztg. **1910**, 209).

3) Veröffentlichungen des Militär-Sanitätswesens, herausg. vom Preuß. Kriegsministerium, Heft 45, S. 86. 1911.

Brom in bekannter Menge liefern Lösungen von Kaliumbromat und Kaliumbromid in saurer Lösung: $2\text{KBrO}_3 + 3\text{HBr} = 6\text{H}^+ + 3\text{Br}_2$. Man fügt beide Lösungen im Ueberschuß zur saueren Lösung des Phenols, zuerst mit Schwefelsäure an und rührt den Ueberschuß so ein, daß man Jodkalkum erhält und bei langwieriger Jod mit $\frac{1}{2}$ Thio-sulfat mischt. Einer Mischung von Trisulphosphorsäure 7, wirkt die Gegen-wart von Stärke entgegen.

Das D. A. V. läßt auf diese Weise den Phenolgehalt des ver-fälschten Phenols bestimmen. Bei dieser Bestimmung nimmt es auf die Menge des Kaliumbromates ab. Kaliumbromid wird in einigen Ueberschuß zugesetzt. Man stellt eine $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Kaliumbromatlösung dar, indem man genau $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ schwach gelbes getrocknetes Kaliumbromat zu 1 Liter Mol. Vom Bromkalkum stellt man eine etwa konzentrierte Lösung ab $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ dar, indem man 40 g¹) zerhackt und geschneit zu 1 Liter Mol. Würde man je 1 Liter beider Lösungen mit Schwefelsäure ansäuern, so würden nach $\text{Br}_2\text{K} + 3\text{KBr} + 3\text{SO}_3\text{H}_2 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Atome Brom freigesetzt, welche ein Jodkalkum $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Jod ausscheiden würden, zu deren Funktion 6000 cem $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Thio-sulfat erforderlich wäre. Das D. A. läßt je 500 cem Brom- und Bromkalkum verwenden; diese würden also soviel Brom, bezw. Jod liefern, als 500 cem $\frac{1}{2}$ Mol Thio-sulfat entspricht.

Zur Prüfung der Lösungen fügt man zu je 500 cem von ihnen 1 g Jodkalkum, setzt je etwa 10 ccm Schwefelsäure von 16% hinzu und rührt mit $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Thio-sulfat, etwa nach 500 cem verbrauchen.

Zur Bestimmung des Phenolgehalts des verälschten Phenols wägt man genau etwa 1,0 g in einem Filtertrichter ab, spült mit Wasser quantitativ in einen Meßkolben von 1000 cem, und füllt die 1000 cem dieser Lösung mit Wasser in einem Glasstopfen-Erkannröhr ab, fügt je 500 cem Brom- und Bromkalkum hinzu und säuert mit 10 cem verdünnter Schwefelsäure (von 16%) an. Das Trisulphorsäure scheidet sich aus. Nach 15 Minuten fügt man 2 g Jodkalkum hinzu, schüttelt kräftig und rührt noch 2 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{2}$ Mol Thio-sulfat. Man soll nicht mehr als 150 cem brauchen. Die Lösungen allein können wenig Jod abgeben, als 100 cem $\frac{1}{2}$ Mol Thio-sulfat entspricht, 150 davon müssen also auf das Phenol gerechnet werden. 1 Mol Phenol, 94,09 g, verbraucht nach der obigen Gleichung $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Atome Brom; man kann also $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Kaliumbromatlösung, welche $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Atome Brom liefert, schwächer demnach etwa $\frac{1}{2}$ Mol Phenol, nämlich 0,2405 g. Andererseits machen 1000 cem $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ Kaliumbromatlösung soviel Brom bezw. Jod frei, als 500 cem $\frac{1}{2}$ Mol Thio-sulfat entspricht. Hiernach zeigen für 1000 cem $\frac{1}{2}$ Mol Thio-sulfat 0,2405 g Phenol an und 1 cem 0,0002405 g. In 150 cem bei der Bestimmung für das Phenol verbraucht wurden sind, sind demnach 14.0002325 g Phenol vorhanden, die sich in 1000 cem der Lösung befinden; demnach sind in 1 Liter 0,014775 g Phenol enthalten und im verälschten Phenol selbst 14,77%. Würde man

1) 10 ccm 10% l. berechnen. Wenn will man die Lösung $\frac{1}{2}$ Mol $\frac{1}{2}$ dar

Brom in bekannter Menge liefern Lösungen von Kaliumbromat und Kaliumbromid in saurer Lösung: $\text{BrO}_3\text{H} + 5\text{HBr} = 6\text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}$. Man fügt beide Lösungen im Ueberschuß zur wässrigen Lösung des Phenols, säuert mit Schwefelsäure an und titriert den Bromüberschuß so zurück, daß man Jodkalium zusetzt und das freigewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat mißt. Einer Bildung von Tribromphenolbrom (?) wirkt die Gegenwart von Säure entgegen.

Das D. A. V. läßt auf diese Weise den Phenolgehalt des verflüssigten Phenols bestimmen. Bei dieser Bestimmung kommt es auf die Menge des Kaliumbromates an, Kaliumbromid wird in einigem Ueberschuß zugesetzt. Man stellt eine $\frac{1}{100}$ mol. n-Kaliumbromatlösung dar, indem man genau 1,6702 g scharf über Schwefelsäure getrocknetes Kaliumbromat zu 1 Liter löst. Vom Bromkalium stellt man eine etwas konzentriertere Lösung als $\frac{5}{100}$ mol. n dar, indem man 6,0 g¹⁾ zerrieben und getrocknet zu 1 Liter löst. Würde man je 1 Liter beider Lösungen mit Schwefelsäure ansäuern, so würden nach $\text{BrO}_3\text{K} + 5\text{KBr} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\frac{6}{100}$ g-Atome Brom freigemacht, welche aus Jodkalium $\frac{6}{100}$ g-Atome Jod ausscheiden würden, zu deren Titration 600,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat erforderlich wären. Das D. A. läßt je 50,0 ccm Bromat- und Bromidlösung verwenden; diese würden also soviel Brom, bezw. Jod liefern, als 30,0 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat entspricht.

Zur Prüfung der Lösungen fügt man zu je 50,0 ccm von ihnen 2 g Jodkalium, setzt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure von 16 % hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat; man muß 30,0 ccm verbrauchen.

Zur Bestimmung des Phenolgehalts des verflüssigten Phenols wägt man genau etwa 1,0 g in einem Filtertrockenglas ab, spült mit Wasser quantitativ in einen Meßkolben von 1000 ccm und füllt auf. 25,0 ccm dieser Lösung mißt man in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer ab, fügt je 50,0 ccm Bromat- und Bromidlösung hinzu und säuert mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (von 16 %) an. Das Tribromphenol scheidet sich aus. Nach 15 Minuten fügt man 2 g Jodkalium hinzu, schüttelt kräftig und titriert nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ Thiosulfat. Man soll nicht mehr als 16,0 ccm brauchen. Die Lösungen allein hätten soviel Jod abgeschieden als 30,0 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat entspricht, 14,0 davon müssen also auf das Phenol gerechnet werden. 1 Mol Phenol, 94,05 g, verbraucht nach der obigen Gleichung 6 g-Atome Brom; 1000 ccm einer $\frac{1}{100}$ mol. n-Kaliumbromatlösung, welche $\frac{6}{100}$ g-Atome Brom liefern, entsprechen demnach einem $\frac{1}{100}$ Mol Phenol, nämlich 0,9405 g. Andererseits machen 1000 ccm $\frac{1}{100}$ mol. n-Kaliumbromatlösung soviel Brom bezw. Jod frei, als 600 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat entspricht. Hiernach zeigen 600 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat 0,9405 g Phenol an und 1 ccm 0,001567 g. Da 14,0 ccm bei der Bestimmung für das Phenol verbraucht worden sind, sind hiernach $14 \cdot 0,001567 = 0,02194$ g Phenol vorhanden, die sich in 25,0 ccm der Lösung befinden; demnach sind in 1 Liter 0,8775 g Phenol enthalten und im verflüssigten Phenol selbst 87,75 %. Würde man

1) Es wären 5,95 g berechnet. Warum stellt man die Lösung $\frac{5}{100}$ mol. n dar?

13,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat verbraucht haben, so entspricht dies 87,1%. Man muß bei dem Verfahren sehr exakt arbeiten.

Ueber die Bestimmung der Kresole s. Beckurts-Lüning.

II. Bestimmungen, bei denen das Jod oxydierend wirkt.

1. Arsenige Säure und Antimonoxyd, auch elementares As, Phosphor, Phosphite etc.

Man löst von der über Schwefelsäure getrockneten arsenigen Säure etwa 0,1 g in ca. 20 ccm Wasser unter Zusatz von 3 g Natriumbicarbonat¹⁾ in der Hitze, fügt nach dem Erkalten etwas Natriumbicarbonat hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Jod, genau wie oben bei der Einstellung S. 90. Wie viel g arseniger Säure entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod?

Arsensäure (Arsenate) reduziert man nach Gooch und Browning²⁾ am besten durch Erhitzen mit Jodkalium in schwefelsaurer Lösung; dann übersättigt man mit Natriumbicarbonat etc. Die Reduktion mit schwefliger Säure gelingt am leichtesten unter Druck.

Sehr kleine Mengen arseniger Säure oder Arsensäure (milligramme und weniger) bestimmen Andrews und Farr³⁾, indem sie diese Säuren mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung zu Arsen reduzieren und dieses durch überschüssige $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu Arsenat lösen; der Ueberschuß der Jodlösung wird mit $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ n-arseniger Säure-Lösung ermittelt.

Arsenite reduzieren Silbersalze zu Silber; ein hierauf beruhendes Verfahren, Silber zu bestimmen, s. R. Bosworth⁴⁾.

Das D. A. V. verlangt, daß 10,0 ccm einer Lösung von 0,5 g⁵⁾ arseniger Säure und 3 g Natriumbicarbonat in 100,0 ccm Wasser 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung brauchen sollen. Wie viel g As_2O_3 entspricht dies und woraus besteht das Fehlende?

Von der Kaliumarsenitlösung fordert das D. A., daß nach Zusatz von etwa 1 g Natriumbicarbonat, etwa 20 ccm Wasser und 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung zu 5,0 ccm Arsenitlösung noch keine Blaufärbung der zugesetzten Stärke auftreten solle, wohl aber bei 10,1 ccm. Wie viel g arsenige Säure sind demnach in 100 ccm (? g) enthalten?

Will man dreiwertiges Antimon bestimmen, so löst man den betreffenden Stoff, z. B. Antimonoxyd (0,1–0,2 g reines, trockenes) oder Algarothpulver in wenig verdünnter Salzsäure (etwa 20 ccm), fügt überschüssiges Kaliumnatriumtartrat (etwa 4 g) und sodann Natriumbicarbonat ebenfalls im Ueberschuß hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung. Man läßt die erste rötliche Färbung, die nur kurze Zeit anhält, gelten, Fresenius. Wie viel g Sb entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung?

1) Was bildet sich beim Kochen einer Lösung von Natriumbicarbonat?

2) Z. anorg. Chem. **25**, 225. 1900.

3) Z. anorg. Chem. **62**, 123. 1909; s. auch Beckurts-Lüning, S. 327.

4) Z. anorg. Chem. **64**, 189. 1909.

5) Bei der Bestimmung wägt man annähernd 0,5 g genau und rechnet entsprechend.

Das H.A.V. läßt den Gehalt des Natriumsulfates (Na₂S₂O₃) an Jodjodur bestimmen. 0,5 g Natriumsulfat wird verdünnt mit 2 g Weinsäure. Das man für etwa 100 ppm Wasser löst etwa 5 g Natriumsulfat (mit 100 ml Wasser) und füllt mit 1/2 n-Jodlösung) es sollen 100 ml verbraucht werden. Maßzahl des Natriumsulfates = 1000. Wie viel g Natriumsulfat entspricht man 100 ppm 'Jod-Jod'? Wie viel würden 10,1 ppm anzeigen? Wie viel % Na₂S₂O₃ liegt in 100 ml der Natriumsulfat? Was gibt Natriumsulfat in verdünnter wässriger Lösung mit Schwermetallkationen, Säuren, Alkalien?

Über die schwefelige Säure (H₂SO₃)

Phosphorsäure (H₃PO₄) läßt sich wie wenigstens 100 ppm Weinsäure Lösung die Jodlösung im Gegensatz von Natriumsulfat (bestimmt) vor der Zugabe des Natriumsulfats mit 1/2 n-Jodlösung lösen mit 100 ml Wasser in 100 ml.

Phosphorsäure (H₃PO₄) läßt sich auch so lösen wie oben, daß man die bestmögliche schwefelige Lösung mit Quacksilberlösung in Umlauf bringt, nach mehreren Stunden (etwa 1/2 n-Jodlösung) kühlt und sich abkühlt. Die Quacksilberlösung ist nicht verunreinigt, sondern, so man man möglichst mit Quacksilber bestimmen.

Über die Thioanion von dithionophosphoriger Säure (H₂S₂O₄)

Die Trennung von dithionophosphoriger Säure, phosphorsäure, Phosphorsäure, Phosphorsäure und Phosphorsäure & Natriumsulfat mit H₂SO₄.

2. Schweflige Säure, Thioanion

100 mg schweflige Säure unter bestmöglichen Umständen zu Jodlösung, die bildet vollständige Oxidation der schwefeligen Säure zu Schwefelsäure (S₂O₈²⁻ + 2H⁺ + H₂O = S₂O₄²⁻ + 2H⁺). 100 mg umgibt die Jodlösung in der schwefeligen Säure (S₂O₄²⁻) so wird ein Teil von dieser durch die Jodwasserstoff zu Schwefel reduziert (Vollwert):



Man muß demnach zur Bestimmung der schwefeligen Säure diese unter bestmöglichen Umständen zu der Jodlösung fügen. Lassen bis zur Entfärbung der Jodlösung. Die Konzentration der schwefeligen Säure darf nicht über 2,5% betragen, da solche Lösungen durch Verflüchtung oder Oxidation der schwefeligen Säure sich rasch vermindern.

Bei der Bestimmung des Gehaltes von Natrium zu schwefeliger Säure löst man diese Lösung in der mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung. Wie viel g SO₂ entspricht 1 Liter 1/2 n-Jod?

Thioanion (S₂O₄²⁻) löst man mit 1/2 n-Jodlösung in neutraler oder schwach saurer Lösung, nicht in alkalischer (Konzentration der Lösung etwa 1/2 n).

- 1) Vgl. Anleitung 1.3.10.
- 2) Vgl. Chem. Zbl. 111, 1909.
- 3) Vgl. Chem. Zbl. 111, 1909.
- 4) Vgl. Chem. Zbl. 111, 1909.
- 5) Vgl. Chem. Zbl. 111, 1909.

Man gebe $\frac{1}{2}$ g Thionellat verbraucht haben, so entspricht dies 25,7 g. Man muß bei dem Verfahren sehr vorsichtig arbeiten.

Ueber die Bestimmung des Arsens s. Besondere Lehren.

II. Bestimmungen, bei denen das Jod oxydierend wirkt.

1. Arsenige Säure und Antimonoxyd, auch elementares Ar, Phosphor, Phosphite etc.

Man löst von der über Schwefelsäure getrockneten arsenigen Säure etwa 0,1 g in 20, 30 ccm Wasser unter Zusatz von 1 g Natriumbicarbonat¹⁾ in der Hitze, läßt nach dem Bekleben eines Natriumbicarbonat-krystalles mit $\frac{1}{10}$ g Jod, genau wie oben bei der Einstellung S. 90. Wie viel g arseniger Säure entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ g Jod?

Arsensture (Antimonsture) reduziert man nach Gewöhnlich und Herwegh²⁾ am besten durch Erhitzen mit Jodkohlen in schwefelsaurer Lösung; dann übersättigt man mit Natriumbicarbonat etc. Die Reduktion mit schwacher Säure gelingt am besten in einer Thonröhre.

Ueber kleine Mengen arseniger Säure oder Antimonoxyd (Antimon) und wenig Antimon oder Arsen, indem man diese Säure mit Zinkpulver in verdünnter Lösung in einem Reagenzglas durch Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ g Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat in Lösung löst; die Flüssigkeit der Jodlösung wird mit $\frac{1}{10}$ g oder $\frac{1}{20}$ g arseniger Säure Lösung gemischt.

Arsenige Säure bestimmt Willers³⁾ in Silber; ein kleines besonderes Verfahren. S. s. v. Besondere Lehren.

Das D. A. V. verlangt, daß höchstens einer Lösung mit 0,5 g⁴⁾ arseniger Säure, mit 1 g Natriumbicarbonat in 100 ccm Wasser mit dem $\frac{1}{10}$ g Jodlösung berühren sollen. Wie viel g $\frac{1}{10}$ g entspricht dies und wieviel beträgt das Fehlermaß?

Von der Natriumbicarbonatlösung färbt das G. A., daß nach Erhitzen von 0,1 g Natriumbicarbonat, eines ccm Wasser und 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ g Jodlösung in 20 ccm Arsenlösung noch keine Blaufärbung der zugesetzten Stärke nachweisbar ist, wohl aber bei 0,2 ccm. Wie viel g arsenige Säure sind demnach in 20 ccm (1 g) enthalten?

Will man 0,1 g arseniger Antimon bestimmen, so löst man den betreffenden Stoff, z. B. Antimonoxyd (0,1-0,2 g) in verdünnter Salpetersäure oder Algorattpulver in wenig verdünnter Salpetersäure (etwa 20 ccm), läßt überschüssiges Kaliumnitrat (etwa 1 g) mit verdünnter Salpetersäure ebenfalls in Ueberschuß lösen und titriert mit $\frac{1}{10}$ g Jodlösung. Man löst die erste rotliche Färbung, die nur kurze Zeit anhält, genau. Frage für J. Wie viel g Sb entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ g Jodlösung?

1) Was heißt sich beim Reducieren einer Lösung von Natriumbicarbonat?
2) Z. anal. Chem. 25, 271, 1866.
3) Z. anal. Chem. 22, 103, 1863, s. auch Besondere Lehren, S. 107.
4) Z. anal. Chem. 24, 486, 1865.
5) Bei der Bestimmung wird man am besten 0,2 g genau und selbstverständlich.

Das D. A. V. läßt den Gehalt des Brechweinsteins (?)¹⁾ an Antimon bestimmen. 0,5 g Brechweinstein (event. umkristallisiert), 0,5 g Weinsäure löst man in etwa 100 ccm Wasser, fügt etwa 5 g Natriumbicarbonat hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung; es sollen 30,0 ccm verbraucht werden. Mol.gew. des Brechweinsteins = 332,3. Wie viel g Brechweinstein entsprechen 30,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod? Wie viel würden 30,1 ccm anzeigen? Wie viel % Sb_2O_3 , bezw. Sb enthält der Brechweinstein? Was gibt Brechweinstein in verdünnter wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff, Säuren, Alkalien?

Ueber die jodometrische Bestimmung von Phosphors. Rupp²⁾.

Phosphorige Säure läßt sich wie arsenige Säure unter längerer Einwirkung der Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat bestimmen; vor der Zurücktitation des überschüssigen Jods mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat säuert man mit Salzsäure an. Rupp³⁾.

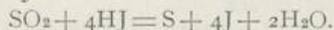
Phosphorige Säure kann auch so titriert werden, daß man die betreffende schwach salzsaure Lösung mit Quecksilberchlorid im Ueberschuß versetzt, nach vollendeter Reaktion überschüssige $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung hinzufügt und nach Oxydation des Quecksilberchlorürs das nicht verbrauchte Jod zurücktitriert. So kann man umgekehrt auch Quecksilber bestimmen.

Ueber die Titration von unterphosphoriger Säure s. Rupp⁴⁾.

Die Trennung von unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure, Unterphosphorsäure und Phosphorsäure s. Rosenheim und Pinsker⁵⁾.

2. Schweflige Säure, Thioschwefelsäure.

Fügt man schweflige Säure unter beständigem Umrühren zu Jodlösung, so findet vollständige Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure statt: $\text{SO}_2 + 2\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3 + 2\text{HJ}$. Läßt man umgekehrt die Jodlösung zu der schwefligen Säure fließen, so wird ein Teil von dieser durch den Jodwasserstoff zu Schwefel reduziert (Volhard):



Man muß demnach zur Bestimmung der schwefligen Säure diese unter beständigem Umrühren zu der Jodlösung fließen lassen bis zur Entfärbung der Jodstärke. Die Konzentration der schwefligen Säure darf nicht über 0,75 % hinausgehen, da solche Lösungen durch Verflüchtigung oder Oxydation der schwefligen Säure sich rasch verändern.

Bei der Bestimmung des Gehaltes von Sulfiten an schwefliger Säure fügt man deren Lösung zu der mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung.

Wie viel g SO_2 entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Jod?

Thiosulfate titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung in neutraler oder schwach saurer Lösung, nicht in alkalischer (Konzentration der Lösung etwa $\frac{1}{10}$ n).

1) Vgl. Anmerkung 1 S. 90.

2) Arch. Pharm. **241**, 321. 1903.

3) Ber. D. Chem. Ges. **35**, 3691. 1902.

4) Arch. Pharm. **240**, 663. 1902.

5) Z. anorg. Chem. **64**, 327. 1909.

3. Schwefelwasserstoff¹⁾.

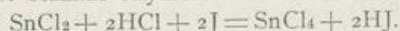
Man fügt eine abgemessene Menge des Schwefelwasserstoffwassers zu überschüssiger Jodlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zurück. Bei Mineralwässern verwendet man 1000 ccm und $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung, bezw. $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung.

Um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen, verdünnt man deren Lösung stark mit ausgekochtem Wasser, säuert mit Essigsäure an, fügt $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung im Ueberschuß hinzu etc. . . . Durch Säuren zersetzbare Sulfide (ZnS etc.) verteilt man in viel ausgekochtem Wasser, fügt Salzsäure zur Zersetzung des Sulfides hinzu, dann überschüssige Jodlösung u. s. f.

Wie bestimmt man Thiosulfat? Wie Thiosulfat neben Sulfit²⁾? Wie beide neben Sulfid? Wie endlich Sulfat, Thiosulfat, Sulfit, Sulfid nebeneinander?

4. Zinnchlorür.

Zinnchlorür wird in saurer (!) und alkalischer Lösung von Jod zu Tetrachlorid, bezw. Stannat oxydiert:



10 ccm einer Lösung von etwa 23 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder 12 g Zinn in verdünnter Salzsäure im Liter verbrauchen etwa 15—20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung.

5. Quecksilber in Mercurisalzen³⁾.

Man reduziert das Mercurisalz (nicht Nitrat) in alkalischer Lösung (durch Jodkalium vermittelt) mit Formaldehyd zu Quecksilber, säuert mit Essigsäure an, fügt $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung in bekanntem Ueberschuß hinzu und titriert diesen, nachdem das Quecksilber vollständig als Jodid gelöst ist, mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zurück.

Diese Bestimmung wird bei Mercurisalzen angewendet, die sich nicht mit Rhodanammon (s. unter Fällungstitationen weiter unten) titrieren lassen, wie die Quecksilberhalogenide und das Quecksilbercyanid.

Das D. A. V. läßt so den Gehalt der Sublimatpastillen an Quecksilberchlorid und den der weißen Präcipitatsalbe an Quecksilber feststellen.

Bei dieser Bestimmung ist es nach Rupp besonders wichtig, daß während der Reduktion des Quecksilbers, welche 1—2 Minuten dauert, fast ohne Unterbrechung geschüttelt wird, sonst löst sich das Quecksilber nachher in der Jodlösung schwierig. Um die Methode kennen zu lernen, macht man die Bestimmung mit etwa 1,0 g reinem Quecksilberchlorid, wobei man so verfährt, wie es bei den Quecksilberchloridpastillen beschrieben ist.

1) Vergl. Pollitzer, Z. anorg. Chem. **64**, 121. 1909.

2) S. Beckurts-Lüning; ferner A. Gutmann, Z. anal. Chem. **46**, 485. 1907.

3) Rupp, Arch. Pharm. **243**, 300. 1905; Chem. Ztg. **1908**, Nr. 89.

4) Quecksilberchloridpartikel mit 30% HgCl₂

Man löst 2 Partikel von 1,0 g oder 1 Partikel von 2,0 g in einem Maßkolben von 100,0 ccm in Wasser und füllt auf. In 100 ccm dieser Lösung löst man 10 g Jodlösung, 2,0 g eine Kalilauge von 25%, 1 ccm Formaldehydlösung und schüttelt aufsteigend während etwa 2 Minuten; das elementare Quecksilber scheidet sich grün ab. Man schüttelt hierauf mit 25 ccm Essigsäure von 30% ab und füllt 25,0 ccm 1/10 n-Jodlösung (speziell lösen). Das Quecksilber löst sich im Laufe von 1/2 bis 1 Stunde. Wenn es viel länger dauert, wird die Bestimmung ungenau, da das Jod in dieser langen Zeit auf den Formaldehyd einwirkt; man findet zu viel Quecksilber.

Wenn das gesamte Quecksilber gelöst ist, titriert man mit 1/10 n-Thiosulfat nach. Man zieht die verbrauchten ccm 1/10 n-Thiosulfat von den abgezogenen 25,0 ccm 1/10 n-Jod ab; der Rest ccm 1/10 n-Jod hat mit dem Quecksilber reagiert.



Esst. Kontrolliert man die gravimetrische Bestimmung durch eine titrimetrische gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers als Hg₂Cl₂, die sehr genau ist und keine Lösungen erfordert (10,0 ccm der Lösung mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnen, mit Salzsäure angesäuern, dann Hg₂Cl₂ ausf.).

In Schwann's System der Analyse (1884) wird auch nach Kupp und nach Ullst¹⁾ auch nach diesem Verfahren das Quecksilber bestimmt.

5) Quecksilberpräzipitatgelbe

Das 1 g der gelbe werden mit etwa 25 ccm verdünnter Salzsäure (von 12,5%) in einem kleinen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade ungefähr 25 Minuten erwärmt. Nachdem sich die Färbung vollständig blass abgezeichnet hat, läßt man erkalten und gießt die ganze Lösung (welche sehr schön sich in der) durch ein Filter in einen Maßkolben von 100,0 ccm. In in dem Kolben aufgeschütteltem Filter wird auf die gleiche Weise nachher mit etwa 10 ccm verdünnter Salzsäure mehr etwa 10 Minuten behandelt, worauf man nach dem Erkalten diese Lösung ebenfalls abgießt. Die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbad 2—3mal mit kleinen Mengen Wasser ausgesüßt und die Waschwasser in dem Maßkolben vermischt. Dann wird auf 100,0 ccm aufgefüllt. In 25,0 ccm der Lösung weicht man dann wie oben bei den Quecksilberchloridpartikeln die Quecksilberbestimmung. Vorzug und 10% CH₃COH (12,5%), worauf nach Folgendem mit 1 Liter 1/10 n-Jodlösung auf 1 Liter Lösung von dem Quecksilber in 25,0 ccm der Lösung ab 1/10.

6. Mercurisalicylate

Bei Unger's Erhitzen von Quecksilberoxyd und Salicylsäure mit Wasser auf dem Wasserbade bildet sich nach O. Dimerth²⁾ p-Oxymercurisalicylsäure:



- 1) W. Scherer, Die Lösung, 1887.
- 2) Zsch. Pharm. 36, 141, 1896.
- 3) Ber. D. Chem. Ges. 25, 2372, 1892.
- 4) Weidmann, Salicylate, 1. Aufl.

rs
k.
w.
n,
mit
h
is-
u,
)?
id
zu
in
d-
ng
ert
zu
bst
ht
en
ck-
en.
af
rt,
ck-
zu
er-
til-
46,

3. Schwefelwasserstoff¹⁾

Man fügt eine abgemessene Menge des Schwefelwasserstoffwassers in überschüssiger Jodlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfat zurück. Bei Mineralwässern verwendet man 1000 ccm und $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, bzw. $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfatlösung.

Um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen, verdünnt man deren Lösung stark mit ausgekochtem Wasser, sauert mit Essigsäure an, fügt $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung im Ueberschuß hinzu etc. Durch Säuren zersetzbare Sulfide (ZnS etc.) versetzt man in verd. ausgekochtem Wasser, fügt Salzsäure zur Zersetzung des Sulfides hinzu, dann überschüssige Jodlösung u. s. f.

Wie bestimmt man Thio-sulfat? Wie Thio-sulfat neben Sulfid? Wie beide neben Sulfid? Wie endlich Sulfat, Thio-sulfat, Sulfid, selbst nebeneinander?

4. Zinnchlorid.

Zinnchlorid wird in saurer ²⁾ und alkalischer Lösung von Jod in Tetrachlorid, bzw. Stannat oxydirt:



in ccm einer Lösung von etwa 25 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder 12 g Zinn in verdünnter Salzsäure im Liter verbrauchen etwa 15–20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung.

5. Quecksilber in Mercurisalzen³⁾

Man reduziert das Mercurisalz (nicht Nitrat) in alkalischer Lösung (durch Jodkalium vermittelt) mit Formaldehyd an (Quecksilber überträgt sich Essigsäure an, fügt $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung im bekannten Ueberschuß hinzu und titriert davon, nachdem das Quecksilber vollständig als Jodid gelöst ist, mit $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfat zurück.

Diese Bestimmung wird bei Mercurisalzen angewendet, die sich nicht mit Kaliumcyanid in einer Fällungsreaktion weiter unten auflösen lassen, wie die Quecksilberchloride und das Quecksilbercyanid.

Das D. A. N. hält es den Gehalt der Sublimatpulver an Quecksilberchlorid und den der weißen Pyroplutmalz an Quecksilber festzusetzen.

Beidieser Bestimmung ist es nach Rupp besonders wichtig, daß während der Reduktion des Quecksilbers, welche 1–2 Minuten dauert, das ohne Unterbrechung geschüttelt wird, sonst löst sich das Quecksilber nur in der Jodlösung schwierig. Um die Methode kennen zu lernen, macht man die Bestimmung mit etwa 1,0 g reinem Quecksilberchlorid, wobei man so verfährt, wie es bei den Quecksilberchloridpulvern beschrieben ist.

¹⁾ Vgl. Fehling, Z. anal. Chem. 64, 102, 106.

²⁾ A. Beckmann, Abhandl. Chem. 3, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

³⁾ Rupp, Arch. Pharm. 245, 305, 1905; Chem. Ztg. 1906, 70, 88.

a) Quecksilberchloridpastillen mit 50% HgCl_2 .

Man löst 2 Pastillen von 1,0 g oder 1 Pastille von 2,0 g in einem Meßkolben von 100,0 ccm in Wasser und füllt auf. Zu 20,0 ccm dieser Lösung fügt man 1,0 g Jodkalium, 10,0 ccm Kalilauge von 15%¹⁾, 3 ccm Formaldehydlösung und schüttelt andauernd während etwa 2 Minuten; das elementare Quecksilber scheidet sich grau ab. Man säuert hierauf mit 25 ccm Essigsäure von 30% an und fügt 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung (genau!) hinzu. Das Quecksilber löst sich im Laufe von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde. Wenn es viel länger dauert, wird die Bestimmung ungenau, da das Jod in dieser langen Zeit auf den Formaldehyd einwirkt, man findet zu viel Quecksilber.

Wenn das gesamte Quecksilber gelöst ist, titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zurück. Man zieht die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfat von den zugesetzten 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod ab; der Rest ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod hat mit dem Quecksilber reagiert.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-J} = \frac{1}{20} \text{ Hg} = 10,0 \text{ g Hg} = 13,55 \text{ g HgCl}_2.$$

Event. kontrolliert man die titrimetrische Bestimmung durch die rasch ausführbare gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers als HgS , die sehr genau ist und keine Lösungen erfordert (25,0 ccm der Lösung mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, dann H_2S etc.).

In Sublimatverbandstoffen läßt sich nach Rupp und nach Utz²⁾ auch nach diesem Verfahren das Quecksilber bestimmen.

b) Quecksilberpräzipitatsalbe.

Etwa 5 g der Salbe werden mit etwa 10 ccm verdünnter Salzsäure (von 12,5%) in einem kleinen Erlemeyerkölbchen auf dem Wasserbade ungefähr 15 Minuten erwärmt. Nachdem sich das Fett vollständig klar abgeschieden hat, läßt man erkalten und gießt die saure Lösung (welche Salze befinden sich in ihr?) durch ein Filter in einen Meßkolben von 100,0 ccm. Die in dem Kolben zurückgebliebene Fettschicht wird auf die gleiche Weise nochmals mit etwa 10 ccm verdünnter Salzsäure unter öfterem Umschütteln behandelt, worauf man nach dem Erkalten diese Lösung ebenfalls abfiltriert. Die Fettschicht wird dann auf dem Wasserbad 5—6mal mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen und die Waschwässer in dem Meßkolben vereinigt. Dann wird auf 100,0 ccm aufgefüllt. In 25,0 ccm der Lösung macht man dann wie oben bei den Quecksilberchloridpastillen die Quecksilberbestimmung. Verlangt sind 10% Cl-Hg-NH_2 (251,5); wieviel weißen Präzipitat zeigt 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung an? Einfacher bestimmt man das Quecksilber in 25,0 ccm der Lösung als HgS .

6. Mercurisalicylsäure.

Bei längerem Erhitzen von Quecksilberoxyd und Salicylsäure mit Wasser auf dem Wasserbade bildet sich nach O. Dimroth³⁾ o-Oxymercurisalicylsäure:



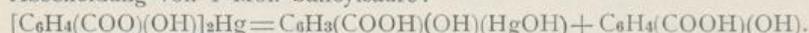
1) Was enthält die Lösung jetzt?

2) Arch. Pharm. **244**, 541. 1906.

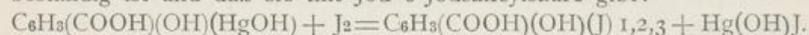
3) Ber. D. Chem. Ges. **35**, 2872. 1902.

Weinland, Maßanalyse. 3. Aufl.

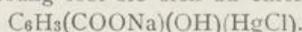
bezw. das innere Salz (Anhydrid) derselben¹⁾. Das Quecksilber ersetzt hierbei nicht Wasserstoffatome der Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, sondern 1 Wasserstoffatom des Benzols. Dieselbe Verbindung (bezw. ihr Anhydrid) entsteht auch beim Erhitzen des Mercurisalicylates unter Abscheidung von 1 Mol. Salicylsäure:



Daß das Quecksilber sich im Kern befindet, geht daraus hervor, daß sich die Verbindung in Alkalien ohne Abscheidung von Quecksilberoxyd löst, daß sie in der Kälte gegen Schwefelwasserstoff beständig ist und daß sie mit Jod o-Jodsalicylsäure gibt:



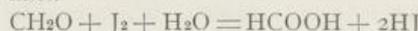
In Chlornatriumlösung löst sie sich zu einer Verbindung:



Das Verhalten der Verbindung gegen Jod läßt sich zu einer titrimetrischen Bestimmung des Quecksilbers darin benützen. Man löst genau etwa 0,3 g der Verbindung in einem Glasstöpsel-Erlenmeyer in wenig verdünnter Natronlauge, säuert mit verdünnter Essigsäure an und fügt 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung hinzu. Im Laufe von 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Man mißt dann das überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfat zurück. Es sollen für 0,295 g der Verbindung 8,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfat verbraucht worden sein; nach der obigen Gleichung werden auf 1 Atom Quecksilber 2 Atome Jod verbraucht, 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod zeigen daher $\frac{1}{20}$ g-Atom Hg = 10,0 g Hg an. $25,0 - 8,5 = 16,5$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod entsprechen daher $16,5 \cdot 0,010 = 0,165$ g Hg in 0,295 g oder 55,9% Hg²⁾. Das D. A. verlangt mindestens 54,7% Hg, berechnet sind für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})(\text{HgOH})$ [354,0] 56,50%. Der vom A. erlaubte Mindergehalt rührt wohl von beigemengter Salicylsäure her. Ev. macht man eine Quecksilberbestimmung als HgS durch Erwärmen mit Schwefel-ammon.

7. Bestimmung von Formaldehyd.

Die Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung durch Jod zu Ameisensäure nach



läßt sich nach Romijn³⁾ zu einer Bestimmung des Formaldehyds benützen (vgl. oben die alkalimetrische Bestimmung, S. 83). In einen Glasstöpsel-Erlenmeyer mißt man 30,0 ccm $\frac{1}{1}$ n-Kalilauge⁴⁾, fügt

1) Das A. schreibt die Verbindung als ein solches, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{—OH} \\ | \\ \text{Hg} \end{array}$; dieser Zusammensetzung entspricht aber ein Quecksilbergehalt von 59,5%.

2) Herr Engraber fand in einem Präparat 55,6% Hg.

3) S. bes. Fresenius und Grünhut, Z. anal. Chem. 44, 20, 1905.

4) Das Aetzkali muß frei sein von Nitrit (wie prüft man darauf?); durch den nicht seltenen Nitritgehalt des Aetzkalis der Fabriken wird beim Ansäuern Jodwasserstoff zu Jod oxydiert, was natürlich einen Fehler verursacht. Dies ist bei

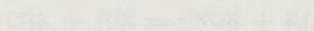
... einer etwa 1%igen Formaldehyd-Lösung ...

Wieviel Formaldehyd entspricht 1 Liter ...

Die Gegenwart von ...

5. Blausäure, Rhodanwasserstoffäure.

Blausäure und Rhodanwasserstoffäure ...



Vor der ...

Man ...

Ander, zahlreiche Anwendungen der Jodometrie ...

III. Bestimmungen von Jodzahlen von Fetten und fetten Ölen.

Aus was bestehen die Fette und fetten Öle? ...

Außer der ...

1) ...

... 1898, 1899, 1900, 1901, 1902.

Nach der untern Seite (Anhydrid) derselben 1. Das Quecksilber erweist sich als nicht Wasserstoffatom der Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, sondern 1 Wasserstoffatom des Benzols. Derselbe Verbindung (bzw. die Anhydrid) entsteht auch beim Erhitzen des Nitratschmelzes unter Abdestillirung von 1 Mol Salicylsäure:



Dass die Quecksilber sich im Kern befindet, geht daraus hervor, daß auch die Verbindung in Alkalien ohne Abspaltung von Quecksilberoxyd zerfällt, daß sie in der Kälte gegen Schwefelwasserstoff beständig ist und daß sie mit Jod- u. Jodkaliumlösung giebt:



In Calciumumhüllung löst sie sich in einer Verbindung:
$$\text{C}_6\text{H}_5(\text{COONa})(\text{OH})(\text{Hg})$$

Das Verhalten der Verbindung gegen Jod läßt sich so genau stimmender Bestimmung des Quecksilbers darin benutzen. Man löst 0,250 g einer Verbindung in einem Glasstopfen-Erlenmeyer in wenig verdünnter Natriumlösung, säuert mit verdünnter Essigsäure an und füllt 250 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung hinzu. Im Laufe von 1 Stunde ist die Reaction beendet. Man muß dann Gas überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfat verdrängen. Es sollen für 0,250 g der Verbindung 2,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfat verbraucht werden sein; nach der obigen Gleichung werden auf 1 Atom Quecksilber 2 Atome Jod verbraucht, also 0,250 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod zeigen daher $\frac{1}{2}$ n-Atom Hg = 0,0625 g Hg an. $0,250 - 0,0625 = 0,1875$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod entsprechen daher 0,1875 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod = 0,046875 g Hg in 0,250 g oder 18,75% Hg. Der D. A. verlangt mindestens 34,7% Hg. Berechnet sind für $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})(\text{OH})(\text{Hg})$ 37,40% 56,30%. Der von A. erhaltene Mindestgehalt rührt wohl von beigemengter Salicylsäure her. Es macht man eine Quecksilberbestimmung als HgS durch Erhitzen mit Schwefel-säure.

3. Bestimmung von Formaldehyd

Die Darstellung des formaldehyds in alkalischer Lösung durch Jod ist am besten nach:



läßt sich nach Komajda²⁾ so eine Bestimmung des Formaldehyds benutzen, weil eben die alkalische Bestimmung S. 32). In einem Glasstopfen-Erlenmeyer misst man 250 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge³⁾, füllt

1) Der A. schreibt die Verbindung als ein Natrium, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COO} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{Hg} \end{array})$, ohne die Zusammensetzung anzugeben oder ein Quecksilbergehalt von 19,2%.

2) Der Ausgangspunkt fand in einem Patente 11875 Hg.

3) In der Beschreibung und Gebrauchs, 2. Aufl. Chem. 44. 20. 1905.

4) Der Ausgangspunkt fand in einem Patente von Pflanz, (siehe oben) 11875. Aber das nicht alkalische Natrium, im Ansatze der Tabellen sind beim Ansatze 100 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod, was natürlich einen Fehler verursacht. Hier ist bei

5,0 ccm¹) einer etwa 1%igen Formaldehydlösung hinzu (da die offizielle Lösung etwa 33%ig ist, verdünnt man von ihr 10,0 ccm¹) zu 250,0 ccm) und 75,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung; die Flüssigkeit muß gelb sein. Man schüttelt kräftig, säuert nach etwa 10 Minuten mit 40,0 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure an und titriert nach einer Viertelstunde das überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zurück, schließlich unter Zusatz von Stärkelösung.

Wie viel Formaldehyd entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Jod? und wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod müssen für die obigen 5,0 ccm verbraucht werden, wenn die Formaldehydlösung genau 33%ig ist und ein spez. Gew. von 1,079 zeigt?

Die Gegenwart von Aceton oder Aethylalkohol würde die Bestimmung unzuverlässig machen (?), indessen sind diese bis jetzt nicht in der Lösung beobachtet worden.

8. Blausäure, Rhodanwasserstoffsäure.

Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure werden in alkalischer Lösung durch Jod oxydiert:



Vor der Zurücktitration des Jods säuert man mit Salzsäure an. Rupp²⁾. Z. B. Cyan im Quecksilbercyanid:

Man löst etwa 1 g des Präparates in Wasser zu 100,0 ccm auf, mißt von der Lösung 10,0 ccm in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer ab und setzt etwas Wasser sowie 5 ccm Kalilauge von 15% hinzu. Hierauf versetzt man unter Umschwenken mit 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jod und läßt die vollkommen klare, anfänglich gelbliche, schließlich farblose Flüssigkeit etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder 20 bis 30 Minuten im Wasserbade stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf ungefähr 100 ccm, säuert mit verdünnter Salzsäure (10—20 ccm) an und titriert nach 1—2 Minuten das unverbrauchte Jod zurück. 2 Liter $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entsprechen $\frac{1}{10}$ Mol CNH (?).

Andere, zahlreiche Anwendungen der Jodometrie s. besonders in Beckurts-Lüning, Methoden der Maßanalyse.

III. Bestimmungen von Jodzahlen von Fetten und fetten Oelen.

Aus was bestehen die Fette und fetten Oele? Was sind gesättigte, was ungesättigte Fettsäuren? Welche Säure von der Reihe der Acrylsäure (?) ist besonders verbreitet in den Fetten? Wie verhalten sich die Kohlenstoffverbindungen der Fettreihe mit doppelten Bindungen, z. B. Aethylen, gegen Halogene?

Außer der eine doppelte Bindung (zwischen welchen Kohlenstoffallen jodometrischen Bestimmungen, bei denen Aetzalkalien verwendet werden, zu berücksichtigen.

1) Diese Abmessungen müssen mit großer Genauigkeit gemacht werden. Hat man eine größere Anzahl Formaldehydbestimmungen auszuführen, so stellt man eine $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung dar; man kann dann doppelt soviel Formaldehyd zu einer Bestimmung verwenden. F. und G.

2) Arch. Pharm. 243, 458. 1905.

atomen?) enthaltenen Oelsäure kommen in den Fetten noch folgende ungesättigte Säuren vor:

Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, mit 2 doppelten Bindungen¹⁾ (wieviel Atome Halogen addiert sie?).

Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, mit 3 doppelten Bindungen (wieviel Atome Halogene addiert diese Säure?).

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, mit 1 doppelten Bindung.

Ricinolsäure, $C_{18}H_{33}(OH)O_2$, Oxyölsäure, mit 1 doppelten Bindung.

Alle genannten Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen lassen sich in Stearinsäure (?) überführen.

Die Glyceride der verschiedenen Fettsäuren sind in einem und demselben Fett meist in annähernd demselben Verhältnis vorhanden. Die einzelnen oder einzelne quantitativ zu isolieren, vermag man bis jetzt nicht, man kann aber das Vermögen der in einem Fett enthaltenen ungesättigten Fettsäuren, Halogen zu addieren, quantitativ bestimmen und da dasselbe Fett stets eine ähnliche Zusammensetzung aufweist, läßt sich aus dieser Ermittlung der Menge angelagerten Halogens auf die Reinheit eines Fettes schließen.

v. Hübl hat gefunden, daß die Fette in chloroform-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid besonders leicht Halogen addieren²⁾ und zwar ClJ , welches dadurch entsteht, daß Jod auf Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung einwirkt:



Eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig oder Alkohol liefert dieselben Jodzahlen wie die von Hüblsche Lösung.

Henriques und Künne gelang die Isolierung eines kristallisierten Chlorjodadditionsproduktes vom Oleodistearin, $C_{57}H_{108}O_6JCl$, mit 3,5% Chlor und 12,4% Jod.

Durch Einwirkung des im Alkohol enthaltenen Wassers auf das Jodmonochlorid entsteht unterjodige Säure, JOH , welche ebenfalls addiert wird ($JCl + H_2O = JOH + HCl$).

Man rechnet der Einfachheit halber auf addiertes Jod und nennt nach v. Hübl die von 100 Teilen Fett oder Oel aufgenommenen Teile Jod die Jodzahl.

Die erforderlichen Lösungen und Flüssigkeiten sind³⁾:

1. 25 g Jod in 500 ccm 96%igem, fuselfreiem Alkohol.
2. 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm 96%igem Alkohol.

1) Der Ort der doppelten Bindungen ist unbekannt.

2) Ueber die Vorgänge hierbei s. Ephraim, Wijs, van Leent, Z. anal. Chem. 43, 661. 1904; ferner Beckurts-Lüning, S. 445 ff. und die sehr ausgedehnte nahrungsmittelchemische Literatur. Die Rolle des Quecksilberchlorids erklärt sich vielleicht aus der Fähigkeit des Quecksilbers, Wasserstoffatome von Kohlenstoffverbindungen ersetzen zu können (vergl. die Mercurisalicylsäure S. 113).

3) S. auch J. König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel, 3. Bd. S. 374.

Beide Lösungen werden nun getrennt auf. Die Mischung beider
in gleicher Konzentration geschicht wirdetens zu Studen vor
der Versuche.

- 2. Keine Chloroform.
- 3. 10% ige Jodkaliumlösung.
- 4. Die n-Thionat von guten bekannten Typen.
- 5. Sättelung.

Der Jodgehalt der von Hülfsstoffen Lösung vermischt sich mit
wasser, solange noch etwa 15 Minuten lang, dann langsam, und dieser
Prozess schreitet solange fort, bis alles Jod verschwunden ist. Das
dabei dabei, daß die von oben zugegebene zentralende untergegebene
den Alkohol verdunstet!



Sehr die Lösungen enthalten dabei wenig freie Halogen und sind
unbrauchbar. Es wird deshalb von vielen eine Lösung von Jodmangan-
dioxid in Lösung nach Wijs oder Jodmanganbromid nach Harz als
ergiebiger angesehen.

Ausführung der Bestimmung.

Von Butter- und Schweinefett verwendet man etwa 1 g auf 100
1. gewöhnlich rühen, bei nicht trocknenden Oelen 0,5–0,4 g und läßt das
Jod 2 Minuten einwirken, bei trocknenden 0,5–0,15 g und läßt 15
Stunden einwirken.

Man bestimmt nun die Jodzahl reiner Oelsäure, wie folgt:

Man gibt etwa 0,4 g in einen Glasstopf-Erlenmeyer 100' in 15 ccm
Chloroform und gibt 200 ccm der durch Mischen von 1 und 2 zu
gleichem Vol. erhaltenen Jodlösung hinzu. Sollte die Flüssigkeit nicht
genügend sein, so wird man noch etwas Chloroform hinzu. Entfärbt sich
die Mischung in kurzer Zeit fast vollständig, so muß noch mehr Jod-
lösung hinzugefügt werden, da die Flüssigkeit von überschüssigem Jod
stark braun gefärbt sein muß. Nach 2 Stunden ist die Reaktion be-
endet. Die Temperatur soll 15–18° betragen. Dem direkten Sonnen-
licht soll die Flüssigkeit nicht ausgesetzt werden.

Man versetzt nun mit 15 ccm Jodkaliumlösung und dann mit 100 ccm
Wasser. Scheidet sich hierbei Quecksilberoxid an, so gibt man noch
etwas Jodkalium hinzu bis zu einer Lösung. Sodann läßt man das
nicht geländete Jod unter offener Luft gegen Schütteln mit $\frac{1}{10}$ n-Thio-
sulfat zurück. Die Sättelung wird erst zugegeben, wenn das Chloro-
form nur noch ganz schwach gefärbt ist.

Beobachtet man einen blauen Versuch, d. h. man gibt in
200 ccm Lösungsgemisch 15 ccm Chloroform, läßt genau so lange
stehen, wie oben, und versetzt schließlich nach Zusatz von Jodkalium und
Wasser mit $\frac{1}{10}$ n-Thionat.

Es sei z. B. gefunden worden, daß 0,2 ccm Lösungsgemisch beim
blauen Versuch 100' mit $\frac{1}{10}$ n-Thionat verfrachten, andererseits
wurde eine Zentrifugierprobe des von 0,100 g Oelsäure nicht geländeten

alkohol. enthaltenen Jodzahl) kommt in der folgenden Tabelle angegebenem Sinne vor:

Litholithe, C₁₂H₂₂O₂, mit 2 doppelten Bindungen (jeweils Amid Halogen addiert etc.)

Litholithe, C₁₂H₂₂O₂, mit 2 doppelten Bindungen (jeweils Amid Halogen addiert diese Säure)

Krucerane, C₁₂H₂₂O₂, mit 1 doppelten Bindung.

Krucerane, C₁₂H₂₂O₂, C₁₂H₂₂O₂, C₁₂H₂₂O₂, mit 1 doppelten Bindung.

Alle genannten Stoffe mit 16 Kohlenstoffatomen lassen sich in Sauerstoffgasen O₂ auflösen.

Die Glycolide der verschiedenen Fettsäuren sind in einem auf denselben Fett meist in annähernd gleichem Verhältnis vorhanden. Die einzelnen oder einzelne quantitativ zu isolieren, vermag man bis jetzt nicht, man kann aber das Vermögen der in einem Fett enthaltenen ungesättigten Fettsäuren, Halogen zu addieren, quantitativ bestimmen und da dieselbe Fett stets eine ähnliche Zusammensetzung aufweist, läßt sich aus dieser Ermittlung der Menge zugelegtes Halogens auf die Reinheit eines Fetts schließen.

x. Hübl hat gefunden, daß die Fette in chloroformalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid besonders leicht Halogen addieren¹⁾ und zwar O₂, welches dadurch entsteht, daß Jod auf Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung einwirkt:



Eine Lösung von Jodnatrium in Essig oder Alkohol liefert denselben Jodzahl wie die von Hübl'sche Lösung.

Henriques und Kühne gelang die Darstellung eines kristallinen C₁₂H₂₂O₂-Produktes von Oenanthein, C₁₂H₂₂O₂ mit 20% O₂ und 12,4% Jod.

Durch Erhitzen des im Alkohol enthaltenen Wassers mit dem Jodnatrium entsteht untereigige Säure, J₂, welche ebenfalls addiert wird (J₂ + C₁₂H₂₂O₂ → J₂C₁₂H₂₂O₂).

Man reduziert das erhaltene halber auf addiertes Jod und nennt nach x. Hübl die von 100 Teilen Fett oder Öl zugegebenen Teilen Jod die Jodzahl.

Die folgenden Lösungen und Flüssigkeiten muß:

1. 10 g Jod in 100 ccm 90%igen, festflüssigen Alkohol.

2. 10 g Quecksilberchlorid in 100 ccm 60%igen Alkohol.

¹⁾ Der Ort der doppelten Bindungen ist unklar.

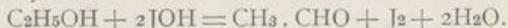
²⁾ Über die Vorgänge findet man Ephraim, Wille, von L. 1887, Z. 1004, Chem. Abh. 1904, ferner Weichert's-Lösung, S. 248 ff. und die von uns gegebene selbstbestimmende Lösung. Die Rolle des Quecksilberchlorids an dieser Stelle verleiht nur die Fähigkeit des Quecksilbers, Wasserstoff aus Kohlenstoffverbindungen wegzunehmen (siehe 1897, die Monatshefte, S. 111).

³⁾ Hübl, J. 1887, Chem. der reinen, Naturg. und Gewerbe, 1. Bd. S. 174.

Beide Lösungen bewahrt man getrennt auf. Die Mischung beider (zu gleichen Raumteilen) geschieht mindestens 24 Stunden vor der Benützung.

3. Reines Chloroform.
4. 10% ige Jodkaliumlösung.
5. $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat von genau bekanntem Titer.
6. Stärkelösung.

Der Jodgehalt der von Hüblschen Lösung vermindert sich fortwährend, anfangs rasch (etwa 16 Stunden lang), dann langsam, und dieser Prozeß schreitet solange fort, bis alles Jod verschwunden ist. Dies rührt daher, daß die wie oben angegeben entstehende unterjodige Säure den Alkohol oxydiert:



Sehr alte Lösungen enthalten daher wenig freies Halogen und sind unbrauchbar. Es wird deshalb von vielen eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig nach Wijs oder Jodmonobromid nach Hanus als geeigneter angesehen.

Ausführung der Bestimmung.

Von Butter- und Schweinefett verwendet man etwa 1 g und läßt 2 Stunden stehen, bei nicht trocknenden Oelen 0,3—0,4 g und läßt das Jod 2 Stunden einwirken, bei trocknenden 0,15—0,18 g und läßt 18 Stunden einwirken.

Man bestimmt zunächst die Jodzahl reiner Oelsäure, wie folgt:

Man wägt etwa 0,4 g in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, löst in 15 ccm Chloroform und fügt 30,0 ccm der durch Mischen von 1 und 2 zu gleichen Vol. erhaltenen Jodlösung hinzu. Sollte die Flüssigkeit nicht ganz klar sein, so setzt man noch etwas Chloroform hinzu. Entfärbt sich die Mischung in kurzer Zeit fast vollständig, so muß noch mehr Jodlösung hinzugefügt werden, da die Flüssigkeit von überschüssigem Jod stark braun gefärbt sein muß. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Die Temperatur soll 15—18° betragen. Dem direkten Sonnenlicht soll die Flüssigkeit nicht ausgesetzt werden.

Man versetzt nun mit 15 ccm Jodkaliumlösung und dann mit 100 ccm Wasser. Scheidet sich hierbei Quecksilberjodid aus, so fügt man noch etwas Jodkalium hinzu bis zu dessen Lösung. Sodann mißt man das nicht gebundene Jod unter oftmaligem Schütteln mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zurück. Die Stärkelösung wird erst zugesetzt, wenn das Chloroform nur noch ganz schwach gefärbt ist.

Nebenher macht man einen blinden Versuch, d. h. man fügt zu 30,0 ccm Lösungsgemisch 15 ccm Chloroform, läßt genau so lange stehen, wie oben, und titriert schließlich nach Zusatz von Jodkalium und Wasser mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

Es sei z. B. gefunden worden, daß 30,0 ccm Lösungsgemisch beim blinden Versuch 59,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat verbrauchten, andererseits waren zum Zurücktiteren des von 0,3106 g Oelsäure nicht gebundenen

Jods 37,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat nötig. Die 59,1—37,6 d. h. 21,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat entsprechende Menge Jod, nämlich 21,5 · 0,01269 = 0,2727 g, ist demnach von 0,3106 g Oelsäure verbraucht worden, demnach Jodzahl rund = 87,7 ($0,3106 : 0,2727 = 100 : x$; $x = 87,7$). Welche Jodzahl ist für reine Oelsäure berechnet? Man bestimmt dann noch die Jodzahl beim Schweinefett und bei einem trocknenden Oele. Man macht sogleich 2 Parallelversuche. Nur bei sehr exaktem Arbeiten erhält man übereinstimmende Resultate.

Die Jodzahl eines Oeles, das ausschließlich aus Triolein besteht, ist zu berechnen.

Jodzahlen.			
Schweinefett	46—85	Baumwollsamöl	102—111
Pferdefett	71—94	Olivenöl	79—90
Rindstalg	36—44	Mandelöl	93—102
Hammelstalg	33—46	Sesamöl	103—112
Butterfett	26—39	Arachisöl	86—103
Lebertran	140—150 ¹⁾	Senföl	96
		Cacaobutter	32—38
		Cocosnußfett	8—9,4
		Rüböl	97—105
		Mohnöl	140—160
		Leinöl	140—190
		Ricinusöl	82—85

Das D. A. V. läßt die Jodzahl bestimmen vom Schweinefett, Lebertran, Mandelöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sesamöl, Leinöl und von der Cacaobutter. Beim Lebertran läßt man 8 Stunden, statt 4, wie das D. A. vorschreibt, stehen.

Bei der Beurteilung der Reinheit von Schweinefett kommt der Jodzahl neuerdings nicht mehr die ausschlaggebende Bedeutung wie früher zu. Einheimisches, holländisches, dänisches Schweinefett zeigt Jodzahlen, die selten über 60 liegen. Reine amerikanische Schweinefette weisen solche von 60—73 auf, chinesische von 60—85. Deshalb läßt sich z. B. ein Zusatz von Baumwollsamöl durch die Jodzahl meist nicht mit Sicherheit nachweisen. Uebrigens wird jetzt kombiniert gefälscht: Die zu hohe Jodzahl des Baumwollsamöls wird durch Stearin herabgedrückt. Wie weist man in diesem Falle die Anwesenheit von Baumwollsamöl nach? Halphens Reaktion, Darstellung des Cholesterin- bzw. Phytosterinacetates und Bestimmung von dessen Schmelzpunkt (Böhmer).

Endlich gehen den Jodzahlen in der Regel die Refractometerzahlen parallel, so daß deren einfachere Bestimmung diejenige der Jodzahl ersetzt.

Bei den anderen Fetten und Oelen wird die Reinheit außer durch

1) Welche ungesättigten Fettsäuren diese hohe Jodzahl verursachen, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, vielleicht Terapinsäure, $C_{17}H_{26}O_2$, und Jecoleinsäure, $C_{19}H_{30}O_2$; Oelsäure ist wahrscheinlich nicht vorhanden. Heyerdahl (Benedict und Ulzer, Analyse der Fette, 4. Aufl. S. 724).

der Jodzahl auch durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, bzw. Erstarrungspunktes, durch die Erhitzungszeit, durch die Ermittlung des Erstarrungspunktes der Fettsäuren, sowie deren Löslichkeit in Äther (Mandrin), durch die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl (S. 54), durch qualitative Reaktionen (z. B. Reaktion mit Salpetersäure, Saponifikationszahl) zu beweisen gesucht. Insbesondere bei Essigsäure (S. 54) und Öl, Analyse der Fette, sowie die relevanten literarischen Quellen.

Auch bei ätherischen Ölen, Harzen, Balsamen hat man die Bestimmung der Jodzahl zum Nachweis ihrer Echtheit zu verwenden gesucht.

Jodzahl eines Oeles 2. Tuberkuloseartig. Die 100-300 g. Oelmenge von 1/2 Litergewicht entspricht Menge Jod, welche 100 g. Oelmenge = 0,2757 g. mit demnach von 0,2757 g. Oelmenge verbraucht werden, demnach Jodzahl von 100 g. Oelmenge = 100 : 0,2757 = 362,7. Welche Jodzahl ist die reine Oelmenge berechneter? Man bestimmt dann nach der Jodzahl beim Schwefelsäure und bei einem trockenen Oel. Man macht zugleich 2 Parallelversuche. Nur bei sehr reinen Oelen erhält man übereinstimmende Resultate.

Die Jodzahl eines Oeles, das ausschließlich aus Terebinthol besteht, ist zu berechnen.

Jodzahlen			
Schwefelöl	45-55	Baumölweinsäure	100-110
Terpenin	55-65	Olivenöl	75-90
Waldöl	10-15	Mandelöl	85-100
Thymolöl	25-35	Sesamöl	100-110
Waldöl	15-20	Arabisöl	85-100
Leinöl	120-130	Leinöl	160
		Castoröl	110-120
		Camellienöl	100-110
		Waldöl	85-100
		Waldöl	100-110
		Leinöl	160-170
		Waldöl	85-100

Das D. A. V. läßt die Jodzahl bestimmen von Schwefelöl, Leinöl, Mandelöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sesamöl, Leinöl und von der Cacao-Butter. Beim Leinöl wird man 2 Ständen, statt 1, wie bei den D. A. Versuchsarten, stehen.

Bei der Bestimmung der Reinheit von Schwefelöl kommt der Jodzahl allerdings nicht mehr die ausschlaggebende Bedeutung wie früher zu. Kabinisches, holländisches, deutsches Schwefelöl vom Jodzahlen, die schon über 80 liegen. Keine amerikanische Schwefelölmenge welche höher von 60-75 ist, östliche von 60-80. Demnach läßt sich z. B. ein Zusatz von Baumwollsaatöl durch die Jodzahl nicht mehr mit Sicherheit nachweisen. Hiesigen wird jetzt holländisch gefälscht. Die zu hohe Jodzahl des Baumwollsaatöls wird durch hiesigen Holzgebrüch. Wie weit man in diesem Falle die Anwesenheit von Baumwollsaatöl nach? Halphen's Reaktion, Darstellung des Cholesterins, Benz. Phytosterinacetates und Bestimmung von dessen Schmelzpunkt (Rühmelt).

Konkret gehen den Jodzahlen in der Regel die Jodwasserstoffzahlen parallel, so daß deren einfachere Bestimmung diejenige der Jodzahl ersetzt.

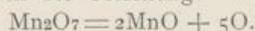
Bei reinen Fetten und Oelen wird die Reinheit außer durch 2. Reihe wichtiger Faktoren durch hohe Jodzahl nachgewiesen. In zwei sind im Handel bekannt, nämlich Terpeninöl (C₁₀H₁₆) und Terpeninöl (C₁₀H₁₆). Oelen so verschiedenartig sind: Terpene (C₁₀H₁₆) und Terpene (C₁₀H₁₆). Kollig. für 100 g. auf 3. 711.

die Jodzahl noch durch die Bestimmung des Schmelzpunkts, bezw. Erstarrungspunkts, durch die Elaidinprobe (?), durch die Ermittlung des Erstarrungspunkts der Fettsäuren, sowie deren Löslichkeit in Alkohol (Mandelöl), durch die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl (S. 54), durch qualitative Reaktionen (z. B. Baudouinsche und Soltsiensche Sesamölreaktion?) zu beweisen gesucht. Siehe hierüber Benedikt und Ulzer, Analyse der Fette, sowie die nahrungsmittelchemische Literatur.

Auch bei ätherischen Oelen, Harzen, Balsamen hat man die Bestimmung der Jodzahl zum Nachweis ihrer Echtheit zu verwerthen gesucht.

Oxydimetrie.

Viele oxydierbare Stoffe werden in saurer Lösung durch Uebermangansäure oxydiert nach der Gleichung:



Zu formulieren bei SO_2 , HJ, FeO, As_2O_3 , $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, Formaldehyd, Oxalsäure.

Ist das Oxydationsprodukt farblos, so erkennt man, da das entstehende Manganosalz auch farblos ist, das Ende der Reaktion, d. h. die völlige Oxydation des reduzierenden Stoffes, an dem Auftreten einer ganz schwachen Rosafärbung. Man bedarf also keines Indikators.

Man arbeitet meist in schwefelsaurer Lösung¹⁾ und zwar in einer Konzentration von etwa 10%.

Eine $\frac{1}{1}$ n-Lösung von Kaliumpermanganat (Mol.gew. 158,0) würde die 1 g Äquivalentgewicht Sauerstoff (= ? g) entsprechende Menge in 1 Liter enthalten, nämlich 31,60 g (wie gelangt man zu dieser Zahl?). Es wird entweder eine etwa $\frac{1}{10}$ n-Lösung oder da auch eine solche zu vielen Zwecken noch zu konzentriert ist, eine solche von etwa 1,0 g in 1 Liter benützt, welche annähernd $\frac{1}{30}$ n ist. Man kann aus der Menge gelösten Kaliumpermanganats, auch wenn es ganz rein ist, nicht den Wirkungswert der Lösung berechnen, da das Wasser immer etwas reduzierende (organische) Substanz enthält. Will man ein von solchen Substanzen freies Wasser, so muß man es über Kaliumpermanganat destillieren. Einfacher ist es, den Wirkungswert der Kaliumpermanganatlösung erst nach Verlauf von 2 Wochen zu bestimmen; dann ist die reduzierende Substanz verschwunden, und der Titer der Lösung ändert sich nicht mehr oder nur sehr langsam.

Zur Bestimmung des Titers der Lösung verwendete man bis in die letzte Zeit ziemlich allgemein möglichst reines Eisen (Zitherdraht, Blumendraht). Man löste etwa 0,02 bis 0,05 g in etwa 300 ccm 10%iger ausgekochter und mit Kohlensäure gesättigter Schwefelsäure unter Durchleiten von Kohlensäure und fügte zu der kalten Lösung aus einer Glashahnbürette die Kaliumpermanganatlösung bis zu 1—2 Minuten bleibender schwacher Rosafärbung hinzu. Man nahm dann den Gehalt des Eisens zu 99,6% an und berechnete hiernach den Titer. Indessen

1) In salzsaurer Lösung kann man unter bestimmten Bedingungen auch arbeiten, siehe unten S. 123.

ist diese Annahme vollständig, insofern verschiedene die Wasserstoff-
 verdrängung, welche nur dem im Eisen enthaltenen Sauerstoff (C,
 S, P, Si) entspricht und welcher in der Schmelze gelöst bleiben,
 auch Ferromagnet und zwar in zwei verschiedenen und je nach der
 Art der Lösung verschiedenen Mergen. Man wird daher entweder von
 ganz reinem, elektrolytisch abgewaschenem Eisen, oder von Eisen
 nach dem Wirkungswert einer gewissen Menge Eisenoxid (Trennung)
 (Trennung) oder man benutzt einfach Wasserstoff aus reinem Ferro-
 cyd (reines Eisen (K. in der. 1890) oder man gibt ein Stück von
 Natriumoxalat (Süßholz) oder einen entsprechenden von Oxal-
 säure (C. 1895) aus oder sehr bequem und auch man erreicht den
 Titel industriell (Volhard). (Mohr's Salz ist, wie alle wasser-
 haltigen Salze, keine geeignete Untersubstanz).

Für die technischen Eisenbestimmungen benutzt man ent-
 weder eine bestimmte Eisenmenge $\frac{1}{2}$ oder reines Eisenoxyd als Unter-
 substanz (Brand) und liefert nach Reichardt, s. 12.

Man stellt zunächst eine Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in
 100 ccm Wasser dar? (am liebsten eine $\frac{1}{10}$ g-Lösung). Andererseits be-
 reitet man eine $\frac{1}{10}$ g-Natriumoxalatlösung, indem man genau
 1,275 g mehrere Stunden im Wasserbad-Trockenschrank getrocknetes
 reines Natriumoxalat (Mol. Gew. 132) zu 100 ccm löst. Eine oxydi-
 nierte $\frac{1}{10}$ g-Lösung enthält (S. 12) soviel einer oxydierenden oder redu-
 zierenden Substanz, als $\frac{1}{10}$ g Äquivalentgewicht Sauerstoff (ca. 8 g) ent-
 spricht. 1 Mol $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ braucht zur Oxidation zu Carbonat 2 Atome



Natriumoxalatlösung $\frac{1}{10}$ Mol $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, nämlich 6,375 g. Der mittels
 Natriumoxalat gefundene Thier stimmt mit dem überein, den man mit
 reinem Eisen erhält. (K. in der. 1).

Von der Natriumoxalatlösung pipettiert man 10,0 ccm in ein Reagenz-
 glas, 100 ccm $\frac{1}{10}$ g-Natriumoxalatlösung, auf 50° erwärmt? Schwefelsäure hinzugeben

- 1) K. in der. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

Oxydimetrie.

Viele oxydierbare Stoffe werden in saurer Lösung durch Valer-
mangansäure oxydirt nach der Gleichung:



Zu formulieren bei SO_4 , H_2 , FeO , As_2O_5 , $\text{Fe}(\text{CN})_6$, Formaldehyd,
Oxalsäure.

Da das Oxydationsprodukt farblos, so erkennt man, da das ent-
stehende Manganosalz sich farblos ist, das Ende der Reaktion, d. h. die
völlige Oxydation der reduzierbaren Stoffe, an dem Auftreten einer
ganz schwachen Zuerückfärbung. Man bedient sich keines Indikators.

Man arbeitet meist in schwächerer Lösung¹⁾ und zwar in einer
Konzentration von etwa 10%.

Eine 1% Lösung von Kaliumpermanganat (Molgewicht 158,04) enthält
die 2/5 Äquivalentgewicht Sauerstoff (16) g entsprechende Menge in
1 Liter gelöstes, nämlich 31,60 g (wie gelangt man zu dieser Zahl?).
Es wird entweder eine etwa 1% Lösung oder da auch eine solche zu
richtigen Zwecken noch zu konzentriert ist, eine solche von etwa 1/5 g in
1 Liter besteht, welche annähernd bei 2 ist. Man kann zur der Menge
gewissen Kaliumpermanganats, auch wenn es ganz rein ist, nicht den
Wirkungsgrad der Lösung berechnen, da das Wasser immer etwas tem-
peraturabhängige organische Substanzen enthält. Will man die von solchen Sub-
stanzen freie Wäasser, so muß man es über Kaliumpermanganat deoxy-
dieren. Besserer ist es, den Wirkungsgrad der Kaliumpermanganat-
lösung auf nach Verlust von 2 Wässern zu bestimmen; dazu ist die
reduzierende Substanz zugesprochen, und der Titer der Lösung lautet
als nicht nicht oder nur sehr langsam.

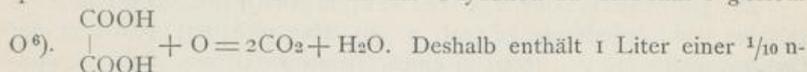
Zur Bestimmung des Titers der Lösung verwendet man bis in die
Reihe zur möglichst allgemein möglichst reines Eisen (Eisendraht,
Eisenspähen). Man löst etwa 0,1 bis 0,2 g in etwa 100 ccm reiner
verdünnter und mit Kohlenstaub gereinigter Schwefelsäure oder Thio-
sulfat von Kohlenstaub und fügt zu der kalten Lösung mit einer
einstocherartigen die Kaliumpermanganatlösung bis zu 1-2 Minuten
hellroter charakterischer Färbung hinzu. Man nahm dann den Gehalt
des Nenns zu 99,6% an und berechnet hiernach den Titer. Indessen

¹⁾ In schwächerer Lösung, kann man eine bestimmte Endfärbung nach wählen,
die etwa 1/1000 ist.

ist diese Annahme willkürlich; außerdem verbrauchen die Wasserstoffverbindungen, welche aus den im Eisen enthaltenen fremden Stoffen (C, S, P, Si) entstehen und teilweise in der Schwefelsäure gelöst bleiben, auch Permanganat und zwar in nicht berechenbarer und je nach der Art der Lösung verschiedener Menge. Man muß daher entweder von ganz reinem, elektrolytisch abgeschiedenem Eisen ausgehen und hier nach den Wirkungswert einer größeren Menge Eisendrahtes feststellen (Treadwell) oder man benützt mittels Wasserstoffs aus reinem Eisenoxyd reduziertes Eisen (Kinder, 1910) oder man geht einfacher vom Natriumoxalat (Sörensen)¹⁾ oder etwas umständlicher von Oxalsäure (Lunge)²⁾ aus oder (sehr bequem und exakt) man ermittelt den Titer jodometrisch (Volhard). (Mohrs Salz ist, wie alle wasserhaltigen Stoffe, keine geeignete Ur-titersubstanz).

Für die technischen Eisenbestimmungen benützt man entweder eine bestimmte Eisensorte³⁾ oder reines Eisenoxyd als Ur-titersubstanz (Brand)⁴⁾ und titriert nach Reinhardt, s. u.

Man stellt einerseits eine Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm Wasser dar⁵⁾ (annähernd eine $\frac{1}{30}$ n-Lösung). Andererseits bereitet man eine $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung, indem man genau 1,6750 g mehrere Stunden im Wasserbad-Trockenschrank getrocknetes reines Natriumoxalat (Mol.Gew. 134,0) zu 250,0 ccm löst. Eine oxydimetrische $\frac{1}{10}$ n-Lösung enthält (S. 12) soviel einer oxydierenden oder reduzierenden Substanz, als $\frac{1}{10}$ g-Äquivalentgewicht Sauerstoff (= 0,8 g) entspricht. 1 Mol $C_2O_4Na_2$ braucht zur Oxydation zu Carbonat 1 g-Atom



Natriumoxalatlösung $\frac{1}{20}$ Mol $C_2O_4Na_2$, nämlich 6,700 g. Der mittels Natriumoxalat gefundene Titer stimmt mit dem überein, den man mit reinem Eisen erhält, Kinder⁷⁾.

Von der Natriumoxalatlösung pipettiert man 10,0 ccm in ein Becherglas, fügt 100—200 ccm 10%ige, auf 60° erwärmte⁸⁾ Schwefelsäure hinzu

1) S. Anmerkung 2 S. 29.

2) Z. angew. Chem. **17**, 230, 265. 1904; **18**, 1520. 1905.

3) Die Felten und Guillaume-Lahmeyer Werke in Mühlheim am Rhein bringen eine solche von 99,91% Fe (mit Analyse) in den Handel (Lunge-Berl II, 452).

4) Chem. Ztg. **1908**, 812, 830, 840, 851; s. über die technischen Methoden Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien; Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie; Lunge-Berl, Chem. Techn. Untersuch. Meth.

5) Es ist praktischer, eine größere Menge der Lösung zu bereiten.

6) Welche Stoffe bilden sich beim Erwärmen von Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure?

7) Chem. Ztg. **1907**, 69.

8) In siedenden Lösungen wird Sauerstoff als solcher entwickelt und man kann unbegrenzte Mengen Permanganat zersetzen, Sarkar und Dutta, Z. anorg. Chem. **67**, 225. 1910.

und setzt aus einer Glashahnbürette so viel Permanganatlösung (1:1000) hinzu, bis die Rosafärbung sich 2 Minuten hält¹⁾. Die ersten zugesetzten Tropfen Permanganat verschwinden sehr langsam, später tritt die Entfärbung sehr rasch ein, da das entstehende Manganosalz die Reaktion katalytisch beschleunigt²⁾. Man wird etwa 30 ccm Permanganatlösung brauchen. Man wiederholt die Bestimmung mehrmals. Schließlich berechnet man, wieviel g Sauerstoff 1,0 ccm der Permanganatlösung liefert, indem man davon ausgeht, daß 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung 0,8 g O (?) zur Oxydation brauchen. Man wird finden, daß 1,0 ccm etwa 0,00025 g O liefert.

Genauer wird die Bestimmung, wenn man etwa 0,1 g Natriumoxalat (nicht mehr) abwägt und diese ganze Menge mit der Permanganatlösung titriert.

Zur Bestimmung des Wirkungswertes einer $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung (3,2 g in 1 Liter) verwendet man 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumoxalatlösung.

Wenn man Oxalsäure benutzen will, stellt man mit reiner (S. 30), lufttrockener Säure 250,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung her (1,575 g?). Man muß aber, da man sich auf die Trockenheit der Oxalsäure nicht verlassen kann, den Faktor der Lösung ermitteln und zwar mit kohlenstofffreier $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge (Phenolphthalein), die ihrerseits auf eine $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bezogen ist (Phenolphthalein). Mit 10,0 ccm der Lösung ermittelt man dann wie beim Natriumoxalat den Titer der Permanganatlösung.

Zur jodometrischen Titerbestimmung mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat verfährt man folgendermaßen (vgl. S. 99): Man pipettiert 50,0 ccm der Permanganatlösung (1:1000) in einen Glasstöpselkolben, fügt 2 g Jodkalium und 15 ccm 15%ige Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Wieviel g Sauerstoff entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat? Man berechnet wiederum, wieviel g O 1,0 ccm der Permanganatlösung liefert. Von $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung nimmt man 25,0 ccm zur jodometrischen Titerermittlung.

Die Werte für O, die 1,0 ccm der Permanganatlösung liefert, dürfen nach den Bestimmungen mit Natriumoxalat und Thiosulfat um nicht mehr als 0,5% differieren.

Die Ermittlung des Permanganattiters mit reinem Eisen (s. oben) geschieht wie die Bestimmung des Eisens nach Nr. 2 S 124.

Für die Bestimmung des Titers mit reinem Eisenoxyd nach Brand in salzsaurer Lösung kommt folgendes in Betracht:

Man kann mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von

1) Während mit Schwefelsäure angesäuertes und mit Permanganat gerade angefärbtes Wasser stundenlang seine Farbe bewahrt, verschwindet bei den Titrationen die blaßrote Farbe stets viel rascher. Dies rührt nach Volhard von der Einwirkung des Manganosalzes auf die Uebermangansäure her, s. unten Nr. 8.

2) Ueber den komplizierten Mechanismus dieser Reaktion s. Skrabal, Z. anorg. Chem. 42, 1. 1904; 68, 48. 1910.

Schwärze der Oxidation durch Wagner, der nach Proust
sich (Kohlst.) bei gelber (1849) das bei schwachen Licht
der Substanz durch Zerst. von Fe-Magnesiumchlorid
besteht, wobei man sich vorstellen muß, daß die schwache
Manganoxid- oder Magnesiumoxyd-Verbindung
entsteht, die Bildung von dem wertigsten Eisen
"Kohlst." Lösung gegeben wird. Kohlst. (1849) durch
Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849)
und Proust (1849) die Farbe der Eisenoxide bei
Erkennung der Kohlenstoff-Turbinen. Kohlst. (1849)
besteht die Lösung enthält, indem die Eisen-
komplex bildet. S. auch Auf Grund hiervon erklärt man
folgendes:

Man hat z. B. 100 g gelbes Eisenoxid (Fe₂O₃) mit 100 g
Fe₂Cl₆ in einem Reagenzglas, was man mit Wasser
auf 100 g füllt, durch 100 g Fe₂Cl₆ und 100 g
Wasser. Man erhält ein gelbes Eisenoxid (Fe₂O₃)
in gelber Lösung — die Lösung wird ganz
schwarz — und die Bildung der Eisenoxide
von Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849)
besteht die Lösung enthält, indem die Eisen-
komplex bildet. S. auch Auf Grund hiervon erklärt man
folgendes:

Man stellt die Lösung in einer 100 g mit Wasser
auf 100 g füllt, durch 100 g Fe₂Cl₆ und 100 g
Wasser. Man erhält ein gelbes Eisenoxid (Fe₂O₃)
in gelber Lösung — die Lösung wird ganz
schwarz — und die Bildung der Eisenoxide
von Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849)
besteht die Lösung enthält, indem die Eisen-
komplex bildet. S. auch Auf Grund hiervon erklärt man
folgendes:

Anwendungen.

1. Eisen in Ferrovalen.

- 1) Z. B. Kohlenstoff (1849) durch Kohlst. (1849)
- 2) Man hat 100 g Fe₂O₃ in gelber Lösung (1849) und
Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849)
besteht die Lösung enthält, indem die Eisen-
komplex bildet. S. auch Auf Grund hiervon erklärt man
folgendes:
- 3) Z. B. Kohlenstoff (1849) durch Kohlst. (1849)
- 4) Man hat 100 g Fe₂O₃ in gelber Lösung (1849) und
Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849)
besteht die Lösung enthält, indem die Eisen-
komplex bildet. S. auch Auf Grund hiervon erklärt man
folgendes:
- 5) Z. B. Kohlenstoff (1849) durch Kohlst. (1849)
- 6) Man hat 100 g Fe₂O₃ in gelber Lösung (1849) und
Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849)
besteht die Lösung enthält, indem die Eisen-
komplex bildet. S. auch Auf Grund hiervon erklärt man
folgendes:
- 7) Z. B. Kohlenstoff (1849) durch Kohlst. (1849)
- 8) Man hat 100 g Fe₂O₃ in gelber Lösung (1849) und
Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849) durch Kohlst. (1849)
besteht die Lösung enthält, indem die Eisen-
komplex bildet. S. auch Auf Grund hiervon erklärt man
folgendes:

000)
sten
Ent-
tion
ung
be-
fert,
ung
cm

alat
ung

oga-
um-

luft-
man
Lö-
ein),
cm
nat-

lfat
der
od-
ge-
icht
cm
mt

fen
ehr

en)
ach

on

ge-
men
Ein-

Z.

und wird aus dieser Flüssigkeit so viel Permanganatlösung (1,25 g/l) hinzugefügt, bis die Flüssigkeit sich rötlich färbt. Die ersten zugewogenen Tropfen Permanganatlösung sind sehr langsam, später bei der Färbung sehr rasch zu verbrauchen. Die zu verbrauchte Menge ist die Bestimmung (Koeffizient bestimmt). Man wird etwa 30 Tropfen Permanganatlösung brauchen. Man verwendet die Bestimmung mehrmals. Schließlich berücksichtigt man, wieviel g Eisen in 1 g des Permanganatlösungs ist, wenn man davon ausgeht, daß 100 Tropfen Permanganatlösung 10 g O₂ für Oxidation brauchen. Man wird finden, daß 10 Tropfen Permanganatlösung 1 g Eisen.

Wieder wird die Bestimmung, wenn man etwa 0,1 g Natriumsulfat nach vorher abwiegt und diese genaue Menge mit der Permanganatlösung liefert.

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades einer 1/2-n-Natriumpermanganatlösung (1,25 g in 1 Liter) verwendet man 100 Tropfen 1/2-n-Natriumpersulfatlösung.

Man kann Oxidation bestimmen, wie auch man es macht, in der folgenden Weise: Man nimmt 1/2-n-Lösung bis 100 Tropfen. Man nimmt etwa 40 Tropfen für die Oxidation der Oxidation. Man verbraucht etwa 10 Tropfen für die Oxidation und man ist vollständig. 1/2-n-Natriumpersulfatlösung, die bereits auf eine 1/2-n-Lösung konzentriert ist (Permanganat). Man nimmt für die Lösung an, daß man etwa 100 Tropfen für die Oxidation braucht.

Zur volumetrischen Titration mit 1/2-n-Thiosulfat verfährt man folgendermaßen (vgl. 2. 10). Man versetzt eine 100 Tropfen Permanganatlösung (1,25 g/l) in einem Glasgefäß mit 10 Tropfen 1/2-n-Kaliumjodid- und 10 Tropfen 10%ige Salzsäure. Man verbraucht etwa 10 Tropfen 1/2-n-Thiosulfat. Wieder 10 Tropfen 1/2-n-Thiosulfat. Man verbraucht wiederum, etwa 10 Tropfen, eine 100 Tropfen Permanganatlösung. Von der 1/2-n-Permanganatlösung nimmt man etwa 10 Tropfen für volumetrische Titration.

Der Wert für O₂ der 1/2-n-Permanganatlösung ist, daß die 100 Tropfen Permanganat mit Natriumsulfat und Thiosulfat um 100 Tropfen abgelesen.

Die Oxidation der Permanganat mit 10%ige Kaliumjodid ist oben gegeben wie die Bestimmung der Eisen nach Nr. 2. 10.

Für die Bestimmung des Titers mit einem Eisenwert nach Standardkaliumjodid-Lösung kommt folgendes in Betracht.

Man laßt mit Kaliumpermanganat bei 100 Tropfen 100 Tropfen.

1. Wechselt man Kaliumjodid gegen eine 1/2-n-Permanganat-Lösung, wenn diese Oxidation von Permanganat, so verbraucht man die 100 Tropfen für die Oxidation. Man ist vollständig. Dies ist mit 100 Tropfen für die Oxidation der Oxidation mit der Oxidation bis 100 Tropfen.

2. Man kann Kaliumjodid gegen eine 1/2-n-Permanganat-Lösung, wenn diese Oxidation von Permanganat, so verbraucht man die 100 Tropfen für die Oxidation.

Salzsäure zwar Oxalsäure titrieren, Wagner¹⁾, aber nicht Ferrosalze. Kessler²⁾ hat gefunden (1863), daß der schädliche Einfluß der Salzsäure durch Zusatz von viel Mangansulfat bekämpft werden kann; man kann sich vorstellen, daß das entstehende Chlor das Mangansalz zu Mangansalz oxydiert, daß dieses aber vom Ferrosalz reduziert wird. Die Reduktion von dreiwertigem Eisen in salzsaurer³⁾ Lösung geschieht seit Reinhardt (1884) durch Zinnchlorür, dessen Ueberschuß mit Quecksilberchlorid beseitigt wird. Ferner würde die Farbe des Eisenchlorids die Erkennung des Endpunktes der Titration stören. Reinhardt fand (1889), daß Phosphorsäure die Lösung entfärbt, indem sich ein Ferriphosphorsäurekomplex bildet (S. 98). Auf Grund hiervon verfährt man folgendermaßen⁴⁾:

Man löst 0,6 g bei 105° getrocknetes Eisenoxyd »Kahlbaum« (mit 69,94% Fe) in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 ccm in ungefähr 20 ccm Salzsäure von 40% bei 90°, fügt 0,8 g festes Zinnchlorür hinzu und läßt auf etwa 8 ccm eindampfen. Hierauf reduziert man vollends mit Zinnchlorürlösung (30 g Sn im Liter) in geringem Ueberschuß — die Lösung muß ganz farblos sein — und fügt zur Beseitigung des Ueberschusses von Zinnchlorür Quecksilberchloridlösung (50 : 1000) hinzu. Es soll nur eine schwache Trübung (schöne Schlieren) von Quecksilberchlorür auftreten.

Man spült die Lösung in etwa 1 bis 1,25 Liter Wasser, das mit Permanganat eben angefärbt ist, fügt 50—60 ccm der Reinhardt'schen Mangansulfat-Phosphorsäurelösung (67,0 g $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 138 ccm Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,7, 130 ccm konz. Schwefelsäure mit Wasser zu 1000 ccm) hinzu und titriert mit einer Kaliumpermanganatlösung, welche 4 bzw. 5,8 g im Liter enthält. Ein mit Natriumoxalat in schwefelsaurer Lösung bestimmter Titer muß mit 99,4 multipliziert werden, um für die Eisentitration in der salzsauren Lösung brauchbar zu sein. Die Titerstellung der Permanganatlösung und die später auszuführenden Bestimmungen nach diesem Reinhardt'schen Verfahren sollen möglichst unter denselben Umständen erfolgen.

Anwendungen.

1. Eisen in Ferrosalzen.

Z. B. Mohr's Salz (Mol.Gew. 392,17).

Man löst 0,2—0,4 g in 400 ccm 10%iger, mit Kohlensäure gesättigter Schwefelsäure⁵⁾ und titriert sogleich bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat auf Rotfärbung. Nur ganz durchsichtige Kristalle

1) Z. Physik. Chem. **28**, 33. 1899.

2) Ueber die geschichtliche Entwicklung der Eisentitrationen s. St. Skrabal, Oesterr. Chem. Ztg. **1910**, S. 1.

3) Reduktion in schwefelsaurer Lösung s. unten S. 124 unter Nr. 3.

4) Die Einzelheiten nach freundlicher Mitteilung von Dr. H. Lewkowitz in Beuthen i. Schl.

5) Will man beim Lösen eines Ferrosalzes Oxydation vermeiden, so muß man es in verdünnter Säure lösen.

(nicht das käufliche Kristallmehl) sind zu verwenden, die außerdem keine Spur von gelb zeigen. Ebenso ist bei Eisenvitriol zu verfahren (mit 0,3 g). Man rechnet Prozente Eisen in den Salzen.

Bei der Titerstellung der Permanganatlösung sei gefunden worden, daß 1 ccm 0,00025 g Sauerstoff liefert; diese Menge Sauerstoff entspricht, da 55,85 g Fe, um von Oxydul zu Oxyd oxydiert zu werden, 8,0 g O (?) brauchen, 0,001745 g Fe.

Enthält die Ferrosalzlösung Salzsäure, so fügt man 30—50 ccm der phosphorsäurehaltigen Mangansulfatlösung von S. 123 hinzu. Der Titer der benützten Permanganatlösung muß aber unter denselben Bedingungen ermittelt sein.

Durch Zusatz von Quecksilbersulfat wird die Salzsäure ebenfalls unschädlich gemacht, was bildet sich?

Ferner Eisen im Spateisenstein. Man löst etwa 2,0 g fein gepulvertes Mineral in 400 ccm 10%iger, mit Kohlensäure gesättigter Schwefelsäure in der Wärme unter Durchleiten von Kohlensäure etc. wie oben.

Wie bestimmt man zwertiges neben zwertigem Eisen, etwa im Magnetisenstein?

Wie bestimmt man Ferroeisen in Silicaten?

Statt Permanganat benützt man zuweilen Kaliumbichromat in saurer Lösung zur Titration von Ferrosalzen. Das Ende der Reaktion erkennt man durch Tüpfeln mit Ferricyankalium.

2. Bestimmung von metallischem Eisen.

Man löst etwa 0,05 g in einem Kolben in 400 ccm 10%iger Schwefelsäure, die mit Kohlensäure gesättigt ist, unter Erwärmen auf; auch während der Lösung leitet man Kohlensäure durch¹⁾. Nach dem Erkalten titriert man mit MnO_4K (1:1000). Verfährt man bei der Lösung des Eisens in anderer Weise, indem man es z. B. in einem Kölbchen von 200 ccm Inhalt in 50 ccm 10%iger Schwefelsäure unter Aufsetzen eines Bunsenschen Ventils löst, so erhält man ein etwas anderes Resultat, da in 50 ccm Flüssigkeit weniger der oben S. 121 genannten Stoffe gelöst bleiben, als in 400.

Diese Bestimmung ist aus den oben angegebenen Gründen nicht ganz genau. Man führt sie mit dem Eisenpulver aus, dessen Eisengehalt gewichtsanalytisch und jodometrisch (S. 105) bestimmt wurde.

In salzsaurer Lösung arbeitet man nach Reinhardt; über die Wirkung der Gegenwart von Kupfer hierbei s. Brand, l. c.

3. Eisen in Ferrisalzen.

Diese müssen zunächst reduziert werden, am besten mit Schwefelwasserstoff oder Zink oder Zinnchlorür oder schwefliger Säure.

¹⁾ Einen sehr zweckmäßigen Aufsatz zur Abhaltung der Luft beschreibt H. Göckel in der Z. f. angew. Chem. 13, 620, 1899. Zu beziehen von der S. 8 genannten Firma.

Man löst das überschüssige Salz (von Eisenmanganlösungen) durch Zugabe von 100 ccm 10%iger Schwefelsäure, von Eisenlösung (von 10% Fe) sagt man etwa 5 g ab und verdünnt auf 1000 ccm, auch von dieser Lösung (von man ab) verdünnt mit 100 ccm 10%iger Schwefelsäure und löst in einem kleinen Kolben in der Höhe Schmelzwaage ein; nach der Reduktion wird dieser Kolben in der Höhe mit Kohlenstaub völlig verstopft. Sodann zerlegt man das Glas mit Feinwerkzeug, läßt die Eisenlösung nach Zusatz von 10 ccm der Manganolösung von A. 122.

Bei der Reduktion mit Zink muß man etwa 10 Minuten lang in Wasserbad (auf dem Wasserbad 2-3 Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur in Sandbad) stehen lassen; die alles Glas vollständig ist (so gewöhnlich) dann geht man von Zink ab und versetzt mit Permanganat. Das Zink muß bei von von Eisen! Diese Reduktion verläuft viel rascher in wasserflüssiger (Flasche). Diese Bestimmungsmethode eignet sich auch für sehr kleine Mengen Eisen, wie sie z. B. im Harnstoff (in 1 Liter) deren Titer mit einer von n-Natriumoxalatlösung ermittelt ist (S. 122).

In verdünnter Lösung verläuft man nach Reinhardt (S. 122) z. B. im Braunsteinstein; Eisenere werden zur Zersetzung der organischen Substanz nach dem Abwaschen gelöst; dann in Salzsäure gelöst etc.

Die Reduktion mit schwelliger Säure z. B. in Treadwell, Quantitative Analyse.

Bei man es mit stark sauren Lösungen von Ferrisulfat (nach Siedet) in 100 ccm ist es einfacher; das Eisen von Zinnchlorid-Lösung zu messen. Diese wird gegen Jodlösung eingestellt (S. 122). Man läßt einen mäßigen Ueberschuß von der Säure und mißt mit von Jodlösung durch.

4. Bestimmung oxydierter Stoffe mit Hilfe einer gegen Permanganat eingestellten Ferrosulfatlösung.

Löst man Kalomelat, Chlorate, Chromate, Permanganat, Manganperoxyd etc. in schwefelsauren Lösung Ferrisulfat oxydieren, indem man eine bekannte Überschußmenge von diesem hinzufügt, so läßt sich der Ueberschuß mit Permanganat zurücknehmen.

Die Ferrosulfatlösung wird dargestellt durch Lösen von 100 g FeSO₄ (7H₂O) und 200 g Schwefelsäure in 1 Liter; man stellt sie gegen von 2-Kaliumpermanganat (von von von Ferrosulfatlösung verdünnt) etwa 20 ccm von n-Permanganat.

Bei Kalomelat verläuft man nach Lösen (folgendes) Eisen 1 g wird mit 100 ccm einer Permanganatlösung im Kaliumsäurestrom oxydirt, bis keine Permanganatlösung mehr da sind; dann läßt man

1) J. L. L. L., K. J. J., Chem. 22, 212, 1894.

ne
nit
en,
nt-
en,
em
Der
Be-
en-
ge-
ter
tc.
ag-
at
ler
ger
auf;
em
der
üb-
auf-
was
ge-
cht
ge-
die
fel-
t H.
S. 8

nickelt die salzsaure Kaliumlösung und ist vorzuziehen, die vollständig keine Spur von gelb zeigt. Ebenso ist bei Eisenlösung zu verfahren (mit 0,5 g). Man verdunstet Essigsäure-Eisen in dem Glase.

Bei der Titration der Permanganatlösung mit gelbem Wasser, das 1 cem Essigsäure & Sauerstoff liefert, diese Menge Sauerstoff entspricht, die 1,5 ml $\frac{1}{2}$ Fe, mit von Oxidat zu Oxidat Äquivalent zu werden, 20 g $\frac{1}{2}$ H. brauchen, 0,0017 g Fe.

Einhalt die Ferrisalösung Jodlösung, so sagt man 20-25 cem die schwachgelblichgelbe Manganlösung von 5-10 g Liter. Die Titration der bestimmten Ferrisalösung wird über unter denselben Bedingungen durchgeführt sein.

Durch Zusatz von Quercitinsäure wird die Lösung ebenfalls unschädlich gemacht, was bildet sich?

Ferner Eisen im Spateisenerz. Man löst eine 20 g feine pulverisierte Mineral in 200 cem 10%igen, mit Kohlenstaub gesättigter Schwefelsäure in der Wärme unter Durchleiten von Kohlendioxid ein, wie oben.

Wie bestimmt man zwerfger neben zwerfger Eisen, wie in Magneteisenstein?

Wie bestimmt man Ferriselen in Silicaten?

Statt Ferrisalösung benutzt man ungelbes Kaliumbichromat in saurer Lösung zur Titration von Ferrisalzen. Das Ende der Reaktion erkennen man durch Tüpfeln mit Ferrisalösung.

2. Bestimmung von metallischem Eisen.

Man löst etwa 0,05 g in einem Kolben in 200 cem 10%igen Schwefelsäure, die mit Kohlenstaub gesättigt ist, unter Erwärmen vollständig während der Lösung unter von Kohlenstaub durch. Nach dem Erhitzen filtriert man mit Metall (10-200). Verdunstet man bei der Lösung des Eisens in anderer Weise, indem man es z. B. in einem Kolben von mit 200 g Inhalt in 200 cem 10%iger Schwefelsäure unter Aufweichen eines Kautschukstopfen Verschluss man, so erhält man ein etwas anderes Resultat, da es in einer Flüssigkeit weniger der oben 2. ist genannten Maße gelöst werden, als in 200.

Diese Bestimmung ist aus dem oben angegebenen Grunde nicht ganz genau. Man führt sie mit dem Eisenpulver aus, dessen Menge laut physikalisch und volumetrisch (5-100) bestimmt wird.

In verdünnter Lösung arbeitet man nach Reduktion, über die Wirkung der Gegenwart von Kupfer hierbei v. Brand, 1. 2.

3. Eisen in Ferrisalzen.

Diese müssen zunächst reduziert werden, am besten mit Schwefelwasserstoff oder Zink oder Zinnchlorid oder dreiwertiges Eisen.

1) Eisen aus dreiwertigen Salzen zur Abkennung im Luftbestandteil Oxidat in der 2. A. saures Eisen, 10-200, 1000. Es besteht aus 20 g 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

Man löst das betreffende Salz (vom Eisenammoniakalaun (482,22) etwa 0,4 g) in 100 ccm 10%iger Schwefelsäure, von Eisenchloridlösung (mit 10% Fe) wägt man etwa 5 g ab und verdünnt auf 100,0 ccm, mißt von dieser Lösung 10,0 ccm ab, verdünnt mit 100 ccm 10%iger Schwefelsäure, und leitet in einem kleinen Kolben in der Hitze Schwefelwasserstoff ein; nach der Reduktion wird dieser immer in der Hitze mit Kohlensäure völlig vertrieben. Sodann titriert man das Eisen mit Permanganat, bei der Eisenchloridlösung nach Zusatz von 20 ccm der Manganosulfatlösung von S. 123.

Bei der Reduktion mit Zink muß man dieses in schwefelsaurer Lösung so lange (auf dem Wasserbade 2—3 Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden) einwirken lassen, bis alles Eisen reduziert ist (zu probieren!); dann gießt man vom Zink ab und titriert mit Permanganat. Das Zink muß frei sein von Eisen! Diese Reduktion verläuft viel rascher in einer Platinschale¹⁾. Diese Bestimmungsmethode eignet sich auch für sehr kleine Mengen Eisen, wie sie z. B. im Hämoglobin vorkommen; man verwendet eine $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlösung (0,32 g MnO_4K in 1 Liter), deren Titer mit einer $\frac{1}{100}$ n-Natriumoxalatlösung ermittelt ist (S. 122).

In salzsaurer Lösung verfährt man nach Reinhardt (S. 123), z. B. für Brauneisenstein; Rasenerze werden zur Zerstörung der organischen Substanz nach dem Abwägen geglüht, dann in Salzsäure gelöst etc.

Die Reduktion mit schwefliger Säure s. in Treadwell, Quantitative Analyse.

Hat man es mit stark salzsauren Lösungen von Ferrisalz (nicht Nitrat) zu tun, so ist es einfacher, das Eisen mit Zinnchlorürlösung zu titrieren. Diese wird gegen Jodlösung eingestellt (S. 112). Man fügt einen mäßigen Ueberschuß von ihr hinzu und mißt mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung zurück.

4. Bestimmung oxydierender Stoffe mit Hilfe einer gegen Permanganat eingestellten Ferrosulfatlösung.

Läßt man Kaliumnitrat, Chlorate, Chromate, Persulfate, Mangan-superoxyd etc. in schwefelsaurer Lösung Ferrosalz oxydieren, indem man eine bekannte überschüssige Menge von diesem hinzufügt, so läßt sich der Ueberschuß mit Permanganat zurückmessen.

Die Ferrosulfatlösung wird dargestellt durch Lösen von 100 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 100 g Schwefelsäure zu 1 Liter; man stellt sie gegen $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganat ein; 10,0 ccm Ferrosulfatlösung verbrauchen etwa 35 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganat.

Bei Braunstein verfährt man nach Lunge folgendermaßen: Etwa 1 g wird mit 75,0 ccm obiger Ferrosulfatlösung im Kohlensäurestrom erwärmt, bis keine dunkleren Teilchen mehr da sind; dann läßt man

1) E. Letsche, Z. Physiol. Chem. 62, 215. 1909.

erkalten und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganat zurück. Wieviel g MnO_2 entspricht 1 Liter obiger Ferrosalzlösung, welches 2,860 g O zur Oxydation braucht? Diese Mangansuperoxydbestimmung ist genauer als die jodometrische (S. 95).

Für eine Permanganatlösung 1 : 1000 ist eine Ferrosulfatlösung geeigneter, welche nur 40 g davon im Liter enthält; 10,0 ccm von dieser werden etwa 40 ccm Permanganatlösung brauchen. Für 0,35 g Braunstein nimmt man 75,0 ccm dieser Ferrosulfatlösung.

Bei Nitraten reduziert man in salzsaurer Lösung mit der Ferrosulfatlösung unter Durchleiten von Kohlensäure in der Hitze (etwa 0,2—0,3 g Kaliumnitrat, 40 ccm obiger Ferrosulfatlösung (100 : 1000), 40 ccm konz. Salzsäure) und titriert nach Zusatz von 50 ccm Mangansulfatlösung (S. 123) und Verdünnen auf 400—500 ccm mit ausgekochtem Wasser mittelst $\frac{1}{10}$ n-Permanganat zurück. Wie viel Atome Sauerstoff liefert 1 Mol. Kaliumnitrat bei dieser Reaktion? Wie viel Mol. Ferrosulfat oxydiert 1 Mol. Kaliumnitrat?

Bei Chloraten erhitzt man z. B. von Kaliumchlorat etwa 0,10 bis 0,11 g mit 50 ccm obiger Ferrosalzlösung (40 : 1000) 1 Stunde lang mit Bunsenschem Ventil und titriert alsdann mit Permanganat 1 : 1000 zurück. Wie viel Atome Sauerstoff liefert 1 Mol. Kaliumchlorat unter diesen Umständen? Diese Bestimmung ist genauer als die jodometrische (S. 93).

Wie viel obiger Ferrosulfatlösung (40 : 1000) braucht man zur Reduktion von 0,5 g Kaliumpersulfat (Formel!)? Man löst das Salz in 200 ccm heißem Wasser, leitet Kohlensäure hindurch und fügt die Ferrosulfatlösung im Ueberschuß hinzu. Nach dem Erkalten titriert man zurück.

5. Bestimmung von Oxalsäure, von Oxalaten, und von Stoffen, welche Oxalsäure zu oxydieren vermögen.

a) Bestimmung von Oxalsäure, frei oder in Salzen.

Man löst in verdünnter Schwefelsäure und verfährt genau wie oben S. 121 bei der Einstellung der Permanganatlösung beschrieben; auch die Konzentration der Oxalsäure soll eine ähnliche wie oben sein. Wie viel g Oxalsäure zeigen 1000 ccm Permanganatlösung 1 : 1000 an, welche 0,250 g Sauerstoff liefern?

b) Bestimmung von Calcium¹⁾.

Man fällt das Calcium als Oxalat (z. B. 0,15—0,2 g Carbonat), wäscht gründlich mit warmem Wasser aus, bringt den noch feuchten Niederschlag mit Filter in ein Becherglas, übergießt mit 400 ccm 10%iger, auf 40—50° erwärmter Schwefelsäure und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganat. Wie viel Calcium entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Permanganat?

c) Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Mennige.

Etwa 0,1—0,15 g Braunstein (feingepulvert) werden mit 50,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure oder Natriumoxalatlösung und 20 ccm 25%iger Schwe-

1) Vgl. hierüber Rupp, Arch. Pharm. 242, 450. 1904.

besteht in einem kleinen Gefäß bei steter Umrührung; dann wird mit gutem weissen Sand vermischt und mit $\frac{1}{2}$ g Permanganat versetzt. Wie viel g Manganoxydhydrat, entspricht 1 Liter $\frac{1}{2}$ g Chlorwasser für eine Permanganatlösung 1 Liter entspricht 1000 mg g Eisenstein ab 1000 mg ab.

Das Verfahren zur Bestimmung des Natriumperoxydes siehe Treadwell, Quantitative Analyse.

6. Natriperoxyd.

Nach dem von Perrengeant in seiner Lösung zu Na_2O_2 erdient. Man läßt die verdünnte Natriumlösung mit einer Säure zu der eigentümlichen Permanganatlösung fließen, die mit Schwefelsäure angesäuert und auf etwa 40 Grad mit Wasser von 40 Grad verdünnt ist. Gegen das Ende der Reaktion stellt man die Nadel abkühlend zu, da die Entwicklung des Permanganats beginnt vor abkühlend geht. Man versetzt z. B. mit einer 1/2 g Natriumcarbonat; 1000 ccn von dieser verdünnten etwa 50 von $\frac{1}{2}$ g Natrium.

Nach Kaywitz²⁾ verdünnt man bequemer so, daß man mit über schließigen Kaliumpermanganat oxydirt und dessen Fehlbetrag jodmetrisch bestimmt. 1000 ccn der etwa 2% igen Natriumcarbonatlösung werden mit 200 von $\frac{1}{2}$ g Permanganat versetzt und mit 2000 ccn 2% ige Schwefelsäure angesäuert. Nach 2 Minuten läßt man 2 ccn 10% ige Jodkaliumlösung hinzukommen, wenn sich das bei der Oxydation entstehende Manganoxydhydrat bildet, und dieses mit $\frac{1}{2}$ g Natriumcarbonat zurück.

7. Bestimmung von Wasserstoffperoxyd.



Wie viel g Wasserstoffperoxyd entspricht 10 ccn einer Permanganatlösung (1:1000), von der 10 ccn 10000 g Sauerstoff liefern? $1000 \text{ g O}_2 = 10000 \text{ g H}_2\text{O}_2$

Man versetzt von etwa 2 Liter Wasserstoffperoxyd 1000 ccn in 1000 ccn mit von dieser Lösung 50 ccn ab, verdünnt mit 500 ccn 2-3% iger Schwefelsäure und 0,1 g Na_2O_2 zur Bestimmung Permanganat (1:1000) hinzu. Vergleich mit der jodmetrischen Bestimmung (s. 6). Kaliumpermanganat (5) enthält beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure und Wasserstoffperoxyd, welche man mit Permanganat übrigt; dieses Permanganat und andere (s. 6).

8. Manganoxid.

Das Kupferoxyd von Tschuganoff welches Manganoxid in verdünnter gut schwach angesäuert Lösung nach Permanganatlösung in wesentlichen an Manganhydrat enthält (7) enthält Wasser.



Dagegen enthält Manganhydrat (7) in dem Wasser und verdünnter Lösung des verdünnten Kupferoxyd (7) auch einen Manganhydrat (7) enthält (7) (s. 6). Daraus: Cass. de. 28. 1848. 1849.

erkennen und liefert mit 1/2 n-Permanganat result. Weinst. & Natri-
carbonat's saures abgerei. Ferrumpräparat, welches 1.000 g 0.5 mg Ox-
säure braucht? Diese Manganperoxydbestimmung ist genauer als die
bestimmte (S. 22)

Die reine Permanganatlösung 1 : 1000 ist eine Ferrum-
lösung geeignet, welche nur 40 g davon im Liter enthält; diese aus
von dieser werden etwa 40 ccm Permanganatlösung braucht.
Für 5.17 g Manganat nimmt man 750 ccm dieser Ferrumlösung.

Bei Nitraten reduziert man in saurer Lösung mit der Ferru-
mlösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd in der Hitze (100
20-30 g Kaliumnitrat, 20 ccm abgerei. Ferrumlösung (100/1000),
40 ccm konz. Salpetersäure und streng-park Zusatz von 10 ccm Mangan-
lösung (S. 22) und Verflühen auf 400-500 Grad mit ungesättig-
tem Wasser umsetzt 1/2 n-Permanganat zurück. Wie viel Nitrat
besteht 1 Mol. Kaliumnitrat bei dieser Reaktion? Wie viel Mol.
Ferrumoxalat oxydirt 1 Mol. Kaliumnitrat?

Bei Chloraten erhält man 2. B. von Kaliumchlorat etwa 120 bis
150 g mit 10 ccm abgerei. Ferrumlösung (100/1000) 1 Stunde lang
Reagenschem. Vermit und streng-park abgerei. mit Permanganat 1 : 1000 zu-
rück. Wie viel Atom. Sauerstoff liefert 1 Mol. Kaliumchlorat unter
dieser Umwidlung? Diese Bestimmung ist genauer als die gebräuch-
liche (S. 22)

Wie viel abgerei. Ferrumlösung 1/2 n-Permanganat man im Kalium-
peroxyd 1.000 g Kaliumperoxyd (Formel 1) Man löst die Substanz in kaltem
Wasser, lässt Kohlendioxyd hindurch und fgt die Ferrumlösung in Ueberschuß
hinz. Nach dem Erhitzen unter Luft zurück.

**5. Bestimmung von Oxalsäure, von Oxalaten, und von Stoffen, welche
Oxalate zu oxydieren vermögen.**

a) Bestimmung von Oxalsäure, frei oder in Salzen.

Man löst in verdünnter Schwefelsäure und verdunstet genau wie oben.
Nur ist die Fällung die Ferrumfällung beschreibend auch die
Konzentration der Oxalsäure soll eine ähnliche sein also 1000. Wie
viel g Oxalsäure liefert 1000 ccm Permanganatlösung 1 : 1000 an, welche
1000 g Sauerstoff liefert?

b) Bestimmung von Calcium's

Man gibt die Calcium als Citrat (z. B. 0.75-0.87 g Calcium-
salz gründlich mit warmem Wasser aus, bringt den noch sauren
Niederschlag auf Filter in ein Reagenzglas, übergießt mit 100 ccm
10%iger, auf 40-50° erwärmter Schwefelsäure und digerirt mit 1/2 n-Per-
manganat. Wie viel Calcium entspricht 1 Liter 1/2 n-Permanganat?

c) Manganperoxyd, Bismuteroxyd, Natrium

Etwa 0.1-0.2 g Bismut oder Natriumperoxyd werden mit 100 ccm
1/2 n-Oxalsäure oder Natriumoxalatlösung und 10 ccm 2%iger Schwefel-

1) Vgl. auch die 2. u. 3. Aufl. d. Chem. Ztg. 1894.

felsäure in einem Kolben erhitzt bis zu völliger Zersetzung; dann wird mit 300 ccm heißem Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganat titriert. Wie viel g Mangansuperoxyd entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure? Für eine Permanganatlösung 1 : 1000 wägt man genau 0,2 g Braunstein ab, sonst wie oben.

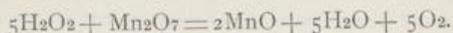
Das Verfahren zur Bestimmung des Bleisuperoxydes siehe Treadwell, Quantitative Analyse.

6. Salpetrige Säure.

N_2O_3 wird von Permanganat in saurer Lösung zu N_2O_5 oxydiert. Man läßt die verdünnte Nitritlösung aus einer Bürette zu der abgemessenen Permanganatlösung fließen, die mit Schwefelsäure angesäuert und auf etwa 400 ccm mit Wasser von 40° verdünnt ist. Gegen das Ende der Reaktion setzt man das Nitrit allmählich zu, da die Entfärbung des Permanganats langsam vor sich geht. Man verwendet z. B. eine etwa 1%ige Natriumnitritlösung; 10,0 ccm von dieser verbrauchen etwa 30 ccm $\frac{1}{10}$ n- MnO_4K .

Nach Raschig¹⁾ verfährt man bequemer so, daß man mit überschüssigem Kaliumpermanganat oxydiert und dessen Ueberschuß jodometrisch bestimmt. 10,0 ccm der etwa 1%igen Natriumnitritlösung werden mit 45,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganat versetzt und mit 3 ccm 5%iger Schwefelsäure angesäuert. Nach 2 Minuten fügt man 5 ccm 10%ige Jodkaliumlösung hinzu, worin sich das bei der Oxydation entstehende Mangansuperoxyd auflöst, und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zurück.

7. Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.



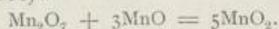
Wie viel g Wasserstoffsuperoxyd entspricht 1,0 ccm einer Permanganatlösung (1 : 1000), von der 1,0 ccm 0,00025 g Sauerstoff liefert? (16,0 g O = 34,016 g H_2O_2).

Man verdünnt von etwa 3%igem Wasserstoffsuperoxyd 10,0 ccm zu 100,0, mißt von dieser Lösung 5,0 ccm ab, verdünnt mit 200 ccm 5–10%iger Schwefelsäure und fügt bis zur Rotfärbung Permanganat (1 : 1000) hinzu. Vergleich mit der jodometrischen Bestimmung (S. 95).

Kaliumpercarbonat (?) zerfällt beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure und Wasserstoffsuperoxyd, welches man mit Permanganat titriert; ebenso Perborax und andere (S. 95).

8. Manganosalz.

Bei Gegenwart von Zinksalz werden Manganosalze in verdünnter, ganz schwach salpetersaurer Lösung durch Uebermangansäure im wesentlichen zu Mangandioxyd oxydiert (Volhard-Wolff):



Das sich bildende Mangandioxyd ist eine Säure und verbindet sich mit den vorhandenen Oxyden je nach deren Menge; bei Gegenwart von Zinksulfat bildet

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 38, 3911. 1905.

sich hauptsächlich Zinkmanganit, $\overset{\text{IV}}{\text{MnO}_2}\text{Zn}$, und wenig Manganomanganit, $\overset{\text{IV}}{\text{MnO}_2}\overset{\text{II}}{\text{Mn}}$. Man wird daher, wenn man einen Natriumoxalattiter des Permanganats benützt, zu wenig Mangan finden. Es ist richtiger, die Permanganatlösung auf Manganlösungen bekannten Gehaltes einzustellen und bei der Bestimmung unter möglichst gleichen Umständen wie bei der Einstellung zu verfahren¹⁾.

Donath und Schöffel²⁾ vermeiden durch Zusatz von überschüssigem Permanganat die Bildung des Manganomanganits; den Ueberschuß des Permanganats titrieren sie mit arseniger Säure zurück.

Karaoglanoff³⁾ fügt statt Zinksulfat Silbernitrat hinzu.

Man löst 1,3 bis 1,5 g des sehr schön krystallisierenden Kalium- (oder Ammonium)manganosulfates, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (433,4), in einem Meßkolben zu 100,0 ccm. Von dieser Lösung pipettiert man 10,0 ccm in einen Kolben von 2 Liter, fügt 5 g Zinksulfat und 2 Tropfen verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) hinzu, verdünnt auf etwa 1000 ccm, erhitzt zum Sieden und setzt unter drehendem Schütteln (das Mangansuperoxyd muß sich zusammenballen, s. auch unten) die Permanganatlösung 1 : 1000 bis zur schwachen Rötung hinzu. Man wird bei 1,3 g angewandter Substanz etwas über 30 ccm der Permanganatlösung brauchen. Man berechnet hiernach, wieviel g Mn (des Manganosalzes) 1,0 ccm der Permanganatlösung anzeigt und benützt diesen Titer für die Bestimmungen. Man berechnet dann noch, wieviel g Mn 1,0 ccm der Permanganatlösung entsprechen würde, wenn man nach der obigen Gleichung annimmt, daß 5 Atome Sauerstoff, die vom Permanganat geliefert werden (Natriumoxalattiter), 3 Atome Mangan anzeigen.

Bei Spiegeleisen, Ferromangan⁴⁾ verfährt man folgendermaßen: Man löst 0,5—0,8 g in 20 ccm verdünnter Salpetersäure (von etwa 30%) in einem Porzellanbecher von 150 ccm mit Ausguß, dampft bis zur Trockne ein, erhitzt auf dem Drahtnetz eine ganze Stunde bei ganz starker Bunsenflamme, um den Kohlenstoff des Ferromangans zu zerstören. Man läßt erkalten, nimmt in etwa 10 ccm Salzsäure (von 25%) auf, raucht mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ab, fügt nach dem Erkalten ebensoviel dieser Säure hinzu, verdünnt mit warmem Wasser, spült die klare Lösung, ohne zu filtrieren, in einen Meßkolben von 1 Liter, verdünnt auf etwa 250—350 ccm mit lauwarmem Wasser, fällt das Eisen mit ausgeglühtem Zinkoxyd (mit Wasser im Becherglase zur Milch angerührt) in der Weise, daß man allmählich kleine Portionen unter kräftigem Schütteln hinzusetzt solange, bis man auf dem Boden des Kolbens einen Ueberschuß von Zinkoxyd etwa von der Größe eines Dreimarkstückes sieht, und die überstehende Flüssigkeit wasserhell erscheint. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, verdünnt bis zur Marke, schüttelt kräftig um, läßt 5 Minuten absitzen, filtriert und pipettiert nun zur Orientierung 100,0 ccm in einen Erlenmeyerkolben von etwa 1 Liter.

Man verdünnt auf etwa 500 ccm mit Wasser, erhitzt zum lebhaften Sieden und läßt je 5 ccm Permanganatlösung (6 g in 1 Liter) unter Hin- und Herschwenken zufließen, so daß der Inhalt in eine Wirbelbewegung kommt, bis schließlich die überstehende Flüssigkeit rosa gefärbt erscheint.

Nach dieser Vorprüfung pipettiert man 250,0 ccm ab, verdünnt wie oben, er-

1) Ueber diese vielfach untersuchte Reaktion s. z. B. Classen, Ausgewählte Methoden I, 472; ferner E. Deiss, Chem. Ztg. 1910, 237; Donath, ebenda 1910, 437; Bollenbach und Luchmann, ebenda 1908, 1114.

2) Donath, l. c.

3) Z. anal. Chem. 49, 419. 1910.

4) Nach freundlicher Mitteilung von H. Dr. H. Lewkowitz in Beuthen.

... (faded text) ...

1) Über diese ... (faded text) ...

2) ... (faded text) ...

3) ... (faded text) ...

4) ... (faded text) ...

hitzt zum Sieden, fügt sogleich $\frac{1}{5}$ der erforderlichen ccm Permanganatlösung hinzu, bringt den Inhalt vorsichtig in wirbelnde Bewegung — es setzt sich sonst Mangan-dioxyd an die Glaswand, wodurch der Umschlag nach Rosa schwerer zu erkennen ist — dann allmählich immer kleinere Mengen Permanganatlösung (bis etwa 0,5 ccm) hinzu, bis schließlich Rosafärbung auftritt und trotz kräftigsten Schüttelns nicht mehr verschwindet¹⁾.

»Ueber den Mangan-titer ist Folgendes zu sagen:

Es ist so gut wie ausgeschlossen, daß man mit dem berechneten Manganfaktor ($0,2946 \times$ Eisentiter²⁾) auskommt. Man muß daher an einem Material von bekanntem Mangan-gehalt den der persönlichen Arbeitsweise entsprechenden Manganfaktor empirisch ermitteln. Man verfährt dann bei den Bestimmungen genau wie bei der Titerstellung.

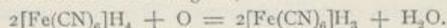
Das Ende der Titration wird verschieden angegeben. Die Einen erhitzen die Lösung so oft zum Sieden, bis die Rosafärbung auch nach dem Aufkochen bestehen bleibt. Die Anderen (s. oben) verfahren so, daß sie die siedend heiße Lösung titrieren und den Endpunkt dann als gekommen ansehen, wenn die Rosafärbung auch bei kräftigem Schütteln während mindestens 3 Minuten nicht mehr verschwindet.³⁾

»Manganerze löst man in Salzsäure, läßt die Salzsäure etwas abrauchen, nimmt mit Wasser auf und verfährt wie oben«.

9. Ferrocyankalium etc.

Die Oxydation der Ferrocyanwasserstoffsäure zu Ferricyanwasserstoffsäure durch Permanganat wurde von E. de Haën⁴⁾ erstmals zur Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure benützt. Man verfährt nach E. Müller und O. Diefenthaler⁴⁾ am besten folgendermaßen: Man löst etwa 1 g des Ferrocyanides, z. B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in 200 ccm Wasser, fügt 20 ccm Schwefelsäure von etwa 30% hinzu und titriert mit Permanganatlösung ($\frac{1}{20}$ n oder 1:1000), bis die gelbgrüne Flüssigkeit in Gelbrot übergegangen ist. Tritt im Laufe der Titration eine Abscheidung von Mangan-

II
kaliumferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{MnK}_2$ ein, was in säurearmen Lösungen geschehen kann, so verdünnt man und titriert sehr langsam, worauf dieses Salz wieder verschwindet.



1 Atom verbrauchter Sauerstoff entspricht 2 Mol $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$.

W. Mecklenburg⁵⁾ fügt in essigsaurer Lösung überschüssiges $\frac{1}{10}$ n-Permanganat hinzu und titriert dessen Ueberschuß jodometrisch (durch Zusatz von Jodkalium) zurück.

Ferricyanwasserstoffsäure reduziert man nach de Haën, sowie E. Müller, in alkalischer Lösung mit Ferrosulfat, bringt auf ein bestimmtes Volumen und titriert in einem abgemessenen filtrierten Quantum wie oben die Ferrocyanwasserstoffsäure (vgl. S. 102).

Bollenbach und Luchmann⁶⁾ fügen zur Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure in saurer Lösung überschüssiges Permanganat hinzu und messen den Ueberschuß nach Zusatz von etwas Ferrisulfatlösung mit $\frac{1}{20}$ n-Ferrocyankaliumlösung zu-

1) Der Niederschlag sitzt leichter ab, wenn die Flasche schräg gestellt wird.

2) 5 Atome O entsprechen 10 Atomen Fe und 3 Atomen Mn. — In den Eisenhüttenlaboratorien wird der Manganfaktor 0,297 bis 0,300 \times Eisentiter angewendet.

3) Ann. Chem. **90**, 160. 1854.

4) Z. anorg. Chem. **67**, 418. 1910.

5) Ebenda **67**, 333. 1910.

6) Ebenda **60**, 449. 1908.

Weinland, Maßanalyse. 3. Aufl.

rück; es entsteht eine grünblaue Wolke von Berlinerblau, welche solange verschwindet, als Permanganat vorhanden ist. Ist dieses verbraucht, dann bleibt sie bestehen.

Chromisalze werden nach Bollenbach und Luchmann¹⁾ in alkalischer Lösung durch Ferricyanwasserstoffsäure²⁾ zu Chromaten oxydiert; nach Beseitigung des Chromates durch Baryumhydroxyd läßt sich die entstandene Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat in saurer Lösung titrieren und so das Chrom bestimmen. — Dieselben Autoren³⁾ fanden, daß Mangansalze durch Ferricyanwasserstoffsäure in alkalischer Lösung zu Mangandioxyd oxydiert werden; auf diese Reaktion läßt sich eine Manganbestimmung gründen, indem man nach der Filtration die gebildete Ferrocyanwasserstoffsäure in saurer Lösung mit Permanganat titriert.

Nach H. Palmer⁴⁾ werden arsenige Säure, Antimonoxyd, Stannosalze und Verbindungen des 4wertigen Vanadins in alkalischer Lösung durch Ferricyanwasserstoffsäure zu Arsenat etc. oxydiert und können durch Titration der gebildeten Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat in saurer Lösung (ev. nach Fällung der gebildeten Säure und nach Filtration) bestimmt werden.

10. Titrations mit Hilfe von 3 wertigem Titan.

Nach E. Knecht⁵⁾ kommt den rotvioletten Lösungen der Salze des 3 wertigen Titans starkes Reduktionsvermögen zu; er titriert damit Ferrisalze, Chlorate, Persulfat, Wasserstoffsperoxyd und (über Ferrisalz) Zinnchlorür, sowie Nitroverbindungen und organische Farbstoffe.

V. Rothmund⁶⁾ konstatierte dann, daß sogar Ueberchlorsäure davon zu Salzsäure reduziert wird.

Zur Darstellung der erforderlichen Lösung von Titanosalz reduziert man Titanisulfat oder -chlorid entweder mit Zink oder durch kathodischen Wasserstoff⁷⁾. Die Lösung ist im Kohlensäurestrom auch in der Siedehitze beständig, Rothmund, an der Luft oxydiert sie sich aber unter Entfärbung.

Als Urütersubstanz benützt Knecht Mohr's Salz: Er löst davon 14,0 g unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu 1 Liter; 50,0 ccm dieser Lösung oxydiert man mit Permanganat, fügt Rhodanammion hinzu und titriert hierauf mit etwa 1%iger Titanosalzlösung auf Entfärbung. Auf dieselbe Weise titriert man dann Ferrisalzlösungen. Man kann auch die Titanosalzlösung mit Permanganat einstellen. Chlorate werden in salzsaurer Lösung rasch reduziert, den Ueberschuß des Titanosalzes mißt man dann mit Ferrisalz unter Zusatz von Rhodanid.

Rothmund titriert die bei der Reduktion des Perchlorats gebildete Salzsäure mit Silbernitrat, s. u. S. 135.

Fügt man nach Knecht⁸⁾ Titanosulfatlösung zu einer verdünnten, schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat (3,6 g in 1 Liter), so ändert sich die Farbe der Lösung von Blaurot nach Scharlach und bei behutsamem Zusatz

1) Z. anorg. Chem. **60**, 446. 1908.

2) In großem Ueberschuß nach Palmer, ebenda **67**, 451. 1910.

3) Chem. Ztg. **1908**, 1114.

4) Z. anorg. Chem. **67**, 317, 448. 1910.

5) Ber. D. Chem. Ges. **36**, 1549. 1903; **38**, 3318. 1905; **40**, 3819. 1907.

6) Z. anorg. Chem. **62**, 108. 1909; Chem. Ztg. **1909**, 1245. — Andere Reduktionsmittel der Ueberchlorsäure s. u. S. 139.

7) Z. Physik. Chem. **62**, 129. 1908.

8) Ber. D. Chem. Ges. **41**, 498. 1908.

mit die bekannte organische Substanz der Kohlenstoff auf. Dies war nach dem Verfahren von Fehling die. Inzwischen Lösung von Natrium Oxid

II. Bestimmung der organischen Substanz im Urin und Harnsäurewasser.

Die Ermittelung der Verweilungszeit organischer Substanz in einem Wasser ist bis jetzt nicht möglich. Man bestimmt entweder die Menge der darin enthaltenen Kohlenstoffe und Stickstoffe, oder vielmehr die Menge Kaliumpermanganat bzw. Natrium, welche von der in 1 Liter Wasser enthaltenen organischen Substanz zur Oxydation verbraucht wird.

Man macht zur Bestimmung eine 1/2 n-Oxalsäure oder Oxaloxaldehyd- und eine etwa 1/2 n-Permanganatlösung. Die letztere erhält man aus der wie oben beschrieben dargestellten 1/2 n-Oxalsäure durch Verdünnung oder durch Lösen von genau 0,672 g reiner schwefelreicher Oxalsäure (C₂H₂O₄.2H₂O) in 1 Liter. Auf dieselbe Weise bereitet man eine 1/2 n-Natriumoxalatlösung 0,670 g in 1 Liter. Das Permanganatlösung wird zur Annäherung 1/2 n hergestellt, indem man 0,316 g MnO₄ in 1 Liter löst.

Man ermittelt das Liter der Permanganatlösung folgendermaßen: 1000 ccm destilliertes Wasser werden in einem Kolben von 1000 ccm mit 10 ccm 25%iger Schwefelsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Sodann gibt man aus einer Gradmaßröhre 1,0 ccm der Permanganatlösung hinzu, kocht 10 Minuten, läßt auf etwa 30° erkalten und versetzt mit 100 ccm 1/2 n-Oxalsäure. Den Ueberschuß der Oxalsäure bestimmt man indem man die Kaliumpermanganatlösung. Das insgesamt verbrauchte Vol. Permanganat enthält demnach die zur Oxydation der in 1000 ccm 1/2 n-Oxalsäure enthaltenen Oxalsäure nötige Menge Sauerstoff, nämlich 0,0008 g; hieraus berechnet man wie viel g Sauerstoff 1,0 ccm Permanganatlösung liefert.

Man muß dieses Verfahren bei der Thierstellung einschlagen, damit die Möglichkeit der Bestimmung der organischen Substanz möglich ist. Diese wird wie folgt angestellt: Man läßt genau wie oben 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers in dem Kolben, gibt 10 ccm der 25%igen Schwefelsäure hinzu und so viel Permanganat, daß die Lösung stark rot gefärbt ist (0,25 ccm). Man kocht dann 10 Minuten, wobei die Flüssigkeit nicht entfernt werden darf; wenn Koaltrübung eintritt, muß ein neuer Versuch mit mehr Permanganat gemacht werden. Demnach setzt man zur Reduktion des Permanganats eine gewisse Menge 1/2 n-Oxalsäure hinzu, wozu meistens 100 ccm genügen werden. Schließlich wird mit Permanganat wieder auf schwach-rosa tingiert. Von dem insgesamt verbrauchten Vol. Permanganat zieht man das der 1/2 n-Oxalsäure entsprechende Vol. ab, der Rest ist von der organischen Substanz verbraucht worden. Man rechnet mg Sauerstoff, die 1 Liter Wasser verbraucht.

Nach dem beschriebenen Kuberschen Verfahren in seiner

1) C. 1887, 1, 2, 204. Inaugural, 1888, Bd. II, S. 197 K.

... als Permanganat substituirt ist. In diesem Sinne, dass nicht zu ...

Chromsäure, welche nach Ballian'scher und Lachmann'scher ... Lösung durch Ferrisulfat ... in Chlorwasser ...

Nach H. F. ... werden ...

10. Titrirungen mit Hilfe von schwartzen Titan

Nach E. Kowchik kommt bei ...

V. Kowchik's ...

Die ...

Als ...

Es ...

Fig ...

- 1) Z. anorg. Chem. 33, 495, 1904.
2) In großer Uebersicht nach Palow, Chem. 41, 411, 1904.
3) Chem. Ztg. 1904, 1914.
4) Z. anorg. Chem. 37, 387, 1904.
5) Ber. D. Chem. Ges. 38, 2110, 1905; 38, 2118, 1905; 38, 2124, 1905.
6) Z. anorg. Chem. 33, 108, 1904; Chem. Ztg. 1904, 1905.
7) Z. Physik. Chem. 58, 107, 1904.
8) Ber. D. Chem. Ges. 37, 218, 1904.

tritt die bekannte orangefelbe Farbe der Uebertitansäure auf; fügt man noch mehr Titanosulfat hinzu, so tritt Entfärbung ein. Intermediäre Bildung von höherem Oxyd!

11. Bestimmung der organischen Substanz im Trink- und Gebrauchswasser.

Die Ermittlung der Gewichtsmenge organischer Substanz in einem Wasser ist bis jetzt nicht möglich. Man bestimmt entweder die Menge des darin enthaltenen Kohlenstoffs und Stickstoffs¹⁾ oder (einfacher) die Menge Kaliumpermanganat, bzw. Sauerstoff, welche von der in 1 Liter Wasser enthaltenen organischen Substanz zur Oxydation verbraucht wird.

Man braucht zur Bestimmung eine $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure- oder -Natriumoxalatlösung und eine etwa $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlösung. Die erstere erhält man aus der wie oben S. 122 beschrieben dargestellten $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure durch Verdünnung oder durch Lösen von genau 0,6302 g reiner lufttrockener Oxalsäure ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$) zu 1 Liter. Auf dieselbe Weise bereitet man eine $\frac{1}{100}$ n-Natriumoxalatlösung (0,670 g zu 1 Liter). Die Permanganatlösung wird nur annähernd $\frac{1}{100}$ n dargestellt, indem man 0,32 g MnO_4K zu 1 Liter löst.

Man ermittelt den Titer der Permanganatlösung folgendermaßen: 100,0 ccm destilliertes Wasser werden in einem Kolben von 300 ccm mit 10 ccm 25 %iger Schwefelsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Sodann fügt man aus einer Glashahnbürette 4,0 ccm der Permanganatlösung hinzu, kocht 10 Minuten, läßt auf etwa 70° erkalten und versetzt mit 10,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure. Den Ueberschuß der Oxalsäure bestimmt man sodann mit der Kaliumpermanganatlösung. Das insgesamt verbrauchte Vol. Permanganat enthält demnach die zur Oxydation der in 10,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure enthaltenen Oxalsäure nötige Menge Sauerstoff, nämlich 0,0008 g; hiernach berechnet man wie viel g Sauerstoff 1,0 ccm Permanganatlösung liefert.

Man muß dieses Verfahren bei der Titerstellung einschlagen, damit es demjenigen der Bestimmung der organischen Substanz möglichst gleich ist. Diese wird wie folgt ausgeführt: Man mißt genau wie oben 100,0 ccm des zu untersuchenden Wassers in den Kolben, fügt 10 ccm der 25 %igen Schwefelsäure hinzu und so viel Permanganat, daß die Lösung stark rot gefärbt ist (10,0 ccm). Man kocht dann 10 Minuten, wobei die Flüssigkeit nicht entfärbt werden darf; wenn Entfärbung eintritt, muß ein neuer Versuch mit mehr Permanganat gemacht werden. Dann setzt man zur Reduktion des Permanganats eine gewisse Menge $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure hinzu, wozu meistens 10,0 ccm genügen werden. Schließlich wird mit Permanganat wieder auf schwach-rosa titriert. Von dem insgesamt verbrauchten Vol. Permanganat zieht man das der $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure entsprechende Vol. ab, der Rest ist von der organischen Substanz verbraucht worden. Man rechnet mg Sauerstoff, die 1 Liter Wasser verbraucht.

Statt nach dem beschriebenen Kubelschen Verfahren in saurer

1) Classen, Ausgewählte Meth., Bd. II, S. 155 ff.

Lösung kann man auch nach *Schulze* in alkalischer Lösung oxydieren: Man fügt zu 100,0 ccm Wasser 1 ccm 15%ige Natronlauge, dann 10,0 ccm Permanganatlösung und kocht 10 Minuten. Nachdem die Flüssigkeit sich auf 50—60° abgekühlt hat, säuert man mit 10 ccm 25%iger Schwefelsäure an, fügt 10,0 ccm $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäure hinzu und titriert mit Permanganat auf Rot.

Sind im Wasser Ferrosalze oder salpetrige Säure in erheblicher Menge vorhanden, so muß deren Menge bestimmt und bei der Ermittlung der organischen Substanz berücksichtigt werden.

Gutes Trinkwasser braucht zur Oxydation der in 1 Liter enthaltenen organischen Substanz meist nicht mehr als 2,0—2,5 mg Sauerstoff.

Vergleiche über Wasseruntersuchung *Bujard-Baier*, Hilfsbuch für Nahrungsmittel-Chemiker, sowie die nahrungsmittelchemische Literatur, ferner *E. Schmidt*, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 5. Auflage, Band I.

Massanalytische Bestimmungen, welche auf der grossen Schwerlöslichkeit einiger Schwermetallsalze (Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Rhodan- und Schwefelsilber; Mercurrhodanid; Kupferrhodanzür; Uranylphosphat u. a.) beruhen.

Man kann mit diesen Methoden die gesammten Metalle und Säuren bestimmen.

Man arbeitet mit $\frac{1}{10}$ n-Lösungen (bei Silberbestimmungen auch mit empirischen Lösungen, da die n-Lösungen zu konzentriert wären. Wieviel g Silber enthält eine $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung?)

Die $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung erhält man durch Lösen von genau 20,00 g reinem, trocknem, $100 \text{ g (17,317) = 17,317 g}$ Silbernitrat zu 1 Liter. Man setzt sie mit einer $\frac{1}{10}$ n-Chlorammoniumlösung, welche man durch Lösen von 5,26 g reinem¹⁾ Chlorammonium zu 1 Liter erhält. Man pipettirt 100 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Chlorammoniumlösung in ein Reiberglas, fügt einige 10-6 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ n-Kaliumchromat-Lösung²⁾ hinzu und läßt auf einer Glasfahlfritte die $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung hindriessen. Es entsteht zunächst ein weißer Niederschlag von Chlor Silber; sobald der grössere Teil des Glases gefüllt ist, entsteht an der Einfüllstelle des Trichter eine rote Fällung von Silberchromat³⁾, welche aber beim Durchfließen so lange wieder verschwindet, als Chromat vorhanden ist. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{AgCl} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{NH}_4^+$ ist schwarze Lösung als Ag_2CrO_4 , was gesucht beim Ueberschüssen von AgCl mit einer Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in saurem Chlor gefällt, dann bildet der Niederschlag dauernd röthlich und die rothe Flüssigkeit nimmt eine gelbliche Färbung an⁴⁾.

Man wird von der Silberlösung bis zu diesem Punkte etwas mehr als man zum brauchen, abmessen. Es hat sich gezeigt (Mohl⁵⁾), daß man ziemlich unabhängig von der Flüssigkeit und vom Vol. 0,1-cm Silberlösung zu viel braucht. Man sieht also bei den Bestimmungen von verdünnter Silberlösung 0,1 ccm als 1,00 g an, wenn man fügt es der

1) Durchschmelzen vorher von verdünnter bei 100°, Kammertrocken bei 200°.
2) 10 ccm³⁾ entspricht ein Tenthel des Kaliumchromat verdünnter Natriumsulfat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 100 ccm.
3) Die Färbung ist bei wässriger Silberlösung weisser als wenn sie in Trichter

Lösung kann man auch nach Scherer in alkalischer Lösung ausführen. Man gibt zu 1000 ccm Wasser 2 ccm 12%ige Natronlösung, dann 100 ccm Permanganatlösung und kocht 10 Minuten. Nachdem die Flüssigkeit sich auf 50-60° abgekühlt hat, versetzt man mit 15 ccm 25%iger Schwefelsäure an, gibt 10,0 ccm Oxal- oder Calciumoxal und erhitzt mit Permanganat auf Rot.

Sind im Wasser Perrosäure oder salpêtre Säure in erheblicher Menge vorhanden, so muß deren Menge bestimmt und bei der Ermittlung der organischen Substanz berücksichtigt werden.

Gutes Trinkwasser enthält zur Oxidation der in 1 Liter enthaltenen organischen Substanz nicht mehr als 10-50 mg Sauerstoff.

Vergleiche über Wasseruntersuchung: Bujard-Häcker, Handbuch für Nahrungsmittelchemiker, sowie die nahrungsmittelchemische Literatur, sowie E. Seckelböck, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 2. Auflage, Band I.

Massanalytische Bestimmungen, welche auf der grossen Schwerlöslichkeit einiger Schwermetallsalze (Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Rhodan- und Schwefelsilber; Mercurirhodanid; Kupferrhodanür; Uranylphosphat u. a.) beruhen.

Man kann mit diesen Methoden die genannten Metalle und Säuren bestimmen.

Man arbeitet mit $\frac{1}{10}$ n-Lösungen (bei Silberbestimmungen auch mit empirischen Lösungen), da $\frac{1}{1}$ n-Lösungen zu konzentriert wären. Wieviel g Silber enthält eine $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung?

Die $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung erhält man durch Lösen von genau 16,989 g reinstem, trockenem, säurefreiem Silbernitrat zu 1 Liter. Man prüft sie mit einer $\frac{1}{10}$ n-Chlornatriumlösung, welche man durch Lösen von 5,846 g reinstem¹⁾ Chlornatrium zu 1 Liter erhält. Man pipettiert 10,0 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Chlornatriumlösung in ein Becherglas, fügt wenige (4—6) Tropfen einer 5%igen Kaliumchromatlösung²⁾ hinzu und läßt aus einer Glashahnbürette die $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung hinzufliessen. Es entsteht zunächst ein weißer Niederschlag von Chlorsilber; sobald der größere Teil des Chlors gefällt ist, entsteht an der Einfallstelle des Tropfens eine rote Fällung von Silberchromat (?), welche aber beim Umrühren so lange wieder verschwindet, als Chlorid vorhanden ist: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaCl} = 2\text{AgCl} + \text{CrO}_4\text{Na}_2$ (AgCl ist schwerer löslich als Ag_2CrO_4 ; was geschieht beim Uebergießen von AgCl mit einer Lösung von KJ³⁾; ist sämtliches Chlor gefällt, dann bleibt der Niederschlag dauernd rötlich und die trübe Flüssigkeit nimmt eine rötliche Färbung an³⁾).

Man wird von der Silberlösung bis zu diesem Punkte etwas mehr als 10,0 ccm brauchen, nämlich 10,1. Es hat sich gezeigt (M o h r), daß man ziemlich unabhängig von der Chlormenge und vom Vol. 0,1 ccm Silberlösung zu viel braucht. Man zieht also bei den Bestimmungen vom verbrauchten Silbernitrat 0,1 ccm ab (L u n g e), oder man fügt zu der

1) Geschmolzenes trocken man zerrieben bei 100°, Krystallpulver bei 200°(?).

2) L u n g e empfiehlt an Stelle des Kaliumchromates tertiäres Natriumarsenat, $\text{AsO}_4\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

3) Die Färbung ist bei künstlicher Beleuchtung leichter zu sehen als im Tageslicht.

geröteten Flüssigkeit vorsichtig $\frac{1}{10}$ n-Chlornatriumlösung gerade bis zur Entfärbung hinzu und zieht dieses Vol. vom Silbernitrat ab¹⁾ (M o h r).

Bei dieser Titration muß freie Säure völlig abwesend, die Silbernitratlösung also ganz neutral sein (?); ist die Lösung des Chlorides sauer, so stumpft man sie mit Soda ab, ganz schwach alkalisch darf die Lösung sein.

Hat man zwischen der Silbernitratlösung und der Chlornatriumlösung innerhalb der obigen Grenzen Uebereinstimmung gefunden, so sind die Lösungen für die Bestimmungen geeignet; wenn nicht, so fällt man in zweimal je 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chlornatriumlösung das Chlor mit Silbernitrat und wägt das gefällte Chlorsilber. Man kann auch von einer $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, deren Titer durch Fällung mit Silbernitrat ermittelt ist (S. 28), ausgehen. Man fügt zu 25,0 ccm von ihr 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (frei von Chloriden) — die Flüssigkeit muß neutral oder ganz schwach alkalisch sein — und titriert dann mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat.

In saurer (salpetersaurer) Lösung lassen sich Silber und Halogene mittels Rhodaniden nach Volhard bestimmen. Man bedarf hierzu einer $\frac{1}{10}$ n-Kalium- oder Ammoniumrhodanidlösung. Da diese Salze meistens etwas feucht sind, kann man die $\frac{1}{10}$ n-Lösung nicht direkt durch Abwägung darstellen, man löst daher von ersterem etwa 10 g, von letzterem etwa 9 g zu 1 Liter und stellt mit Silberlösung ein (siehe unten). Als Indikator dient Ferrisalz und das Ende der Reaktion erkennt man am Auftreten der roten Farbe des Ferrirhodanids. Die $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung stellt man entweder dar durch Lösen von 10,788 g reinem Silber in Salpetersäure, Vertreiben der niederen Stickstoffsauerstoffverbindungen²⁾ und Auffüllen zu 1 Liter oder man benützt die $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, indem man in zweimal je 25,0 ccm von ihr nach Zusatz von Salpetersäure das Silber mit ganz wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure fällt und das Chlorsilber wägt.

Zur Titerstellung der Rhodanammoniumlösung pipettiert man 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser auf etwa 200 ccm, fügt 5 ccm einer kaltgesättigten Eisenammoniakalaunlösung³⁾ und so viel Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit völlig farblos ist (?). Dann läßt man aus einer Bürette die Rhodanammonlösung hinzufließen

1) Andere Korrekturen s. Classen, II, S. 350.

2) Salpetrige Säure wirkt auf Rhodan ein.

3) Fügt man zu einer sehr verdünnten Ferrisalzlösung in salpetersaurer Lösung eine sehr kleine Menge Rhodanid, so bildet sich nur sehr wenig Ferrirhodanid und die rötliche Farbe tritt nicht oder kaum auf. Vergrößert man aber die Konzentration des Ferrisalzes, so bildet sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz Ferrirhodanid und die rötliche Farbe erscheint. Es muß daher bei diesen Titrationen eine große Menge des Indikators zugesetzt werden, da vom Rhodanid nur ein kleiner Ueberschuß hinzugefügt werden darf. Das D. A. V. läßt bei einigen dieser Titrationen zu wenig Indikatorlösung (1 T. Salz in 8 T. Wasser und 1 T. Schwefelsäure von 16 $\frac{1}{2}$ gelöst) zusetzen. Versuche hierüber hat auch E. Mannheim (Apoth. Ztg. 1910, 200) gemacht, er empfiehlt den Zusatz von 10 ccm der Lösung.

unter Anwendung von Wasser, bis die Flüssigkeit gerade Sättigung erreicht worden ist. Man rührt die Mischung mit geschliffenen milchweißen Versatz, oder man rührt vor- und nachher mit man auf Beendigung der Färbung hinaus. Die Nachfärbung wird sodann mit weiter entsprechend verdünnt oder man betrachtet die Farbe.

Anwendungen.

I. Chlor, Brom, Jod und Rhodan in Lösungen

Lösungen von Chlorid oder Rhodanid (nicht Bromid) von, so stellt man sich etwa in analytischem Zustande etwa 1/100 Lösung her und rührt nach Bedarf mit 1/100 Silbernitratlösung unter Berücksichtigung der bei der Einstellung angegebenen Korrektur. Die Lösung des Chlorids muß $0,00121$ oder im Falle höchstens $0,00121$ Cl^- enthalten. In halbsolchen Chloriden von Schwermetallen kann man auf diese Weise das Chlor bestimmen, wenn sie löslich sind (Zink, Cadmiumsulfid) und wenn sie kein saftliches Chromat bilden (β). In Chloriden, die einen Silbernitrat nicht das gesamte Chlor fällen, kann man das Chlor auch nicht röhren; welche sind dies?

Man bestimmt das Chlor im Chlorammonium oder Chlorcalcium; man löst etwa $0,2-0,4$ g. reines, geschmolzenes Salz in 100 ccm. Wasser, färbt mit $1/100$ Silbernitrat und rührt, mit $1/100$ Silbernitrat oder man rührt $0,1-0,2$ g. ab, hat in wenig Wasser (etwa 20 ccm) und rührt. Man beachtet Prägnanz Chlor.

Die Alkalirhodate und -jodide der theophrastischen Fabrikanten enthalten fast stets etwas Chlorid, röhren auch aber das Halogen mit Silbernitrat und rechnen auf Brom oder Jod, so findet man zu viel, da dieselbe Menge Chlorid mehr Silbernitrat braucht, als Bromid und Jodid (β). Enthält das betreffende Bromid oder Jodid nur Chlorid, so lassen sich nach dem Methoden der unvollständigen Analyse aus der zur Fällung der Halogene verbrauchten Menge Silbernitrat die einzelnen Halogene berechnen (β unter S. 131).

In verdünnter Lösung lassen sich Halogenwasserstoffsalzen (Jodwasserstoff nur unter gewissen Bedingungen) mit Silbernitrat und Rhodanwasserstoff röhren. Hierzu löst man die Lösung der betreffenden Säure überschüssig mit $1/100$ Silbernitrat und rührt dessen Überschuss in salpetersaurer Lösung mit $1/100$ Rhodanwasserstoff und Eisenammoniumsulfid als Indikator zurück (β , S. 134). Um z. B. das Chlor in der Schmelze von oben zu bestimmen, löst man in 100 ccm. reines in 100 ccm. $1/100$ Silbernitrat, gegebenenfalls einen Überschuss, verdünnt auf etwa 200 ccm., setzt 2 ccm. Eisenammoniumsulfidlösung und so viel Salpetersäure hinzu, bis Färbung eingetreten ist, und röhren das überschüssige Silber mit $1/100$ Rhodanwasserstoff zurück. Bei Chloriden auf Bromides können die Eisenammoniumsulfid und die Salpetersäure auch vor der Silbernitratlösung zugegeben werden, nicht

geröteten Flüssigkeit vorwiegend $\text{Na}_2\text{n-Clorid}$ tratlösung gerät die die
Kalksteinlösung hinzu und zieht dieses Vor vom Silberlösungs ab¹⁾ (M. v. S.).

Bei dieser Titration muß kein Silber völlig abwesend, die Silber-
tratlösung also ganz neutral sein (2); ist die Lösung des Chlorides
zuerst zu schwach wenn sie mit Soda ab, ganz schwach alkalisch
durf die Lösung sein.

Hat man zwischen der Silbertratlösung und der Chloridtratlösung
innerhalb der obigen Grenzen Uebersättigung gefunden, so sind die
Lösungen für die Bestimmungen geeignet, wenn nicht so fällt man
einmal je 25,0 ccm $\text{Na}_2\text{n-Clorid}$ tratlösung das Chlor mit Silbertratlösung
und rührt das geteilte Chlorid ab. Man kann auch vor einer $\text{Na}_2\text{n-}$
tratlösung deren Titer durch Fällung mit Silbertratlösung ermittelt (s. S. 153),
ausgehen. Man füllt je 25,0 ccm von der 25,0 ccm $\text{Na}_2\text{n-Kalkstein}$ (s. S. 153)
von Chloriden) — die Flüssigkeit wird neutral oder ganz schwach alkali-
sch sein — und titriert dann mit $\text{Na}_2\text{n-Silbertratlösung}$.

In sauren (salpetersauren) Lösung löst sich Silber und Halogen
mittels $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nach Volhard bestimmen. Man befeuchtet
einen $\text{Na}_2\text{n-Kalkstein}$ oder Ammoniumchloridtratlösung. Da diese Silber
lösungen etwas leicht sind, kann man die $\text{Na}_2\text{n-Lösung}$ nicht direkt
durch Abwägung darstellen, man über stellt von anderen etwa 0,5 g
von letzterem etwa 0,7 in 1 Liter und stellt mit Silbertratlösung ein stark
rot. Als Indikator dieses Fortschritts und das Ende der Reaktion er-
kennt man am Auftreten der roten Farbe des Ferrichlorids. Die $\text{Na}_2\text{n-}$
tratlösung stellt man entweder dar durch Lösen von 10,0 g
reinem Silber in Salpetersäure, Verdrängen der niederen Stickstoffoxyde
mit $\text{Na}_2\text{n-Lösung}$ ²⁾ und Anfüllen zu 1 Liter oder man benutzt die $\text{Na}_2\text{n-}$
tratlösung, indem man in 100 ccm je 25,0 ccm von der nach
Zusatz von Salpetersäure das Silber mit ganz wenig überschüssig ge-
wässerter Salpetersäure stellt und das Chlorid abträgt.

Zur Titration der Rhodanmanganlösung pipettiert man 25,0 ccm
 $\text{Na}_2\text{n-Silbertratlösung}$ in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser auf etwa
100 ccm, fügt 2 ccm einer 10%igen Kochsalzlösung³⁾ und so viel Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit völlig farblos ist. In
diesem Fall muss man zuerst die Rhodanmanganlösung überführen

1) Nach Koppelman u. Claassen, II, S. 118.

2) In gleicher Weise stellt man das Silber ab.

3) Es ist zu beachten, dass die Rhodanlösung in salpetersauren Lösung
nicht sehr stark gegen Rhodan, so bildet sich nur sehr wenig Ferrichlorid und
die rote Farbe tritt nicht sehr stark auf. Verfüllt man aber die Kochsalz-
lösung des Verfahrens, so bildet sich gemäß dem Massenverhältnis Ferrichlorid
und die rote Farbe entsteht. Es wird daher bei dieser Titration eine große
Menge der Indikator zugesetzt werden, da eine Rhodanlösung nur ein kleines Ge-
wicht an Salpetersäure enthält. Das ist A. V. Hill hat diesen Versuch Titration
in wenig verdünnter Lösung in 1 Teil je 1 Teil Wasser und 1 Teil Kochsalz von
10% gelöst werden. Versuche darüber hat auch E. Marchand (Ann. Chem. Phys.
1818, 20) gemacht er empfiehlt das Titrieren mit Na_2n der Lösung.

unter beständigem Umrühren, bis die Flüssigkeit gerade helllichtbräunlich geworden ist. Man vergleicht mit einem noch unvollendeten milchweißen Versuch, oder man stellt fest wie viel Silbernitrat man zur Beseitigung der Rotfärbung braucht. Die Rhodanidlösung wird sodann entweder entsprechend verdünnt oder man berechnet den Faktor.

Anwendungen.

I. Chlor, Brom, Jod und Rhodan in Salzen.

Liegen Salze von Alkalien oder Erdalkalien (nicht Baryum) vor, so stellt man von diesen in analysenreinem Zustande etwa $\frac{1}{10}$ n-Lösungen her und titriert nach Mohr mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung unter Berücksichtigung der bei der Einstellung angegebenen Korrektur. Die Lösung des Chlorids muß neutral oder sie darf höchstens schwach alkalisch sein. In löslichen Chloriden von Schwermetallen kann man auf diese Weise das Chlor bestimmen, wenn sie farblos sind (Zink-, Cadmiumchlorid) und wenn sie kein unlösliches Chromat bilden (?). In Chloriden, aus denen Silbernitrat nicht das gesamte Chlor fällt, kann man das Chlor auch nicht titrieren; welche sind dies?

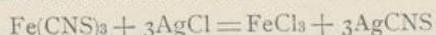
Man bestimmt das Chlor im Chlorammonium oder Chlorkalium; man löst etwa 1,0—1,5 g scharf getrocknetes Salz zu 100,0 ccm, pipettiert 10,0 ccm ab und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat oder man wägt 0,1—0,2 g ab, löst in wenig Wasser (etwa 20 ccm) und titriert. Man berechnet Prozente Chlor.

Die Alkalibromide und -jodide der chemischen Fabriken enthalten fast stets etwas Chlorid; titriert man also das Halogen mit Silbernitrat und rechnet auf Brom oder Jod, so findet man zu viel, da dieselbe Menge Chlorid mehr Silbernitrat braucht, als Bromid und Jodid (?). Enthält das betreffende Bromid oder Jodid nur Chlorid, so lassen sich nach den Methoden der indirekten Analyse aus der zur Fällung des Halogens verbrauchten Menge Silbernitrat die einzelnen Halogene berechnen (s. unten S. 137).

In saurer Lösung lassen sich Halogenwasserstoffsäuren (Jodwasserstoff nur unter gewissen Bedingungen) mit Silbernitrat und Rhodan ammon titrieren. Hierzu fügt man zur Lösung der betreffenden Säuren überschüssiges $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat und titriert dessen Ueberschuß in salpetersaurer Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodan ammon und Eisenammoniakalaun als Indikator zurück (s. S. 134). Um z. B. das Chlor in der Salmiaklösung von oben zu bestimmen, fügt man zu 10,0 ccm von ihr 40,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat (jedenfalls einen Ueberschuß), verdünnt auf etwa 200 ccm, setzt 5 ccm Eisenammoniakalaunlösung und so viel Salpetersäure hinzu, bis Entfärbung eingetreten ist, und titriert das überschüssige Silber mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodan ammon zurück. Bei Chloriden und Bromiden können der Eisenammoniakalaun und die Salpetersäure auch vor der Silbernitratlösung zugesetzt werden, nicht

bei Jodiden; bei diesen muß zunächst in verdünnter Lösung (300 ccm) unter heftigem Schütteln überschüssiges Silbernitrat hinzugefügt werden und dann erst — auf Jodsilber wirken Ferrisalze nicht ein — der Indikator etc.

Diese *Volhardsche Halogenbestimmung* ist in der obigen Ausführung nur für Mengen über 100 mg Halogen genau. Bei kleineren und kleinen Mengen werden die Fehler aber ganz erheblich, da dann die Umsetzung des Ferrirhodanids mit dem Chlorsilber



ins Gewicht fällt. Die Bestimmung beruht überhaupt nach *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*¹⁾ darauf, daß dieser Vorgang nicht zu rasch erfolgt. Da Rhodansilber viel schwerer löslich ist als Chlorsilber, ist eine vollständige Umsetzung nach obiger Gleichung zu erwarten. Nach *Rothmund* und *Burgstaller* werden aber die Bestimmungen auch kleiner Mengen genau, wenn ein großer Ueberschuß von Silbernitrat hinzugefügt und die Chlorsilberfällung mit so viel Aether, daß zwei Schichten vorhanden sind, bis zur Klärung geschüttelt wird (durch Vergrößerung der Korngröße des Chlorsilbers wird dessen Löslichkeit vermindert). Man fügt dann ohne zu filtrieren, den Indikator hinzu etc. Sehr ungünstig wirkt der Zusatz von überschüssigem Rhodanid und Zurückmessen des Ueberschusses mit Silbernitrat.

Rhodan titriert man durch Fällung mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, Zusatz von Eisenalaun und Salpetersäure und Zurückmessung des überschüssigen Silbernitrats mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodaniammon.

Man habe ein Gemenge von Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium. Wie bestimmt man Chlor, Brom und Jod? (S. oben S. 97). Wie bestimmt man bei einer Lösung beliebiger Bromide, Chloride und Jodide die Halogene?

Raucht man ein reines Nitrat wiederholt mit Salzsäure ab und vertreibt schließlich deren Ueberschuß völlig, so kann man aus der Menge des mit Silbernitrat titrierten Chlors diejenige der Salpetersäure berechnen. *Frerichs*.

Chlor im Trinkwasser titriert man in 50,0—100,0 ccm direkt mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat (Indikator 4—6 Tropfen Kaliumchromatlösung von 5%). Man bemerkt bei mehrmaliger Ausführung der Bestimmung in der trüben gelben Flüssigkeit ganz scharf das Auftreten einer rötlichen Färbung. — Bei der Titration in salpetersaurer Lösung nach *Volhard* ist das oben für die Bestimmung kleiner Mengen angegebene Verfahren einzuschlagen.

Das *D. A. V.* läßt feststellen, wieviel ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung eine bestimmte Menge Kalium-, Ammonium- und Natriumbromid verbraucht.

1) *Z. anorg. Chem.* **63**, 330. 1909.

Bromkalium.

Das H. A. V. schied sich bei 100° aus einer Lösung von 10 g bei 100° getrocknetem Salz in 200 ccm nicht wasser als 0,7 und nicht mehr als 0,4 ccm 1/2 n Silbernitrat verbrauchen sollte (Kohlendioxid als Indikator).

Unter der Annahme, daß das Bromkalium nur Chlorkalium als Verunreinigung enthält, wurde aus folgendem Material gerechnet:

0,3 g KCl verbrauchen 10,2 ccm 1/2 n Silbernitrat
0,3 g KBr " " " 11,7 " " "

Die Differenz beider Vol. Silbernitrat beträgt 1,5 ccm. Das H. A. erhielt aber Verbrauch von 25,4 ccm Silbernitrat; da 0,3 g KBr nur 25,2 ccm verbrauchen, dürfte also 25,4 - 25,2 ccm = 0,2 ccm nicht verbraucht werden. Dieser Differenz von 1,5 ccm entsprechen 0,3 g KCl, folglich einer solchen von 0,2 ccm eine proportionale Menge KCl, nämlich 0,200 : 0,3 = 0,1333 : 0,2 = 0,0044. In 0,3 g KBr wären demnach 0,0044 g KCl enthalten, d. h. 1,5 %, KCl in dem untersuchten Bromkalium.

Das Salz gab sich ferner bei 100° als Indikator Analyse erwartbare Werte.

Es sei x die in 0,3 g Salz enthaltene Menge Bromkalium, y die darin enthaltene Menge Chlorkalium, dann ist:

$$x + y = 0,3$$

Diese Substanz 0,3 g KBr wird von 10,2 ccm 1/2 n AgNO₃, daher x g KBr eine proportionale Menge mit einem 1,416 g KCl, denn das 1/2 n AgNO₃ und y g KCl eine proportionale Menge:

$$\frac{100x}{1,416} + \frac{100y}{74,5} = 10,2$$

$$\text{Hiernach ist } y = 0,0044$$

Dies stimmt, wenn 5 % Menge des untersuchten Salzes auf H. A. zu bestehen aus 1/2 n AgNO₃, bekannt.

$$x = \frac{10000}{10000 \left(\frac{1}{1,416} - \frac{1}{74,5} \right)}$$

Diese Rechnung beruht auf der Annahme, daß das Bromkalium nur Chlorkalium als Fremdkörper enthält, indem es es hängt von einem Carbonat und Natriumsulfat hängt, welche die Menge des verbrauchten Silbernitrats wie die Chlorkalium ausgeben:

0,3 g K₂CO₃ brauchen 10,2 ccm 1/2 n Silbernitrat
0,3 g Na₂S " " " 11,7 " " "

Berücksichtigt man außerdem, daß 0,2 ccm Mehrverbrauch schon 0,5 % Chlorkalium oder 2 % Bromkalium? besprechen, daß ferner die Möhrsche Halogenbestimmung eine kleine Unschärfe enthält ist, eben, und daß bei der indirekten Analyse des Kaliums nicht wie bei der direkten, dem gemachten Abschlüssen proportional, sondern um ein Vielfaches des Fehlers ist, so sieht man, daß die errechneten

1) Wie lautet das Salz?

bei Jodäure; bei dieser muß zunächst in verdünnter Lösung (paarmal) mit heiligem Schmelze überschüssiges Silberoxyd hinzugefügt werden und dann erst — auf Jodäure wirken kann nicht ein — der Indikator sein.

Diese Vorlesung nach Helogen (S. 251) kann auch bei der nötigen Anstellung mit der Menge über 100 mg Halogen genügt. Bei kleineren und kleinen Mengen werden die Fehler aber ganz erheblich die Genauigkeit der Umsetzung des Verhältnisses mit dem Chlorid.



im Geichte ist. Die Bestimmung beruht überhaupt nach V. Ruff (Mikrochim. Act. 1904) und A. Burgard (Ber. 1904) darauf, daß dieser Vorgang nicht zu rasch erfolgt. Die Rundschmelze wird schärfer als bei Chlorid, ist eine vollständige Umsetzung nach dieser Gleichung zu erwarten. Nach Kurbakoff (S. 25) und Bunsen (S. 25) werden aber die Bestimmungen mit kleiner Mengen genau, wenn ein großer Ueberschuß von Silberoxyd hinzugefügt und die Chloridbestimmung mit 20-30 g Silber. Jedoch zwei Schmelzen erforderlich sind, die zur Klärung geschüttelt wird (durch Vergrößerung der Korngroße des Chlorids) und dessen Löslichkeit verhindert. Man gibt dann oben zu kleineren, der Indikator kann sich sehr ungenügend wirkt der Zusatz von Silberoxydgenossen Silberoxyd und Zinnchlorid des Ueberschusses mit Silberoxyd.

Kurbakoff (S. 25) man durch Fällung mit überschüssiger Pu wieder zurückerlangen, Zusatz von Eisenlösung und Silberoxyd und Zinnchlorid der überschüssigen Silberoxyd mit Pu -Kombinationen.

Man habe ein Gemenge von Chlorid, Bromid und Jodid (S. oben S. 25). Wie bestimmt man bei einer Lösung vollständiger Halogenide Chlorid und Jodid die Halogenide?

Kurbakoff (S. 25) man nimmt Nitrat gelöst mit Salzsäure, ab und speziell schließlich deren Ueberschuß nötig, so kann man von der Menge der mit Silberoxyd versetzten Chlorid durch die Salzsäure durchsetzen. Friedrichs.

Chlor im Trinkwasser (S. 25) man in 20-30 cm direkt mit Gaschmelze (Indikator 4-8 Tropfen Kaliumchromatlösung von 1%) Man beachtet bei mehrmaliger Ausführung der Bestimmung in der etwas größeren Flüssigkeit ganz scharf das Auftreten einer milchigen Fällung. — Bei der Titration in salpetersaurer Lösung nach Volhard ist dies oben für die Bestimmung kleiner Mengen angegeben Verfahren einzuschlagen.

Das B. A. V. läßt hervorgehen, wieviel eine Pu -Silberlösung einer bestimmten Menge Kalium-, Ammonium- und Natriumsilberchlorid verbrauchte.

U. S. 250. Chem. 23. 190. 1900.

1. Bromkalium.

Das D. A. V. schreibt vor, daß 50,0 ccm einer Lösung von 3,0 g bei 100° getrocknetem Salz in 500,0 ccm nicht weniger als 25,1 und nicht mehr als 25,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat verbrauchen sollen (Kaliumchromat als Indikator).

Unter der Annahme, daß das Bromkalium nur Chlorkalium als Verunreinigung enthalte, würde man folgendermaßen rechnen:

0,3 g KCl verbrauchen 40,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat
 0,3 g KBr > 25,2 > > >

Die Differenz beider Vol. Silbernitrat beträgt 15,0 ccm. Das D. A. erlaubt einen Verbrauch von 25,4 ccm Silbernitrat; da 0,3 g KBr nur 25,2 ccm verbrauchen, dürfen also $25,4 - 25,2$ ccm = 0,2 ccm mehr verbraucht werden. Einer Differenz von 15,0 ccm entsprechen 0,3 g KCl, folglich einer solchen von 0,2 ccm eine proportionale Menge KCl, nämlich $(15,0 : 0,3 = 0,2 : x; x = 0,004)$. In 0,3 g KBr wären demnach 0,004 g KCl enthalten, d. h. 1,3 % KCl in dem untersuchten Bromkalium.

Man kann auch auf folgende für jede indirekte Analyse anwendbare Weise rechnen:

Es sei x die in 0,3 g Salz enthaltene Menge Bromkalium, y die darin enthaltene Menge Chlorkalium, dann ist:

$$1. x + y = 0,3.$$

Ferner verbrauchen 11,90 g KBr 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃, daher x g KBr eine proportionale Menge und ebenso 7,456 g KCl 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ und y g KCl eine proportionale Menge:

$$2. \frac{1000 x}{11,90} + \frac{1000 y}{7,456} = 25,4.$$

Hiernach ist $y = 0,004$.

Oder allgemein, wenn S die Menge des untersuchten Salzes und U die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ bedeuten:

$$y = \frac{U - S \frac{10000}{KBr}}{10000 \left(\frac{1}{KCl} - \frac{1}{KBr} \right)}$$

Diese Rechnung beruht auf der Annahme, daß das Bromkalium nur Chlorkalium als Fremdkörper enthalte, indessen ist es häufig von etwas Carbonat und Natriumsalz begleitet, welche die Menge des verbrauchten Silbernitrats wie das Chlorkalium vergrößern:

0,3 g K₂CO₃ brauchen 43,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat
 0,3 g NaBr > 29,1 > > >

Berücksichtigt man außerdem, daß 0,2 ccm Mehrverbrauch schon 1,3 % Chlorkalium oder 5 % Bromnatrium¹⁾ entsprechen, daß ferner die Mohr'sche Halogenbestimmung eine kleine Unsicherheit enthält (s. oben), und daß bei der indirekten Analyse das Resultat, nicht wie bei der direkten, dem gemachten Arbeitsfehler proportional, sondern um ein mehrfaches des Fehlers falsch ist, so sieht man, daß die errechneten

1) Wie berechnet man dies?

1,3 % Chlorkalium keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können.

Dies geht auch daraus hervor, daß das D. A. einen Verbrauch von nur 25,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung gestattet, den 0,3 g eines Gemenges von ausschließlich Bromkalium und Chlorkalium nie haben können. Dieser Minderverbrauch wird etwas Feuchtigkeit zuzuschreiben sein¹⁾. Denn die Anwesenheit von J o d k a l i u m oder K a l i u m b r o m a t, die den Verbrauch an Silbernitrat reduzieren würden, da

0,3 g KJ 18,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat und

0,3 g KBrO₃ 17,95 > > > verlangen, ist durch die vorgeschriebenen qualitativen Reaktionen (?) in solchen Mengen, daß die titrimetrische Bestimmung davon beeinflußt wird, ausgeschlossen. 0,3 g Bromkalium, das 1 % Kaliumbromat enthält, verbraucht z. B. immer noch 25,15 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat. 1 % Kaliumbromat würde aber eine sehr starke qualitative Reaktion geben.

Es wird durch den Verbrauch von 25,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat für 0,3 g Bromkalium lediglich bewiesen, daß ein ziemlich reines Bromkalium vorliegt.

2. Bromnatrium.

50,0 ccm einer Lösung von 3,0 g bei 100° getrocknetem Salz in 500,0 ccm sollen nicht weniger als 29,0 und nicht mehr als 29,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung verbrauchen.

Unter der Annahme, daß nur Chlornatrium dem Salz beigemischt ist, würde man hiernach wie oben einen Maximalgehalt von 0,8% hiervon berechnen.

0,3 g NaBr verbrauchen 29,15 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat

0,3 g NaCl > 51,3 > > >

0,3 g Na₂CO₃ > 56,6 > > >

0,3 g KBr > 25,2 > > >

Was haben Kalisalze für eine Wirkung auf das Resultat? Ein Gemenge von 8,75 g Bromkalium und 1,55 g Chlornatrium verbraucht so viel Silbernitrat als Bromnatrium, Vulpinus²⁾. Wie berechnet man dies?

3. Bromammonium.

50,0 ccm einer Lösung von 3,0 g bei 100° getrocknetem Salz in 500,0 ccm sollen nicht weniger als 30,6 und nicht mehr als 30,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat verbrauchen. Wenn das Salz völlig flüchtig ist, wird die Verunreinigung wohl nur aus Chlorammonium bestehen.

0,3 g NH₄Br verbrauchen 30,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat

0,3 g NH₄Cl > 56,1 > > >

Der Mehrverbrauch von 0,3 ccm entspricht 1,6% NH₄Cl.

Vom Essig verlangt das D. A. V., daß 20,0 ccm mit 1,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat versetzt ein Filtrat liefern sollen, das durch mehr Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Wie viel Chlor darf hiernach anwesend sein und darf es als Salzsäure oder muß es als Chlorid vorhanden sein?

1) Nach Dästerbehn (Apoth. Ztg. 1911, 202) kann ein Minderverbrauch von Silbernitrat von der Anwesenheit von Salzen wie Kaliumnitrat herrühren.

2) Arch. Pharm. 1887, 404.

In der Darstellung des Fe-Cl- u. Jodchlorids bildet man nach Clark's 0,5 g mit 100 ccm 1/2 n-Silberlösung, 1 ccm Salpetersäure von 27% und 20 ccm Alkohol in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad 1/2 Stunde kochen. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit ab.

Jodchloridgewinnung: Man versetzt 100 ccm 1/2 n-Silberlösung mit 1 ccm Salpetersäure von 27% und 20 ccm Alkohol in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad 1/2 Stunde kochen. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit ab. Die Flüssigkeit verdunstet man vollständig auf dem Wasserbad ab.

II. Chlor in Chloraten und Perchloraten, bzw. Brom in Bromaten.

Das Halogen in Halogenacetatsäuren läßt sich mit Silbernitrat nachweisen, wenn sich diese nicht zu Halogenwasserstoffsäuren reduzieren lassen. Für die Chlorate und Bromate mit 2 e. h. 1/2 n in der salpetrigen Säure ein geeignetes Reduktionsmittel gefunden:



Man löst etwa 1 g über Schwefelsäure getrocknetes, reines chloridfrei (s. Kaliumchlorat) in 1000 ccm, 250 ccm dieser Lösung verdünnt man auf etwa 100 ccm mit Salpetersäure von 27-30% und 20 ccm einer 20%igen Lösung von chloridfreiem Natriumsulfid hinzu und läßt bei Zimmertemperatur 1/2 Stunde stehen. Dann fügt man 300 ccm 1/2 n-Silbernitratlösung¹⁾ und 2 ccm Eisensulfatlösung hinzu und filtriert von 1/2 n-Rhodanionen zurück. Die geringe Menge salpetriger Säure wirkt die Titration nicht. Wie 1/2 ccm 1/2 n entspricht 1 Liter 1/2 n-Silbernitrat. Man rechnet auf Prozent ClO₂.

Bei der Chloratchloridbestimmung so titriert man zunächst das Chloridchlor nach N. u. r., ebenso bestimmt man vorher einen etwaigen Chloridgehalt des Natriumsulfids.

Bei Bromaten verfährt man ebenso, sie werden in den obigen Mengen schon in 5 Minuten reduziert.

Hypochlorite reduzieren sich ebenso sehr im sauren Milieu u. gehen in sauren Chloride über.

1) Die Ueberchloroxyde sind, wie oben S. 119. erwähnt, durch Titanessulfat in Salzsäure reduziert; diese wird dann nach der Oxidation des überschüssigen Titanessulfats mit Permanganat nach Vulkhard titriert²⁾. — Nach K. Sjöström³⁾ wird Ueberchloroxyd auch durch Ferrösulfat und Ferröhydroxyd reduziert: 0,4 g

1) Chem. Zentr. 1910, II, 1699.

2) Arch. Pharm. 243, 352, 1907.

3) Bei mehr Kaliumchlorat als oben angegeben eine größere Menge.

4) V. Rothmund, Z. anorg. Chem. 82, 108, 1903. Auch Titanessulfat wird durch Permanganat in Salzsäure oxidiert, die überschüssige Permanganat nach Vulkhard titriert. — Nach K. Sjöström³⁾ wird Ueberchloroxyd auch durch Ferrösulfat und Ferröhydroxyd reduziert: 0,4 g

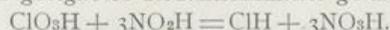
5) Z. anorg. Chem. 82, 107, 1903.

Zur Bestimmung des Jods in Jodoform erhitzt man nach Clark¹⁾ etwa 0,4 g mit 50,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, 3 ccm Salpetersäure von 25% und 50 ccm Alkohol in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden. Nach dem Erkalten titriert man mit Rhodanammon zurück.

Jodoformgaze wird zur Bestimmung des Jodoforms in einem Soxlethextraktionsapparat, dessen Siedekolben 50,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung und 3 ccm Salpetersäure von 25% enthält, durch den Rückflußkühler mit soviel Alkohol übergossen, daß dieser durch den Heber abfließt, worauf man 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Extraktion ist dann vollkommen und man titriert wie oben.

II. Chlor in Chloraten und Perchloraten, bzw. Brom in Bromaten.

Das Halogen in Halogensauerstoffsäuren läßt sich mit Silbernitrat titrieren, wenn sich diese leicht zu Halogenwasserstoffsäuren reduzieren lassen. Für die Chlorsäure und Bromsäure hat Scholtz²⁾ in der salpetrigen Säure ein geeignetes Reduktionsmittel gefunden:



Man löst etwa 1 g über Schwefelsäure getrocknetes, reines, chloridfreies Kaliumchlorat zu 100,0 ccm. 25,0 ccm dieser Lösung verdünnt man auf etwa 100, fügt 10 ccm Salpetersäure von 25–30% und 10 ccm einer 10%igen Lösung von chloridfreiem Natriumnitrit hinzu und läßt bei Zimmertemperatur $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Dann fügt man 30,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung³⁾ und 5 ccm Eisenalaunlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammon zurück. Die geringe Menge salpetriger Säure stört die Titration nicht. Wie viel g ClO_3 entspricht 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat? Man rechnet auf Procente ClO_3 .

Ist das Chlorat chloridhaltig, so titriert man zunächst das Chloridchlor nach Mohr; ebenso bestimmt man vorher einen etwaigen Chloridgehalt des Natriumnitrits.

Bei Bromaten verfährt man ebenso, sie werden in den obigen Mengen schon in 5 Minuten reduziert.

Hypochlorite reduziert man ebenso oder mit schwefliger Säure in ganz geringem Ueberschuß.

Die Ueberchlorsäure wird, wie oben S. 130 erwähnt, durch Titanosulfat zu Salzsäure reduziert; diese wird dann nach der Oxydation des überschüssigen Titanosulfates mit Permanganat nach Volhard titriert⁴⁾. — Nach B. Sjollem⁵⁾ wird Ueberchlorsäure auch durch Ferrosulfat und Ferrohydroxyd reduziert: 0,4 g

1) Chem. Zentr. 1910, II, 1633.

2) Arch. Pharm. 243, 353. 1905.

3) Bei mehr Kaliumchlorat als oben angegeben eine größere Menge.

4) V. Rothmund, Z. anorg. Chem. 62, 108. 1909. Außer Titanosulfat sind hierzu noch imstande die hydroschweflige Säure und die niederen Oxydationsstufen des Vanadins und Molybdäns.

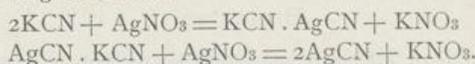
5) Z. anorg. Chem. 42, 127. 1904.

ClO_4K , 100 ccm Wasser, 40 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,33 3 Stunden lang gekocht; dann wird mit Salpetersäure angesäuert und nach Volhard titriert.

Perchlorate werden auch einfach durch Erhitzen (unter Zusatz von Natriumnitrit) in Chloride verwandelt (im Platintiegel).

III. Blausäure.

Fügt man zu einer Alkalicyanidlösung (wie reagiert diese?) Silbernitrat, so entsteht eine Fällung, die beim Umrühren zunächst wieder verschwindet; ist die gesamte Blausäure in $\text{CNK} \cdot \text{CNAg}$ verwandelt, so bleibt die Trübung bestehen:



Man setzt zur leichteren Sichtbarmachung der ersten bleibenden Trübung etwas Chlornatrium oder besser Jodkalium nach Denigès hinzu.

1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat zeigt hierbei $\frac{2}{10}$ Mole CNH (Mol.gew. = 27,02) an. Diese Methode (von Liebig) hat den Vorteil, daß Chloride nicht mittitriert werden, aber für die Genauigkeit der Bestimmung den Nachteil, daß 1 Mol. Silbernitrat 2 Mol. Blausäure entspricht.

Man wägt in einem Filtertrockenglas etwa 2 g trockenes Cyankalium ab, löst zu 100,0 ccm, und titriert in 10,0 ccm dieser Lösung nach Verdünnung auf etwa 50 ccm und Zusatz von etwa 0,2 g Jodkalium mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung das Cyan. Man rechnet Prozente Cyan im Cyankalium.

Man kann auch das Cyan wie Chlor nach Mohr mit Kaliumchromat als Indikator titrieren; 1,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat = ? CN.

Um Blausäure mit Silbernitrat und Rhodan ammon zu bestimmen, muß man die Lösung des betreffenden Cyanids mit überschüssigem Silbernitrat versetzen, schwach mit Salpetersäure ansäuern und auf ein bestimmtes Vol. bringen. Alsdann filtriert man und titriert in einem abgemessenen Vol. das überschüssige Silbernitrat mit Rhodan ammon etc. zurück. Man muß so verfahren, da Cyansilber auf Ferrhodanid einwirkt.

Wie bestimmt man Chlor neben Cyan? Entweder Cyan allein nach Liebig-Denigès und beide zusammen nach Mohr, bezw. nach Volhard, oder man führt das Cyan in Ferrocyanwasserstoffsäure über durch Kochen mit Ferrosulfat und reiner Kalilauge, säuert mit Schwefelsäure an und fällt mit Kupfersulfat die Ferrocyanwasserstoffsäure, worauf im Filtrat das Chlor zu bestimmen ist. — Man kann natürlich auch das Cyan durch Schmelzen mit Soda und Natriumnitrat im Porzellantiegel zerstören. — In sehr stark salpetersaurer Lösung wird mit Silbernitrat nur Chlorsilber gefällt, nicht Cyansilber.

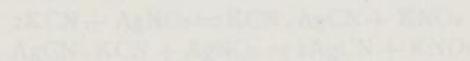
Wie trennt man Chlor von Rhodan? Man titriert beide zusammen nach Volhard und fällt in einer neuen Portion das Rhodan mit Kupfersulfat unter Zusatz von schwefliger Säure in der Wärme; im Filtrat befindet sich das Chlor. — Das Rhodan allein bestimmt man durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Brom oder Wasserstoffsperoxyd und Fällung der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbaryum. —

CHCl₃ 100 ccm Wasser, 40 g FeCl₃ · 6H₂O, 25 ccm Natronlauge von 20% Konz. 1, 1 1/2 Stunden lang geschüttelt; dann wird mit Kaliumcyanid zugewogen und nach Volhard titriert.

Perchlorate werden auch einfach durch Erhitzen (unter Zusatz von Natriumcarbonat) in Chloride verwandelt (s. Fluorologie).

III. Blausäure.

Esst man zu einer Alkali- oder Ammoniumlösung (wie man es will) Silbernitrat, so entsteht eine Fällung, die beim Umrühren zunächst wieder verschwindet; ist die gesamte Blausäure in KCN, CNAg verwandelt, so heißt die Fällung beständig:



Man setzt zur leichteren Nachbarscheidung die etwas überschüssige Fällung etwas Chlorammonium oder wenig Jodkalium nach De Vries hinzu. 1 Liter 1% Silberlösung setzt höchstens 1/2 Mol KCN (Molgew. = 27,02) an. Diese Methode wäre 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

Man wägt in einem Filtertrichter etwa 2 g trockenes 1/2 n-Kalium in ab, hat es 100 ccm sein, und löst es in 100 ccm dieser Lösung nach Verdünnung auf etwa 20 ccm mit Zusatz von etwa 0,2 g Jodkalium mit 1/2 n-Silbernitratlösung des Cyan. Man vertheilt Dodekylcyan im Cyankalium.

Man löst auch das Cyan im Chlor nach Mohr mit Kaliumchromat als Indikator (s. oben) 1, 2 ccm 1/2 n-Silbernitrat = 1 CN.

Um Blausäure mit Silbernitrat und Kaliumcyanid zu bestimmen, misst man die Lösung des betreffenden Cyaure mit einem schwachen alkalischen Versetzen, schwach mit kaliumchromat anzuweilen und mit ein bestimmtes Volumen Kaliumchromat anzuweilen, dann mit einem bestimmten Vol. des überschüssigen Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indikator. Man misst so bestimmt, die Cyankalium mit Potassiumdichromat.

Wie bestimmt man Cyanid mit Kaliumcyanid? Blausäure Cyanid wird 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

Wie misst man Cyanid mit Kaliumcyanid? Man misst beide anzuweilen mit Potassiumdichromat mit Hilfe in einer sauren Lösung des Kaliumdichromat, dann Kaliumdichromat anzuweilen in der Wärme in einer sauren Lösung mit Kaliumdichromat. — Das Kaliumdichromat anzuweilen mit Kaliumdichromat in saurer Lösung mit Kaliumdichromat anzuweilen mit Hilfe in einer sauren Lösung des Kaliumdichromat.

Man kann das Rhodan auch wie das Cyan durch Schmelzen mit Soda und Natriumnitrat zerstören und dann sowohl das Chlor als die Schwefelsäure bestimmen.

Wie trennt man Chlor, Cyan und Rhodan? Cyan nach Liebig-Denigès. Rhodan nach Oxydation des Schwefels in alkalischer Lösung. Chlor und Schwefelsäure durch Schmelzen mit Soda und Natriumnitrat.

Das D. A. V. läßt den Blausäuregehalt des Bittermandelwassers nach der Liebigschen Methode mit der Modifikation von Denigès¹⁾ bestimmen. Blausäure findet sich im Bittermandelwasser teils als Benzaldehydcyanhydrin, teils frei, teils als Ammoniumcyanid. Welche Stoffe befinden sich außerdem im Bittermandelwasser?

Man verdünnt 25,0 ccm mit etwa 100 ccm Wasser, fügt 1,0 ccm Ammoniaklösung von 10% und 0,2 g Jodkalium hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat bis zu bleibender Trübung. (Welche Wirkung übt das Ammoniak aus?) Man soll nicht unter 4,5 und nicht über 4,8 ccm brauchen. Wie viel g Blausäure entspricht unter diesen Umständen 1,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat? Das spez. Gew. des Wassers beträgt 0,970 bis 0,980. Wie viel g CNH enthält 1 kg Wasser, wenn 4,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat verbraucht wurden?

Wie viel freie Blausäure gestattet das D. A. im Wasser, wenn es sagt, daß 10,0 ccm mit 0,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat versetzt, ein Filtrat liefern sollen, welches durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird.

Will man nach Mohr²⁾ titrieren, so verdünnt man 25,0 ccm Bittermandelwasser mit 50 ccm Wasser, fügt breiförmiges Magnesiumhydroxyd (warum nicht Kalilauge?) bis zur Undurchsichtigkeit hinzu und sodann nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat bis zur ganz schwachroten Färbung. Wie viel g CNH entspricht in diesem Fall 1,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat? Hier wird etwa vorhandenes Chlor mittitriert.

Eine Bestimmung der Blausäure neben und im Benzaldehydcyanhydrin gründet L. Rosenthaler³⁾ auf die Quecksilberbestimmung nach Andrews (s. o. S. 43); die freigemachte Salzsäure titriert er mit Jodeosin unter Zusatz von Aether.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Blausäure macht man das B.-Wasser ammoniakalisch, fügt Silbernitrat und sogleich (?) verdünnte Salpetersäure in geringem Ueberschuß hinzu, filtriert auf gewogenem und bei 100° getrocknetem Filter⁴⁾ etc.

IV. Silberbestimmung.

1. Nach Mohr.

Die Lösung des Silbersalzes muß neutral sein. Man fügt einen gemessenen Ueberschuß von $\frac{1}{10}$ n-Chlornatrium hinzu und titriert mit

1) Compt. rend. **117**, 1078. 1894; J. B. **1894**, 2700.

2) Eine Beschreibung und Beurteilung der großen Zahl ausgedachter Blausäurebestimmungen im Bittermandelwasser gibt H. Runne auf Grund einer experimentellen Untersuchung in der Apoth. Ztg. **1909**, Nr. 32 ff. Er findet das Verfahren von Liebig in der Modifikation von Denigès als das beste.

3) Arch. Pharm. **248**, 529. 1910.

4) S. Runne, l. c.

$\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat zurück (Kaliumchromat). Man bestimmt das Silber im Silbersulfat (etwa 0,2 g Sulfat und 25,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chlornatrium).

Das D. A. V. läßt auf diese Weise den Silbergehalt im salpeterhaltigen Silbernitrat ermitteln: 1 g in 10 ccm Wasser gelöst, 20,0 (bequemer 25,0) ccm $\frac{1}{10}$ n-Chlornatrium hinzugefügt und dessen Ueberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat titriert; hierzu sollen 0,5—1 ccm nötig sein. Zu berechnen wie viel g AgNO_3 bei einem Verbrauche von 0,8 ccm vorhanden sind.

2. Nach Volhard, eigentlich nach Charpentier¹⁾.

Man stellt von dem betreffenden Silber oder der Legierung oder der Silberverbindung eine salpetersaure Lösung her (Stickstoffsauerstoffverbindungen vertrieben, keine Salzsäuredämpfe in der Nachbarschaft!) und verfährt genau wie bei der Einstellung S. 134. Von Silber verwendet man etwa 0,2—0,4 g, von Legierungen je nach ihrem Gehalte mehr. Farblose Metallsalze stören die Bestimmungen nicht, auch gefärbte nur dann, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind (z. B. bei Kupfer 60% der Legierung), Quecksilbersalze dürfen nicht vorhanden sein.

Man bestimmt den Silbergehalt eines 50 Pfennigstücks. Das sorgfältig gereinigte und getrocknete Stück wird gewogen. Dann löst man es in chlorfreier Salpetersäure, vertreibt die Stickstoffoxyde und bringt auf 250,0 ccm. 25,0 ccm dieser Lösung verdünnt man auf etwa 200 ccm, fügt 5 ccm Eisenammoniakalaunlösung und Salpetersäure hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodan ammon.

Wie viel % Kupfer enthalten die deutschen Silbermünzen?

Das D. A. V. läßt den Silbergehalt des Albumosesilbers (Protargol) nach Volhard bestimmen. Man verascht ungefähr 1 g des bei 80° getrockneten Präparates in einem Porzellantiegel bei möglichst kleiner Flamme (zuerst bei aufgelegtem Deckel) und erwärmt den Rückstand mit etwa 5 ccm Salpetersäure von 25 % solange auf dem Wasserbad, als sich nitrose Gase entwickeln. Die Lösung spült man sodann quantitativ in ein Becherglas, verdünnt auf 150—200 ccm, fügt 5 ccm²⁾ conc. Eisenammoniakalaunlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodan ammonlösung. Verlangt sind 8 % Silber³⁾.

3. Nach Gay-Lussac.

Hier wird ohne Indikator gearbeitet; man fügt Chlornatriumlösung bekannten Gehaltes (zuerst etwa $\frac{1}{20}$ -n, dann $\frac{1}{200}$ -n) zu der salpetersauren

1) Nach L. L. de Koninck hat M. Charpentier, Analytiker an der Münze von Paris, schon im Jahre 1870 Silber mit Rhodanid titriert (Bull. Soc. d. Ingen. civ. de France 1870, 325). Die Arbeiten von Volhard stammen aus den Jahren 1874 und 1878 (J. pr. Chem. [2], 9, 217. 1874; Ann. Chem. 190, 1. 1878).

2) Das A. läßt nur einige Tropfen dieser Lösung hinzufügen, was viel zu wenig ist (s. o. S. 134).

3) Herr J. Ensgreiber, Assistent am chemischen Laborat. in Tübingen, verbrauchte für 1,0228 g 7,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodan ammonlösung = 7,8% Ag.

Silberlösung unter kräftigem Schütteln, so lange als eine Trübung entsteht. Einzelheiten siehe Trennung II, Quasi. Anal.

V. Quecksilberbestimmung.

In einigen Mischungen tritt das Quecksilber in einem Hochstark salpetersaurer Lösung mit $\frac{1}{2}$ n-Rhodanzinn und Eisenium als Indikator von Silber nieder. Kopp¹⁾ Hierbei kommt es besonders darauf an, daß Chlorid und die anderen Halogenide nicht in der geringsten Menge vorhanden sind, da Quecksilberchlorid sich mit Rhodanzinn nicht vereinigt. Auch das zur Titration verwendete Rhodanzinn muß völlig frei von Chlorid sein (es ist 1-2 g in 20 ccm Wasser, 10 ccm Kupferlösung und schwächere Säure im Überschuss zusetzen, ruhigen einige Zeit, filtrieren das Kupferchlorid ab und fügen eine Filtrat nach Zusatz von reichlich Salpetersäure Silbernitrat, enthält das Rhodanzinn Chlorid, so bräunt man zu wenig Rhodanzinnlösung, da sich im Laufe der Titration Quecksilberchlorid bildet, welches nicht mit dem Rhodanzinn reagiert. Man kann auf diese Weise²⁾ das Quecksilber im Nitrat, Salpater, bestimmen, nicht in einem der Quecksilberhalogenide. Mercursalze müssen vorher oxydirt werden.

Man löst genau etwa 50 g reines, über Schwefelsäure getrocknetes, verdünntes Mercurnitrat mit Hilfe von 20 ccm Salpetersäure von 25% in Wasser und verdünnt in einem Maßkolben auf 1000 ccm. Zu 150 ccm dieser Lösung fügt man etwa 20 ccm Wasser, 2 ccm Eisenzinnlösung, reichlich Salpetersäure bis zur Erglühung und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Rhodanzinn bis hell schirraunliche Färbung; man wird etwa 18 ccm brauchen. — Wenn sehr viel Salpetersäure vorhanden ist, erscheint das kristallinische Mercurrhodanzinn nicht scharf; dies bemerkt man aber die Titration nicht. 1000 ccm $\frac{1}{2}$ n-Rhodanzinn zeigen $\frac{1}{2}$ g-Atom Hg (ca 100 g) an. Zur gewichtsanalytischen Kontrolle versetzt man 250 ccm der Lösung mit etwa 5 g Natriumacetat³⁾, verdünnt auf etwa 100 ccm, fügt mit Schwefelwasserstoff und scheidet das Schwefelquecksilber auf geringem Filter.

Von Hg₂(NO₃)₂ (ca 100 g) löst man etwa 10 g mit HCl in 20 ccm Salpetersäure von 25%, in Wasser zu 1000 ccm und macht die Lösung in 150 ccm dieser Lösung; in einem 200 ccm $\frac{1}{2}$ n-Rhodanzinn anzuwenden ist. Eine geschwächte Lösung reicht aus um 100 ccm 100 der Lösung wie oben.

Wenn man das Quecksilber in der Quecksilberoxyd bestimmen will, muß man sich vorher überzeugen, daß es völlig rein ist. Man löst dann 1,0 bis 1,5 g in 10 ccm Salpetersäure von 25%, verdünnt mit 100 ccm Wasser etc.

Das D. A. V. läßt auf diese Weise das Quecksilber in der

1) Ber. D. Chem. Ges. 33, 2017, 1904.

2) Wie früher auch diese Titration keine Mercursalze sind, sollte man nicht ausschließen, falls in der Regel etwa 10 ccm Quecksilber und 2000 ccm 1 prozentige Hg. W.

$\frac{1}{2}$ g Silbernitrat zurück (Kaliumchromat). Man bestimmt das Silber im Silberaufsatz (etwa 0,2 g Silber mit 25,0 ccm $\frac{1}{2}$ n Chloratrium).

Das D. A. V. läßt auf diese Weise den Silbergehalt im salpetersäurehaltigen Silberaufsatz ermitteln: 1 g in 40 ccm Wasser gelöst, 250 (bequemer 25,0 ccm $\frac{1}{2}$ n Chloratrium hinzugegeben und dessen Ueberschuß mit $\frac{1}{2}$ n Silbernitrat titirt; hierzu selbes 0,25-0,25 cm 0,1 n sein. Zu Berechnen wie viel g AgNO_3 bei einem Verbrauch von 0,8 ccm vorhanden sind.

2. Nach Volhard, eigentlich nach Charpentier¹⁾

Man stellt von dem betreffenden Silber oder der Legierung oder der Silberverbindung eine salpetersaure Lösung her (Stückstoffbesetzungsverbindungen verstreichen, keine Salzsäureämpfe in der Nachbarschaft) und verfährt genau wie bei der Ermittelung S. 134. Von Silber verwendet man etwa 0,2–0,4 g, von Legierungen je nach ihrem Gehalte mehr. Farblose Metallsalze stören die Bestimmungen nicht, auch gefärbte nur dann, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind (z. B. bei Kupfer 0,2% der Legierung). Quecksilbersalze dürfen nicht vorhanden sein.

Man bestimmt den Silbergehalt eines 50 ccm Flüssigkeits. Das sorgfältig gereinigte und getrocknete Siegel wird gewogen. Dann löst man es in chlorfreier Salpetersäure, verreibt die Stickstoffoxyde und bringt auf 150,0 ccm. 25,0 ccm dieser Lösung verdunstet man auf etwa 20,0 ccm, fügt 2 ccm Eisenammoniumsulfatlösung und Salpetersäure hinzu und titirt mit $\frac{1}{2}$ n Rhodanaminon.

Wie viel % Kupfer enthalten die deutschen Silbermünzen?

Das D. A. V. läßt den Silbergehalt des Albumensaltthers (Schwefel) nach Volhard bestimmen. Man versetzt ungefähr 1 g des bei 30° getrockneten Präparates in einem Porzellanschälchen bei möglichst kleiner Flamme (nimmt bei aufgehobenem Deckel) und erwärmt den Rückstand mit etwa 2 ccm Silberlösung (2 g 25% Lösung auf dem Wasserbad, als sich nitroses Gas entwickelt). Die Lösung spült man in einen Reagenzglas in ein Reagenzglas, verdünnt auf 150–200 ccm, fügt 2 ccm 5% conc. Eisenammoniumsulfatlösung hinzu und titirt mit $\frac{1}{2}$ n Rhodanaminonlösung. Verluste sind 3% Silber²⁾.

3. Nach Gay-Lussac

Hier wird ohne Indikator gearbeitet; man fügt Chlorformlösung bekannten Gehaltes (zuerst etwa $\frac{1}{2}$ n, dann $\frac{1}{2}$ n) zu der salpetersauren

¹⁾ Nach L. L. de Roussac bei M. Charpentier, *Analyses de la Monnaie de Paris*, 1840, in 1840 (10% Silber im Rhodanminon) (Bull. Soc. 4. Sages, etc. de Paris 1838, 373). Die Arbeiten von Volhard stimmen mit den Daten 1862 und 1870 (J. pr. Chem. [2], 8, 217–207; Ann. Chem. 180, 2, 1870).

²⁾ Das D. A. V. läßt nur einige Tropfen dieser Lösung hinzugeben, wie viel zu wenig ist es, S. 134.

³⁾ Nach K. F. Wegscheider, *Abhandl. in chemischen Labors. in Tübingen*, veröffentlicht 1871, 24 (10% $\frac{1}{2}$ n Rhodanaminonlösung im 25% Ag).

Silberlösung unter kräftigem Schütteln so lange als eine Trübung entsteht. Einzelheiten siehe Treadwell, Quant. Anal.

V. Quecksilberbestimmung.

In einigen Mercurisalzen läßt sich das Quecksilber in ziemlich stark salpetersaurer Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammon und Eisenalaun als Indikator wie Silber titrieren, Rupp¹⁾. Hierbei kommt es besonders darauf an, daß Chlor und die anderen Halogene nicht in der geringsten Menge vorhanden sind, da Quecksilberchlorid sich mit Rhodanid nicht umsetzt (?). Auch das zur Titration verwendete Rhodanammon muß völlig frei sein von Chlorid (man löst 2—3 g in 50 ccm Wasser, fügt Kupfersulfat und schweflige Säure im Ueberschuß hinzu, erhitzt einige Zeit, filtriert das Kupferrhodanür ab und fügt zum Filtrat nach Zusatz von reichlich Salpetersäure Silbernitrat); enthält das Rhodanammon Chlorid, so braucht man zu wenig Rhodanammonlösung, da sich im Laufe der Titration Quecksilberchlorid bildet, welches nicht mit dem Rhodan reagiert. — Man kann auf diese Weise²⁾ das Quecksilber im Nitrat, Sulfat bestimmen, nicht in einem der Quecksilberhalogenide. Mercurosalze müssen vorher oxydiert werden.

Man löst genau etwa 3,0 g reines, über Schwefelsäure getrocknetes, oxydulfreies Mercurinitrat mit Hilfe von 50 ccm Salpetersäure von 25% in Wasser und verdünnt in einem Meßkolben auf 250,0 ccm. Zu 25,0 ccm dieser Lösung fügt man etwa 50 ccm Wasser, 5 ccm Eisenalaunlösung, sodann Salpetersäure bis zur Entfärbung und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammon auf hell lichtbräunliche Färbung; man wird etwa 18 ccm brauchen. — Wenn sehr viel Salpetersäure vorhanden ist, erscheint das kristallinische Mercurirhodanid nicht sogleich; dies beeinträchtigt aber die Titration nicht. 1000 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammon zeigen $\frac{1}{20}$ g-Atom Hg (= 10,0 g) an. Zur gewichtsanalytischen Kontrolle versetzt man 25,0 ccm der Lösung mit etwa 5 g Natriumacetat (?), verdünnt auf etwa 150 ccm, fällt mit Schwefelwasserstoff und sammelt das Schwefelquecksilber auf gewogenem Filter.

Vom Mercurisulfat (scharf getrocknet) löst man etwa 2,0 g mit Hilfe von 25 ccm Salpetersäure von 25% in Wasser zu 100,0 ccm und macht die Bestimmung in 25,0 ccm dieser Lösung; es werden etwa 30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammon erforderlich sein. Eine gewichtsanalytische Kontrolle macht man mit 10,0 ccm von der Lösung wie oben.

Wenn man den Quecksilbergehalt des Quecksilberoxyds bestimmen will, muß man sich vorher überzeugen, daß es völlig flüchtig ist. Man löst dann 0,2 bis 0,4 g in 10 ccm Salpetersäure von 25%, verdünnt mit etwa 50 ccm Wasser etc.

Das D. A. V. läßt auf diese Weise das Quecksilber in der

1) Ber. D. Chem. Ges. **35**, 2015. 1902.

2) Wir fanden nach diesem Verfahren beim Mercurinitrat und -sulfat aus nicht ersichtlichen Gründen in der Regel etwas zu wenig Quecksilber und zwar etwa 1 pro centum Hg. W.

Quecksilbersalbe, in der Quecksilberoxydsalbe und im Quecksilberpflaster bestimmen.

Man erhitzt etwa 2 g Quecksilbersalbe in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Trichter (nicht mit Rückflußkühler, wie das D. A. angibt) mit 20 ccm reiner¹⁾ konz. Salpetersäure von 68% solange auf dem Wasserbade, bis das gesamte Quecksilber verschwunden ist (es ist praktisch länger zu erhitzen, damit möglichst viel Quecksilber als Mercurisalz vorhanden ist). Man fügt dann 25 ccm Wasser hinzu und erhitzt solange, bis sich die Schichten getrennt haben. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in einen Meßkolben von 100,0 ccm durch etwas Watte, zerkleinert die Fettscheibe und spült sie wiederholt mit Wasser ab und vereinigt die gesamten Waschwässer in dem Meßkolben. Hierauf fügt man solange Kaliumpermanganatlösung (von 5%) hinzu, bis die Lösung dauernd rot geworden ist oder etwas Mangandioxyd sich abgeschieden hat (Mercurisalz und salpetrige Säure müssen völlig oxydiert sein) und reduziert das überschüssige Permanganat, bezw. Mangandioxyd, mit Ferrosulfatlösung (von 10%). Hierauf füllt man zur Marke auf, mißt 25,0 ccm ab, fügt wie oben 5 ccm Ferrialaunlösung und Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanmmon, wovon etwa 15 ccm verbraucht werden sollen. 30% Quecksilber sind vorgeschrieben. — Will man gewichtsanalytisch verfahren, so erwärmt man etwa 2 g Salbe mit 25 ccm Salzsäure von 25% unter Zusatz von 0,5 g Kaliumchlorat und 5 g Chlornatrium (?) in einem Kölbchen bis zur Lösung des gesamten Quecksilbers, spült die Lösung quantitativ in eine Porzellanschale, erwärmt auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Chlors, spült in einen Meßkolben von 100,0 ccm, füllt auf und fällt in 25,0 ccm der Lösung das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff.

Das D. A. IV. ließ das Quecksilber in der Quecksilbersalbe durch Weglösen des Fettes mit Aether und Wägung des Quecksilbers bestimmen.

Bei der Quecksilberoxydsalbe geht man von 5 g aus und verfährt genau wie oben; schließlich titriert man in 50,0 ccm der Lösung das Quecksilber. Es müssen 10% Quecksilberoxyd gefunden werden. — Gewichtsanalytisch behandelt man mit Salzsäure von etwa 25% unter Zusatz von Chlornatrium, verdünnt die Lösung auf 100,0 ccm und fällt in 25,0 ccm davon das Quecksilber als Schwefelquecksilber.

Vom Quecksilberpflaster werden 3 g mit 20 ccm reiner, konz. Salpetersäure erhitzt etc. wie oben; in 25 ccm der Lösung wird dann das Quecksilber titriert. Die Gegenwart des Bleis stört nicht. Das Pflaster enthält 20% Quecksilber. — Zur gewichtsanalytischen Kontrolle erhitzt man 3 g Pflaster mit 20 ccm Salzsäure (von 25%) und 0,5 g Kaliumchlorat wie oben bei der Salbe und verdünnt die Lösung ohne sie in einer Porzellanschale zu erwärmen auf 100,0 ccm (um etwa ausgeschiedenes Bleichlorid kümmert man sich nicht). 25,0 ccm der Lösung verdünnt man in einem Becherglas mit etwa 100 ccm Wasser, fügt eine Lösung von ungefähr 3,0 g fester phosphoriger Säure hinzu und läßt bei 40–50° 5–6 Stunden lang stehen. Man wäscht das ausgeschiedene Quecksilberchlorür, dem meist etwas Quecksilber beigemischt ist, mit stark verdünnter Salzsäure, erwärmt es mit dem Filter in einem Becherglas mäßig mit 25 ccm Salzsäure (von 25%) unter Zusatz von 0,5 g Kaliumchlorat und 5 g Chlornatrium, vertreibt nach Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade das überschüssige Chlor, filtriert und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff etc.

1) Das D. A. V. läßt rohe Säure nehmen, aber diese kann chlorhaltig sein.

Quecksilbererzölze, in der Quecksilberoxydsäure und bei Quecksilberpflaster bestimmen.

Man wäge etwa 2 g Quecksilbererzölze von irgendwelcher Art aufgewogenes Zinnblech mit Quecksilbererzölze, wie die D. A. vorgibt mit ungefähr einem 1/2 Liter Salpetersäure von 40° B. abgibt auf dem Wasserbade, bis das gesamte Quecksilber verdunstet ist (es ist jedoch länger zu arbeiten, wenn alle Oerze als Quecksilber als Hauptbestandtheil vorhanden ist). Man rührt beständig mit Wasser um und schüttelt ab, bis sich die Kälblen gerann haben. Dann das Erzeugniß mit der Lösung in einem Kolbchen von 100 ccm durch einen Watte-Stopfen in die Leinwand und spült die Leinwand mit Wasser ab und schüttelt die gesamte Weichmasse in dem Kolbchen. Hierfür ist eine geringe Kaliumpermanganatlösung (von 10° B.) hinzuzusetzen, bis die Lösung dunkel violett gefärbt ist oder etwas Kupferlösung hinzugesetzt hat (Manganoxids und salpetersäure Salze bilden sich nicht, es bildet sich die überflüssige Permanganat, wird Manganzinn, mit Permanganlösung (von 10° B.) mischt man mit Wasser ab, mit etwa 100 ccm ab, das wie oben 1 von Permanganlösung und Permanganat für die Bestimmung eines und dieses für die Bestimmung, welche etwa 10 ccm verbraucht werden sollen. 10% Quecksilber und verdunstet. — Will man 2 g mit Wasserstoffgas erhalten, so wägt man etwa 2 g Silber mit 10 ccm Silberoxyd von 10° B. ab, dann mit 2 g Kaliumchlorid und 2 g Chlorammonium in einem Kolbchen bei der Lösung der gesamten Quecksilbererzölze, welche in einer Porzellanschale, wozu man auf dem Wasserbade von Permanganat des Chlors, spült in einem Kolbchen von 100 ccm ab, mit 100 ccm ab, die Lösung der Quecksilbererzölze mit Schwefelwasserstoff.

Die D. A. IV. hat die Quecksilbererzölze durch Weglassen des Zinns mit Aether und Wägung des Quecksilbers bestimmt.

Bei der Quecksilberoxydsäure geht man von 2 g aus und verfährt genau wie oben, welches unter man in 100 ccm der Lösung des Quecksilbers. In einem 100 ccm Kolbchen gefüllt werden. — Quecksilbererzölze behandeln man mit Salpetersäure von etwa 10° B. unter Zusatz von Chlorammonium, welches die Lösung auf 100 ccm ab, mit 100 ccm ab, die Lösung der Quecksilbererzölze verdunstet.

Von Quecksilbererzölzen wägt man 2 g aus und verfährt, wie oben, welches unter man in 100 ccm der Lösung der Quecksilbererzölze. Die Operation der Wägung wird nicht. Das Erzeugniß enthält 10% Quecksilbererzölze. — Das geschwefelte Kaliumchlorid enthält man 2 g Phosphor mit 10 ccm Salpetersäure (von 10° B.) und 2 g Kaliumchlorid, wie oben bei der Wägung und verdunstet die Lösung, diese in einer Porzellanschale zu verdunstet auf dem Wasserbade, welches in einem Kolbchen von 100 ccm ab, mit 100 ccm ab, die Lösung der Quecksilbererzölze verdunstet. Man wägt das angeschiedene Quecksilbererzölze, das man etwa 100 ccm Salpetersäure (von 10° B.) mit stark verdünnter Salpetersäure, wozu man auf dem Wasserbade von Permanganat des Chlors, spült in einem Kolbchen von 100 ccm ab, mit 100 ccm ab, die Lösung der Quecksilbererzölze verdunstet auf dem Wasserbade, welches in einem Kolbchen von 100 ccm ab, mit 100 ccm ab, die Lösung der Quecksilbererzölze verdunstet.

Die D. A. V. hat die Quecksilbererzölze durch Weglassen des Zinns mit Aether und Wägung des Quecksilbers bestimmt.

VI. Kupferbestimmung.

Kupfersalze werden durch Rhodanide und schweflige Säure in der Hitze völlig als Kupferrhodanür gefällt. Zu formulieren! Bei der maßanalytischen Bestimmung des Kupfers nach dieser Reaktion bringt man nach der Fällung mit einem bekannten Ueberschuß von Rhodan ammon auf ein bestimmtes Volumen, läßt absitzen und bestimmt in einem abgemessenen Teile des Filtrates das überschüssige Rhodan ammon durch Zusatz eines bekannten Ueberschusses von $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung und Zurückmessen mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodan ammonlösung. Die Methode hat vor der jodometrischen (S. 108) den Vorzug, daß Ferrisalze zugegen sein dürfen. Ueber die Einzelheiten (Gegenwart von Salpetersäure) etc., siehe O. Kuhn¹⁾ und H. Theodor²⁾.

VII. Zink-, Kobalt-, Nickel- und Bleibestimmung.

Fügt man zu einer Lösung von Cyankalium Zinksulfatlösung, so tritt wie bei der Cyantitration nach Liebig (S. 140) dann eine Trübung auf, wenn etwas mehr Zinksalz zugesetzt worden ist, als dem Kaliumzinkcyanid, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]\text{K}_2$, entspricht. Hierauf hat E. Rupp³⁾ eine Titration des Zinks gegründet; zur Verhinderung des Auftretens vorübergehender Trübungen muß Chlorammonium zugesetzt werden. Die Einzelheiten s. l. c.

In ähnlicher Weise lassen sich Kobalt und Nickel titrieren, Rupp⁴⁾.

Da Blei kein Komplexsalz bildet, muß die Fällung von Bleicyanid abfiltriert und im Filtrat der Ueberschuß des Cyankaliums bestimmt werden.

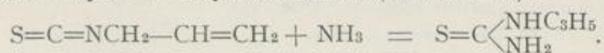
H. Großmann und L. Höltner⁵⁾ fügen umgekehrt die Cyankaliumlösung zum Zinksulfat unter Zusatz von Chlorammonium und erkennen das Ende der Reaktion daran, daß etwas hinzugesetztes Jodsilber gelöst wird. Diesen Jodsilberzusatz hatten erstmals Moore und Campbell (1895) bei der Titration von Nickel in ammoniakalischer Lösung mittels Cyankalium gemacht⁶⁾.

Es seien noch die Fällungstitrationen von Schwermetallen mit Schwefelnatrium sowie mit Ferrocyan kalium erwähnt, welche u. a. beim Zink gebräuchlich sind.

VIII. Bestimmungen, welche auf der Zersetzung von Sulfiden durch Silbernitrat beruhen.

Senföle.

Was sind Senföle? Wirkt Ammoniak auf ein Senföl ein, so entsteht ein substituierter Thioharnstoff, z. B. bei dem im schwarzen Senf vorkommenden Allylsenföl Allylthioharnstoff (Thiosinamin):



1) Chem. Ztg. 1908, 1056.

2) Ebenda 1908, 889.

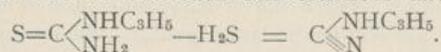
3) Chem. Ztg. 1910, 121.

4) Ebenda 1910, 322; s. auch Großmann, ebenda 1910, 673.

5) Ebenda 1910, 181.

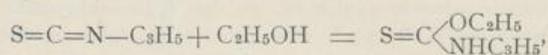
6) Ebenda 1908, 1223.

Wirkt hierauf Silberoxyd ein, so tritt Schwefelwasserstoff aus dem Thioharnstoff aus und es entstehen Schwefelsilber und Allylcyanamid:

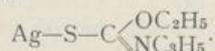


Diese Reaktion hat erstmals E. Dieterich¹⁾ zur Bestimmung des Senfölgehalts von Senfölen benutzt; er wog das beim Erwärmen des Senföls in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat abgeschiedene Schwefelsilber. J. Gadamer²⁾ hat ein maßanalytisches Bestimmungsverfahren darauf gegründet: Man behandelt mit überschüssigem Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung und mißt den Ueberschuß des Silbers mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammon in salpetersaurer Lösung zurück.

Es wurde u. a. von K. Dieterich³⁾, Firbas⁴⁾ gefunden, daß die gewichtsanalytische Bestimmung beträchtlich höhere Werte gibt als die maßanalytische. In einer diesbezüglichen Untersuchung haben Gadamer und M. Kuntze⁵⁾ dies bestätigt und sodann gefunden, daß der Grund hierfür der ist, daß die Senföle mit Alkoholen in Thiourethane übergehen⁶⁾, z. B.:



welche (unter Umlagerung) schwerlösliche, farblose Silbersalze zu bilden vermögen:



Da aber bei der Bestimmung in alkalischer Lösung gearbeitet wird, wird eine gewisse Menge dieses Silbersalzes gebildet, und man wägt daher nicht bloß Schwefelsilber, sondern außerdem mehr oder weniger der genannten Silberverbindung. Bei der maßanalytischen Bestimmung entnimmt 1 Mol. Thiourethan der Silberlösung nur 1 Mol. Silbernitrat, während 1 Mol. Thioharnstoff 2 Mol. Silbernitrat verbraucht. Hiernach findet man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung zuviel und bei der maßanalytischen zu wenig Senföl.

Es handelt sich darum, die Bildung des Thioharnstoffs möglichst zu begünstigen und die des Thiourethans einzuschränken. Dies geschieht, indem man die Lösung des Senföls in Alkohol sogleich nach ihrer Bereitung mit Ammoniaklösung versetzt und nach Zusatz der Silberlösung ohne Verzug erwärmt⁷⁾. In geringem Maße aber wird sich immer das Thiourethan bilden und die maßanalytische sowohl wie die gewichts-

1) Helfenberger Annalen 1886, 59; 1896, 332.

2) Arch. Pharm. 237, 110, 374. 1899.

3) Helfenberger Annalen 1900, 182; 1901, 116; s. auch Chem. Zentr. 1904, I, 549.

4) Z. d. Allgem. österr. Apoth. Ver. 58, 222, 1904.

5) Arch. Pharm. 246, 58. 1908.

6) Beim Erhitzen auf 100° unter Druck weitgehend, bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

7) Schon Dieterich hatte Erwärmen vorgeschlagen, auch Firbas.

Wird man Silberoxyd ein, so tritt Schwefelwasserstoff aus dem Thioharnstoff aus, und es entstehen Schwefelsilber und Silberammonium:



Diese Reaktion hat ebenfalls E. Dreierich¹⁾ zur Bestimmung des Schwefelgehalts von Sulfiden benutzt, er wog das beim Erhitzen des Sulfids in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat abgetriebene Schwefelsilber (J. Guldamer²⁾) hat ein volumetrisches Bestimmungsverfahren darauf gegründet. Man behandelt ein überschüssiges Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung und misst den Ueberschuss des Iubers mit $\frac{1}{10}$ n-Niedrignummer in silberfreier Lösung zurück.

Es wurde n. v. von K. Dreierich³⁾, Fischer⁴⁾ gefunden, dass die volumetrische Bestimmung beträchtlich höheren Werte gibt als die volumetrische. In einer ähnlichen Untersuchung haben Guldamer und M. Knyr⁵⁾ dies bemerkt und werden gefunden, dass der Grund hierfür der ist, daß die Sulfide mit Alkali in Thioharnstoff übergehen⁶⁾, z. B.:



welche unter Umlagerung schwerlösliche, farblose Silber-sulfide zu bilden vermögen...



Da aber bei der Bestimmung in Dreierich's Lösung gearbeitet wird, wird eine gewisse Menge dieses Silbernitrat gebildet, und man wägt daher nicht bloß Schwefelsilber, sondern außerdem mehr oder weniger der genannten Silberverbindung. Bei der volumetrischen Bestimmung entspricht 1 Mol. Thioharnstoff der Silberlösung nur 1 Mol. Silbernitrat, während 1 Mol. Thioharnstoff 2 Mol. Silbernitrat verbraucht. Hieraus erklärt man bei der volumetrischen Bestimmung leicht und bei der volumetrischen zu wenig Sulfid.

Es handelt sich darum, die Bildung des Thioharnstoffs möglichst zu verhindern und die des Thioharnstoffs einzuschränken. Dies geschieht, indem man die Lösung des Sulfids in Alkali möglichst nach ihrer Herstellung mit Ammoniumlösung versetzt und nach Zusatz der Silberlösung (ohne Verzug analysirt⁷⁾). In geringem Maße aber wird sich immer der Thioharnstoff bilden und die volumetrische macht sich die gewicht-

1) Helldorfer Annalen 1898, 29, 1898, 224.
2) Arch. Pharm. 29, 176, 177, 1898.
3) Helldorfer Annalen 1899, 185, 1901, 116, 3, Arch. Chem. 1899, 1901, 5, 224.
4) J. J. Milnes, Journ. Anal. Chem. 33, 122, 1904.
5) Arch. Pharm. 29, 176, 1904.
6) Es hat sich gezeigt, daß bei einer Durch versetzen, bei gewöhnlicher Temperatur nach der Einstellung ein dickflüssiger Niederschlag.
7) Schon Dreierich liest folgende Vorschrift, Arch. Pharm. 29, 176, 1904.

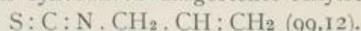
analytische Bestimmung ist daher mit einem kleinen Fehler behaftet, auch können beide nicht übereinstimmen.

Wenn man das nach Dieterichs Verfahren erhaltene Gemenge von Schwefelsilber und Thiourethansilbersalz verascht und den Rückstand in Salpetersäure löst und das Silber titriert, so findet man dieselben Werte, welche bei der Titration erhalten werden, Kuntze.

Das D. A. V. läßt den Senfölgehalt des Senföls, des Senfspiritus, des schwarzen Senfs und des Senfpapiers bestimmen.

1. Senföl.

Offizinell ist das synthetisch dargestellte Allylsenföl,



Das aus schwarzem Senf gewonnene Senföl enthält neben Allylsenföl Schwefelkohlenstoff und Allylcyanid¹⁾ in geringer Menge, vielleicht auch Spuren Rhodanallyl.

5,0 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Senföl (genau) in 49 g Alkohol²⁾ (spez. Gew. der Lösung 0,835; somit 5,0 ccm = 4,175 g = 0,0835 g Senföl) werden in einem Meßkolben von 100,0 ccm mit 10 ccm Ammoniak und sodann mit 50,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung versetzt und die Mischung sogleich 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt mit Steigrohr; dann wird auf 100,0 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. 50,0 ccm des Filtrats sollen nach Zusatz von 5 ccm Eisenammoniakalaunlösung und einer zur Entfärbung genügenden Menge Salpetersäure höchstens 16,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammonlösung zum Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats verbrauchen. Es seien 16,7 ccm gebraucht worden, dann haben 25,0 — 16,7 = 8,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat mit dem Senföl reagiert. 1 Liter $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat = $\frac{1}{10} \frac{\text{Senföl}}{2} = 4,956$ g Senföl. Jene 8,3 ccm entsprechen also $0,004956 \cdot 8,3 = 0,0411$ g Senföl; diese sind enthalten in 0,0417 g Senföl, demnach rund 98,6%.

Würde man 16,8 ccm zum Zurücktitrieren gebraucht haben, so würde das einem Gehalt von 97,4% Senföl entsprechen. Wie man sieht, entspricht 0,1 ccm verbrauchtem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat etwas mehr als 1% Senföl. Die Resultate sind daher um mehr als 1% schwankend, abgesehen von der Unsicherheit infolge der Bildung des Thiourethans.

Was wird aus dem vorhandenen Schwefelkohlenstoff bei dieser Bestimmung?

Die Rechnung und die Bestimmung gestalten sich einfacher, wenn man genau etwa 1,0 g Senföl in einem Meßkölbchen in Alkohol zu 50,0 ccm löst³⁾ und von dieser Lösung 5,0 ccm abmißt; diese 5,0 ccm

1) Dieses entsteht aus dem Senföl bei dessen Berührung mit der kupfernen Destillationsblase (unter Umlagerung): $S : C : NC_3H_5 + Cu = H_3C . CH : CH . C : N + CuS$. Gildemeister, Die ätherischen Oele, S. 537.

2) Es ist einfacher zu messen, s. unten.

3) Vorschlag von Herrn J. Engraber.

enthalten dann genau den 10. Teil des abgewogenen Senföls. Das spez. Gew. der Lösung braucht nicht bekannt zu sein.

Um zu erfahren, ob Allylsenföl vorliegt, bestimmt man den Schmelzpunkt des daraus dargestellten Thioharnstoffs (?), er liegt bei $72-74^{\circ}$. Man erhitzt hierzu 50 ccm der alkoholischen Lösung mit 5 ccm Ammoniak einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, verdampft dann zur Trockene und kristallisiert aus absolutem Alkohol um, G a d a m e r.

2. Senfspiritus, spez. Gew. 0,833—0,837.

Man mißt 5,0 ccm ab und verfährt genau wie beim Senföl; es sollen ebenfalls höchstens 16,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammun zum Zurücktitrieren des Ueberschusses verbraucht werden; wie viel g Senföl enthalten bei einem Verbrauch von 16,7 ccm 100 g Senfspiritus? Alter Senfspiritus wird weniger Senföl enthalten als frisch bereiteter, s. o.

3. Senfsamen.

Man übergießt 5,0 g gepulverten Senf mit 100 g Wasser von $20-25^{\circ}$ und läßt 2 Stunden in einem verschlossenen Kochkolben stehen (?); dann fügt man 20 ccm Alkohol und 2 ccm Olivenöl¹⁾ hinzu und destilliert unter sehr guter Kühlung 40 bis 50 ccm in einen Meßkolben von 100,0 ccm, der 10 ccm Ammoniaklösung enthält. Nach Zusatz von 20,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat verfährt man wie oben. 50,0 ccm Filtrat sollen nicht mehr als 6,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammun zum Zurücktitrieren verbrauchen. 3,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat entsprechen 0,0173 g Senföl, welche in 2,5 g Senfsamen enthalten sind, demnach 0,69 g in 100 g²⁾.

Mansier (Chem. Zentr. 1906, II, 282) benutzt zur Wertbestimmung des Senfsamens dessen Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Wasser. 50,0 g Senföl und 100,0 g Wasser erwärmen sich bei gewöhnlicher Temperatur in gut isolierten Gefäßen im Laufe von 10 bis 40 Minuten um etwa 1° , selten um weniger.

4. Senfpapier.

100 qcm³⁾ werden mit 50 ccm Wasser bei $20-25^{\circ}$ 2 Stunden lang digeriert; dann fügt man 10 ccm Alkohol und 2 ccm Olivenöl hinzu und destilliert 20—30 ccm in einen Meßkolben von 100,0 ccm, der 10 ccm Ammoniak enthält. Nach Zusatz von 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat verfährt man wie immer. 50,0 ccm sollen nicht mehr als 3,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammun verbrauchen. 1,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat = 0,00595 g Senföl in 50 qcm, demnach liefern 100 qcm 0,0119 g Senföl.

1) Das Olivenöl wird zugesetzt, um das Schäumen zu verhindern; sein Zusatz wird von anderer Seite als schädlich betrachtet, weil es Senföl zurückhalten könne. Dieterich (Helfenberger Ann. 1900, 182) läßt das Olivenöl weg.

2) Vergl. über den Senfölgehalt des Senfs und des Senfpapiers Apothekerzeitung 1904, 187; ebenda 1905, Nr. 21. Der Senfsamen soll nach Dieterich mindestens 0,7% Senföl liefern.

3) Dieterich (Helfenberger Annalen 1900, 252; 1901, 46) läßt nicht das ganze Papier, sondern nur das abgeschabte Senfmehl, dessen Menge für 100 qcm mindestens 1,5 g betragen muß, zur Bestimmung verwenden. Das Papier kann Chloride etc. enthalten, wodurch die Bestimmung ungenau wird.

Ursatz) sind in der Regel durch einen geringen Gehalt an Wasserstoff und geringe Mengen an Ammonium- und Natrium-Verbindungen.

Die Löslichkeit in Wasser ist geringfügig.

Ursatz.

Das Mineral ist ein Gemisch aus Uranyl- und Uranacetat, die in Wasser löslich sind.

Wie ist es durch Wasserstoff befreit, so leicht?

Es werden Produkte der gelben Lösung durch Wasser befreit.

Massanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Ursatz) wird bei Gegenwart von Essigsäure mit Phosphorsäure ein gelbes, feines Niederschlag von Uranylphosphat, UO_2PO_4 . (Wasser Uranyl). Wieviel Uranyl ist das Uranyl? Wie viel Uranyl? Sind Ammonium-Verbindungen, so besteht der Niederschlag aus Uranylammoniumphosphat, $UO_2PO_4 \cdot 2NH_4$. Die Niederschläge sind in Essigsäure löslich, aber unlöslich in Mineralsäuren.

Vorher muss eine Phosphatlösung mit einer Uranylacetatlösung bekannter Titer, so wird bei Gegenwart eines ganz geringen Überschusses von Uranylacetat die gesamte Phosphorsäure gefällt sein. Dieser Ueberschuss muss man durch Titration kontrollieren; dies geschieht mit Ferrisalzeisen, welches mit Spuren von Uranylacetat einen gelben Niederschlag gibt.

Man arbeitet mit empirischen Lösungen.

1. Uranyl-Lösung. Hier 10 g Uranylacetat werden unter Zusatz von 1-2 cm konz. Essigsäure zum Liter gelöst; nach einigen Tagen filtrirt man, 1 cm entspricht etwa 0,25 g P_2O_5 . Statt Uranylacetat kann man auch 10 g Uranylacetat unter Zusatz von 10 g Natriumacetat zum Liter lösen.

2. Natriumphosphatlösung. Man löst 20,00 g kristallisiertes, wasserfreies Na_2HPO_4 zum Liter; 1 cm entspricht dann genau 0,1 g P_2O_5 . Man versetzt 100 cm in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene, gibt dann stark und wägt. Aus dem Gewicht des zurückgebliebenen P_2O_5 erfährt man wie viel g P_2O_5 pro cm der Lösung entsprechen. Man kann natürlich die Phosphorsäure auch mit Magnesiumacetat fällen etc.

3. Natrium- oder Ammoniumacetatlösung. Man löst 100 g Natriumacetat unter Zusatz von 20 g Essigsäure zum Liter. Oder 100 g Ammoniumacetat unter Zusatz von 100 g Essigsäure zum Liter.

4. Natrium- oder Ammoniumacetatlösung. Man löst 100 g Natriumacetat unter Zusatz von 20 g Essigsäure zum Liter.

5. Essigsäure-Lösung.

6. Essigsäure-Lösung.

schließen dann genau den 10. Teil des abgedampften Rückstandes. Das spez. Gew. der Lösung beträgt nicht weniger als 1,0.

Um es erkennen, ob Alkohol vorliegt, bestimme man den Schmelzpunkt des daraus dargestellten Thioacetobenzols (7), er liegt bei 115-117. Man erhitzt hierzu 50 ccm der alkoholischen Lösung mit 2 ccm Ammoniak einige Stunden auf dem Wasserbade auf Siedehöhe, worauf man dann zur Trockne und kristallisiert aus absolutem Alkohol (6), Goldamer.

2. Benzofuran, spez. Gew. 1,035-1,045.

Man mischt 1/2 ccm mit 1 ccm Wasser, so wird es milchig, es milchig aber nicht löslich in 10 ccm Wasser, im Gegensatz zum Benzofuran, das löslich ist, wenn man es mit 2 ccm Wasser mischt. Ein solches Verhalten hat auch Thioacetobenzol, das man mit 2 ccm Wasser mischt, es wird milchig, es wird aber nicht löslich in 10 ccm Wasser.

3. Benzofuran

Man mischt 1/2 ccm mit 1 ccm Wasser, so wird es milchig, es milchig aber nicht löslich in 10 ccm Wasser, im Gegensatz zum Benzofuran, das löslich ist, wenn man es mit 2 ccm Wasser mischt. Ein solches Verhalten hat auch Thioacetobenzol, das man mit 2 ccm Wasser mischt, es wird milchig, es wird aber nicht löslich in 10 ccm Wasser.

Man mischt 1/2 ccm mit 1 ccm Wasser, so wird es milchig, es milchig aber nicht löslich in 10 ccm Wasser, im Gegensatz zum Benzofuran, das löslich ist, wenn man es mit 2 ccm Wasser mischt. Ein solches Verhalten hat auch Thioacetobenzol, das man mit 2 ccm Wasser mischt, es wird milchig, es wird aber nicht löslich in 10 ccm Wasser.

4. Benzofuran

Man mischt 1/2 ccm mit 1 ccm Wasser, so wird es milchig, es milchig aber nicht löslich in 10 ccm Wasser, im Gegensatz zum Benzofuran, das löslich ist, wenn man es mit 2 ccm Wasser mischt. Ein solches Verhalten hat auch Thioacetobenzol, das man mit 2 ccm Wasser mischt, es wird milchig, es wird aber nicht löslich in 10 ccm Wasser.

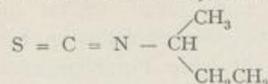
Man mischt 1/2 ccm mit 1 ccm Wasser, so wird es milchig, es milchig aber nicht löslich in 10 ccm Wasser, im Gegensatz zum Benzofuran, das löslich ist, wenn man es mit 2 ccm Wasser mischt. Ein solches Verhalten hat auch Thioacetobenzol, das man mit 2 ccm Wasser mischt, es wird milchig, es wird aber nicht löslich in 10 ccm Wasser.

Man mischt 1/2 ccm mit 1 ccm Wasser, so wird es milchig, es milchig aber nicht löslich in 10 ccm Wasser, im Gegensatz zum Benzofuran, das löslich ist, wenn man es mit 2 ccm Wasser mischt. Ein solches Verhalten hat auch Thioacetobenzol, das man mit 2 ccm Wasser mischt, es wird milchig, es wird aber nicht löslich in 10 ccm Wasser.

Man mischt 1/2 ccm mit 1 ccm Wasser, so wird es milchig, es milchig aber nicht löslich in 10 ccm Wasser, im Gegensatz zum Benzofuran, das löslich ist, wenn man es mit 2 ccm Wasser mischt. Ein solches Verhalten hat auch Thioacetobenzol, das man mit 2 ccm Wasser mischt, es wird milchig, es wird aber nicht löslich in 10 ccm Wasser.

Holz¹⁾ fand in 100 qcm 0,014—0,027 g Senföl, und gute Papiere enthielten selbst nach 12 Jahren noch ähnliche Senfölmengen.

Im Löffelkrautspiritus ist sec.-Butylsenföl



enthalten.

Das ätherische Oel von Cardamine amara ist ebenfalls sec.-Butylsenföl, Gadammer und Feist²⁾.

Was ist sec.-butyl, was n-butyl, isobutyl, tert.-butyl?

In welchem Produkte der geistigen Gärung findet sich auch sec.-butyl?

Massanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Uranylacetat gibt bei Gegenwart von Essigsäure mit Phosphaten einen gelblichen, flockigen Niederschlag von Uranylphosphat, $\text{PO}_4(\text{UO}_2)\text{H}$. (Was ist Uranyl? Wie viel wertig ist das Uran im Uranyl? Was ist ein Uranat?) Sind Ammonsalze vorhanden, so besteht der Niederschlag aus Uranylammiumphosphat, $\text{PO}_4(\text{UO}_2)(\text{NH}_4)$. Die Niederschläge sind in Essigsäure unlöslich, aber löslich in Mineralsäuren.

Versetzt man eine Phosphatlösung mit einer Uranylacetatlösung bekannten Titers, so wird bei Gegenwart eines ganz geringen Ueberschusses von Uranylacetat die gesamte Phosphorsäure gefällt sein. Diesen kleinen Ueberschuß muß man durch Tüpfeln ermitteln; dies geschieht mit Ferrocyankalium, welches mit Spuren von Uranylsalzen einen rotbraunen Niederschlag gibt.

Man arbeitet mit empirischen Lösungen.

1. Uranlösung. Etwa 35 g Uranylacetat werden unter Zusatz von 3—5 ccm konz. Essigsäure zum Liter gelöst; nach einigen Tagen filtriert man. 1 ccm entspricht etwa 0,005 g P_2O_5 . Statt Uranylacetat kann man auch 36 g Uranylнитrat unter Zusatz von 10 g Natriumacetat zum Liter lösen.

2. Natriumphosphatlösung. Man löst 10,086 g kristallisiertes, nicht verwittertes $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ zu 1 Liter; 50,0 ccm entsprechen dann genau 0,1 g P_2O_5 . Man verdampft 50,0 ccm in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene, glüht dann stark und wägt. Aus dem Gewichte des Zurückgebliebenen (?) erfährt man, wie viel g P_2O_5 50,0 ccm der Lösung entsprechen. Man kann natürlich die Phosphorsäure auch mit Magnesiamischung fällen etc.

3. Natrium- oder Ammoniumacetatlösung. Man löst entweder 100 g Natriumacetat unter Zusatz von 40 g Essigsäure (vom spez. Gew. 1,045) zum Liter, oder 100 g Ammoniumacetat unter Zusatz von 100 g Eisessig zum Liter.

1) Arbeiten aus den hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen des preuß. Kriegsministeriums, Heft 29, 1905.

2) Arch. Pharm. 237, 108. 1899.

Ermittlung des Titers der Uranylacetatlösung.

Man mißt 50,0 ccm der Phosphatlösung in einen Erlenmeyerkolben, fügt 10 ccm der Acetatlösung hinzu, erhitzt zum Sieden und läßt aus einer Bürette die Uranylacetatlösung zufließen, bis 1 Tropfen mit 1 Tropfen Ferrocyankaliumlösung auf eine Porzellanschale gebracht an der Berührungsstelle eine braune Zone zeigt. Man erhitzt dann von neuem zum Sieden und beobachtet, ob die braunrote Zone wieder auftritt. Man wird etwa 15—20 ccm Uranlösung brauchen. Das in der Flüssigkeit suspendierte Uranylphosphat reagiert nicht mit Ferrocyankalium. Da man bei der ersten Titration durch das Tüpfeln einen Verlust erleidet, führt man eine zweite so aus, daß man sogleich annähernd die nötige Menge Uranlösung zusetzt, und dann vollends austitriert. Man berechnet sodann, wie viel g P_2O_5 1,0 ccm der Uranlösung anzeigt.

Man bestimmt die Phosphorsäure im Phosphorsalz (?), indem man etwa 1,5 g zu 250 ccm löst und zu 50 ccm dieser Lösung 10 ccm Acetatlösung setzt. Ueberhaupt muß bei den Bestimmungen eine ähnliche Konzentration der Phosphorsäure hergestellt werden, wie bei der Einstellung.

Will man die Phosphorsäure im Calciumphosphat auf diese Weise titrieren, so muß die Uranlösung mit einer Calciumphosphatlösung eingestellt werden. Siehe *Treadwell, Quant. Anal.; Classen, Ausgew. Meth. II, S. 516.*

Die gewichtsanalytischen Phosphorsäure-Bestimmungsmethoden haben diese weniger genaue maßanalytische ziemlich verdrängt.

*A. Grete*¹⁾ titriert Phosphorsäurelösungen bei Gegenwart von Salpetersäure mit Ammoniummolybdänat unter Zusatz von Leim.

Maßanalytische Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure, die sich auf die Ermittlung eines Bestandteils des gelben Ammoniumphosphormolybdänates gründen, s. *P. Artmann*²⁾.

Bestimmung von Zucker.

*K. B. Lehmann*³⁾ hat zuerst Zuckerbestimmungen in der Art ausgeführt, daß er einerseits den Kupfergehalt der bei der Zuckerbestimmung zugesetzten Menge Kupferlösung und andererseits das vom Zucker nicht reduzierte Kupfer jodometrisch bestimmte. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat ergab sich die Menge Kupfer, die der Zucker reduziert hatte. Man kann auch nach *Lehmann* die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls jodometrisch bestimmen, indem man es in Salpetersäure löst und weiter wie oben verfährt. Bei diesen Methoden mußte das Kupferoxydul abfiltriert werden, was umständlich ist.

1) *Ber. D. Chem. Ges.* **42**, 3106. 1909.

2) *Z. anal. Chem.* **49**, 1. 1910.

3) *Arch. d. Hygiene* **30**, 268. 1897; *Z. anal. Chem.* **37**, 22, 1898.

Ermittlung des Titers der Ursubstanzlösung

Man mißt 200 ccm der Phosphatlösung in einen Kolbenzylinder, füllt ihn bis zur Anstellung hinaus, schüttet das Natrium und läßt aus dieser Flüssigkeit die Ursubstanzlösung zutropfen, bis 1 Tropfen Ferricyanid-Lösung auf eine Ferridrinprobe gebracht bei der Dechungsprobe eine braune Färbung zeigt. Man prüft dann, wie schnell zum Sieden und beobachtet, ob die braune Färbung wieder auftritt. Man wird etwa 15–20 ccm Ursubstanz brauchen. In dem der Lösung kein suspendierte Ursubstanz reagiert, wie bei Ferricyanid-Lösung. Da man bei der ersten Titration durch das Tüpfeln einen Verlust erleidet, führt man eine zweite so aus, daß man möglichst anhaltend die nötige Menge Ursubstanz zusetzt und dann vollständig ausfritt. Man betrachtet sodann, wie viel g P₂O₅ 1 ccm der Ursubstanz enthält.

Man bestimmt die Phosphorsäure im Phosphorsalz-P, indem man etwa 1 g zu 100 ccm Met und es so ccm dieser Lösung in eine Anstellung setzt. Ueberraupt muß bei den Bestimmungen eine stochiometrische Konzentration der Phosphorsäure hergestellt werden, wie bei der Einwirkung.

Will man die Phosphorsäure im Calciumphosphat auf diese Weise titrieren, so muß die Ursubstanz mit einer Calciumphosphatlösung eingestellt werden. Siehe Treadwell, Quant. Anal. Klassen, Amgen, Meth. 11, S. 218.

Die gewichtsanalytischen Phosphorsäure-Bestimmungsmethoden haben diese weniger genaue volumetrische Analyse verdrängt.

A. G. (187) führt Phosphorsäurelösungen bei Gegenwart von Salpetersäure als Ammoniumphosphat mit Zinn- und Lith.

Wolfsprache Bestimmungsmethode der Phosphorsäure, die sich auf die Zerlegung einer bestimmten Art gelbes Ammoniumphosphatmischungsverhältnis (1. Arsen 187).

Bestimmung von Zucker.

K. B. Lehmann hat zwei Zuckerbestimmungsmethoden in der Art angegeben, daß er einerseits den Kupfergehalt der bei der Zuckerbestimmung erforderlichen Menge Kupfervollung und andererseits das von Zucker reduzierte Kupfer iodometrisch bestimmt. Aus der Differenz der in beiden Fällen erhaltenen ccm $\frac{1}{1000}$ Thiosulfat ergibt sich die Menge Kupfer, die der Zucker reduziert hat. Man kann auch nach Verfahren die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls iodometrisch bestimmen, indem man es in Salpetersäure löst und weiter wie oben verfährt. Bei diesen Methoden mußte das Kupferoxydul abfiltriert werden, was unzulässig ist.

1) Ber. D. Chem. Ges. 42, 1167, 1870.
 2) Z. anal. Chem. 20, 3, 1871.
 3) Arch. f. Exper. 24, 187, Z. anal. Chem. 27, 12, 1873.

Schoorl¹⁾, Rupp und Lehmann²⁾ haben Verfahren ausgearbeitet, die den Ueberschuß des Kupfersulfats ohne Trennung vom Kupferoxydul zu bestimmen gestatten. Rupp und Lehmann titrieren folgendermaßen:

Je 10,0 ccm Fehlingscher Lösung Nr. 1 und 2 (Nr. 1. 34,63 g CuSO₄ · 5H₂O zu 500,0 ccm; Nr. 2. 173 g Seignettesalz und 55,0 g NaOH zu 500 ccm) werden mit 50 ccm Wasser einmal zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 2,5 g Jodkalium in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (von 16%) versetzt. Nach 1 Minute titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat und Stärkelösung auf milchweiß. 1,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat zeigt 6,36 mg Cu an; 10,0 ccm Kupferlösung Nr. 1 verbrauchen etwa 27,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Bei der Zuckerbestimmung verfährt man genau, wie es für die betreffende Zuckerart vorgeschrieben ist³⁾, kühlt nach dem Kochen mit kaltem Wasser ab, fügt 2—3 g Jodkalium in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst hinzu und titriert nach 1 Minute mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat.

Beim Urin⁴⁾ verfährt man folgendermaßen: Der Zuckergehalt des Urins⁵⁾ soll nicht höher als 1% sein. Harn vom spez. Gew. unter 1,023 werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, solche mit spez. Gew. von 1,023 bis 1,033 mit dem dreifachen Volumen (25 + 75), solche mit spez. Gew. über 1,033 mit dem neunfachen Volumen (10 + 90). In einem Erlenmeyer-Kölbchen erhitzt man je 15,0 ccm Lösung Nr. 1 und 2 mit 25 ccm Wasser zum Sieden, fügt 20,0 ccm des ev. vorbereiteten Harns hinzu und läßt genau 2 Minuten sieden. Man kühlt ab, setzt 2,5 g Jodkalium und nach dessen Lösung 25 ccm verdünnte Schwefelsäure von 16% hinzu und titriert nach 1 Minute das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat und Stärkelösung. 15,0 ccm Fehling'sche Lösung Nr. 1 verbrauchen etwa 41,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat. Von dieser Zahl zieht man die bei der Zurücktitration verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat ab und erhält die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat, die mit 6,36 multipliziert, die vom Zucker reduzierten mg Kupfer ergibt. In einer Tabelle findet man die dieser Menge Kupfer entsprechenden Mengen Glykose.

Rupp und Lehmann haben direkt die Mengen Glykose berechnet, die der verbrauchten Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat entsprechen:

ccm $\frac{1}{10}$ n-Thio- sulfat	mg Glykose	ccm $\frac{1}{10}$ n-Thio- sulfat	mg Glykose
3	10,54		22 71,23
		0,1 ccm =	0,32 mg
4	13,70		23 74,50
		0,1 > =	0,32 >
			0,1 ccm = 0,33 mg
			0,1 > = 0,33 >

1) Z. angew. Chem. 1899, 635.

2) Arch. Pharm. 247, 516. 1909.

3) S. die nahrungsmittelchemische Literatur, z. B. Bujard-Baier etc.

4) Apoth. Ztg. 1909, 73; 1910, 209.

5) Eiweißhaltiger Urin muß vorher vom Eiweiß befreit werden: Man kocht auf und fügt 2—3 Tropfen verdünnte Essigsäure hinzu, dann wird filtriert. Oder man fügt zu 50,0 ccm Harn 5 ccm Bleiessig, filtriert und fällt mit Dinatriumphosphat das überschüssige Blei, wobei der Harn nicht alkalisch werden darf, da aus alkalischem Harn durch Bleihydroxyd Glykose gefällt wird. Quantitativ wird Eiweiß durch Merkurinitrat gefällt (s. E. Späth, Untersuchung des Harns, S. 206 und 224).

$\frac{1}{10}$ n-Thio- sulfat	mg Glykose	$\frac{1}{10}$ n-Thio- sulfat	mg Glykose
5	16,90		
		0,1 ccm = 0,31 mg	24 77,78
6	19,97	0,1 > = 0,32 >	25 81,16
7	23,15	0,1 > = 0,32 >	26 84,44
8	26,33	0,1 > = 0,31 >	27 87,72
9	29,40	0,1 > = 0,32 >	28 91,10
10	32,58	0,1 > = 0,32 >	29 94,38
11	35,76	0,1 > = 0,32 >	30 97,65
12	38,94	0,1 > = 0,32 >	31 101,03
13	42,12	0,1 > = 0,33 >	32 104,41
14	45,40	0,1 > = 0,32 >	33 107,79
15	48,59	0,1 > = 0,32 >	34 111,17
16	51,75	0,1 > = 0,33 >	35 114,55
17	55,04	0,1 > = 0,32 >	36 117,91
18	58,26	0,1 > = 0,32 >	37 121,30
19	61,49	0,1 > = 0,33 >	38 124,74
20	64,77	0,1 > = 0,32 >	39 128,06
21	67,95	0,1 > = 0,33	40 131,54

Litterscheid und Bornemann ¹⁾ bestimmen das vom Zucker nicht reduzierte Kupferoxyd, indem sie das Jod, das es aus Jodwasserstoff frei macht, in essigsaurer Lösung überschüssige arsenige Säurelösung oxydieren lassen und deren Ueberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung messen.

Umständlicher und weniger genau ist es, direkt mit Fehlingscher Lösung zu titrieren; man muß die Titration so oft wiederholen, bis man zu der zum Sieden erhitzten Fehlingschen Lösung die Zuckerlösung in solcher Menge hinzugefügt hat, daß das Filtrat weder Zucker noch Kupfer enthält. Die Einzelheiten siehe Medicus, Maßanalyse.

¹⁾ Z. angew. Chem. 1909, 2423.

Register.

- Acidimetrie 15.
 Aequivalentgewichtsbestimmung von Säuren 36.
 Aetherische Oele 46.
 Aetzkali, fest 44.
 Akonitknollen, Alkaloidbestimmung 78.
 Albumosesilber, Silbergehalt 142.
 Algarothpulver, Bestimmung des Antimons 110.
 Alkalibikarbonate 42.
 Alkalien, alkalimetrische Bestimmung 39.
 —, jodometrische Bestimmung 94.
 Alkalihydroxyde 39.
 Alkalihydroxyd neben Carbonat 39.
 Alkalikarbonate 41.
 Alkalikarbonat neben Bikarbonat 42.
 Alkalimetrie, Allgemeines 15.
 Alkalisulfide, Bestimmung des Alkalis 43.
 Alkaloidbestimmungen, Allgemeines 63.
 Aluminiumchlorid, Bestimmung der Salzsäure mit Jodid-Jodat-Gemisch 94.
 Ameisensäure, acidimetrische Bestimmung 37.
 —, Bestimmung durch Hypobromit 93.
 Ammoniak 40, 44.
 —, Bestimmung durch Hypobromit 93.
 — in Ammoniumsalzen 40.
 Antimoniate, jodometrisch 102.
 Antimonoxyd, Bestimmung des Antimons 110, 130.
 Antimonsäure, jodometrisch 102.
 Arsacetin, Arsenbestimmung 101.
 Arsenate, jodometrisch 100.
 Arsenige Säure 110, 130.
 Arsenige Säure-Lösung, $\frac{1}{10}$ n, Darstellung 90.
 Arsensäure, jodometrisch 100.
 —, nach Reduktion zu arseniger Säure 110.
 Atoxyl, Arsen-Bestimmung 101.

 Balsame 60.
 Barytlösung 42.
 Baryum, jodometrisch 99.
 Barymsuperoxyd 97.
 Baumwollsamöl, Jodzahl 118.
 Bilsenkrautblätter, Alkaloidbestimmung 75.
 Bilsenkrautextrakt, > 75.
 Bittermandelwasser 141.
 Blausäure, jodometrisch 115.
 Weinland, Maßanalyse. 3. Aufl.
 Blausäure, mittels Silbernitrat 140.
 Blei, mit Cyankalium 145.
 Bleisuperoxyd 95, 126.
 Borate, Bestimmung des Alkalis 43.
 —, Bestimmung der Borsäure 36.
 Borax 46.
 Borsäure 36.
 Borsäure in Boraten 36.
 Braunstein, jodometrisch 95.
 —, oxydimetrisch 125, 126.
 Brechnuß, Alkaloidbestimmung 76.
 — -extrakt, > 77.
 — -tinktur, > 77.
 Brechweinstein 111.
 Brechwurzel, Alkaloidbestimmung 77.
 — -tinktur, > 78.
 Bromammonium, Brombestimmung 138.
 Bromate, Bestimmung des Broms 139.
 Brom in Bromiden 135, 137.
 — im Bromwasser 91.
 Bromkalium, Brombestimmung 137.
 Bromnatrium, Brombestimmung 138.
 Buchnerzahl bei Wacharten 52.

 Cacaobutter, Jodzahl 118.
 Calcium, alkalimetrisch 42.
 —, oxydimetrisch 126.
 Camphersäure 38.
 Chinarinde, Alkaloidbestimmung 70.
 Chinaextrakte, > 72.
 Chinatinkturen, > 74.
 Chininbestimmung in der Chinarinde 72.
 Chinin, Bestimmung in abgetheilten Pulvern 74.
 Chinin, Bestimmung in Pillen 74.
 Chlor, Element 90.
 — in Chloriden 135.
 — im Trinkwasser 136.
 — neben Cyan 140.
 — neben Cyan und Rhodan 141.
 — neben Rhodan 140.
 Chlorate, jodometrische Bestimmung 93.
 —, oxydimetrische Bestimmung 126, 130.
 —, Bestimmung des Chlors 139.
 Chlorkalk, Bestimmung des wirksamen Chlors 92.
 Chlornatriumlösung, $\frac{1}{10}$ n 134.
 Chlorwasser, Bestimmung des Chlorgehaltes 90.

- Cocablätter, Alkaloidbestimmung 78.
 Colanuß, » 78.
 Colophonium 59.
 Copaivabalsam 60.
 Chrom, 3 wertiges, jodometrisch 99.
 —, oxydimetrisch 130.
 Chromsäure, jodometrisch 99.
 —, oxydimetrisch 125.
- Dimethylaminoazobenzol, Indikator 23.
- Eisen, s. auch unter Ferro- und Ferri-
 —, jodometrisch 102.
 —, oxydimetrisch 123.
 —, 3 wertiges neben 2 wertigem 108, 123.
 —, » » Aluminium 108.
 —, gepulvertes, gewichtsanalytisch 105.
 —, » jodometrisch 104.
 —, » oxydimetrisch 124.
 —, reduziertes 105.
 Eisenalbuminatlösung 108.
 Eisenammoniakalaun, jodometrisch 104.
 —, oxydimetrisch 125.
 Eisenchloridlösung, jodometrisch 103, 106.
 —, oxydimetrisch 125.
 —, mit Zinnchlorür 125.
 Eisenhaltiges Apfelextrakt 107.
 Eisenoxychloridlösung, dialysierte 106.
 Eisenzucker 107.
 Empirische Lösungen 13.
 Erdalkalicarbonate 42.
 Erdalkalicarbonat im Trink- oder Gebrauchswasser 42.
 Erdalkalihydroxyde 40, 44.
 Erdnußöl, Jodzahl 118.
 Essig, Essigsäurebestimmung 38.
 Essig, Chlorgehalt 138.
 Essigsäure 37.
 Essigsäure in Salzen 37.
 Esterzahl 46, 49.
- Ferri- und Ferro- s. auch unter Eisen.
 Ferricyanwasserstoffsäure, jodometrisch 102.
 —, oxydimetrisch 129.
 Ferrisalz, jodometrisch 102.
 —, oxydimetrisch 124, 130.
 —, mit Zinnchlorür 125.
 Ferrocyanat, zuckerhaltiges 107.
 Ferrocyanwasserstoffsäure, oxydimetrisch 129.
 Ferrolaktat 107.
 Ferromangan, Manganbestimmung 128.
 Ferrosulfat, entwässert 106.
 —, jodometrisch 103.
 —, oxydimetrisch 123.
 Fette und Oele, Säurezahlen, Säuregrade, Verseifungszahlen 54.
 Fettsäurebestimmung, jodometrische über Kupfersalz 108.
 Formaldehydbestimmung, alkalimetrisch 83.
 —, jodometrisch 114.
- Geschichte der Maßanalyse 2.
- Granatwurzelnrinde, Alkaloidbestimmung 78.
- Halogen in Halogeniden nach Mohr 135.
 — — nach Volhard 135.
 — —, jodometrisch 100.
 Härte des Wassers 42.
 Harze 59.
 Holzessig, Essigsäurebestimmung 38.
 Honig, Säuregehalt 63.
 Hydrastin im Hydrastisrhizom 78.
 Hypochlorite 92, 139.
- Indikatoren, acidimetrische und alkalimetrische 15.
- Jaborandiblätter, Alkaloidbestimmung 78.
 Jod, Bestimmung des Jodgehaltes im elementaren 91.
 — in Jodiden, mit Silbernitrat 135.
 — —, jodometrisch 97.
 Jodate 93.
 Jodeisensyrup, Bestimmung des Eisens 108.
 —, Bestimmung des Jods 98.
 Jodlösung, $\frac{1}{10}$ n, Darstellung 89.
 Jodoform, Jodbestimmung 139.
 Jodoformgaze, Jodbestimmung 139.
 Jodometrie 85.
 Jodtinktur 91.
 Jodzahlen von Fetten und Oelen 115.
- Kalilauge, Bestimmung 39, 45.
 —, $\frac{1}{1}$ n-, Darstellung 26.
 —, $\frac{1}{2}$ n, alkoholisch, Darstellung 47.
 —, $\frac{1}{10}$ n-, Darstellung 28.
 —, $\frac{1}{100}$ n-, Darstellung 65.
 Kaliumarsenitlösung 110.
 Kaliumbicarbonat 46.
 Kaliumcarbonat 45.
 Kaliumjodidsalbe, Bestimmung des Jods 98.
 Kaliumpermanganatlösung, Titerermittlung 121.
 Kaliumpersulfat 126, 130.
 Kalkwasser 44.
 Kobalt, mit Cyankalium 145.
 Kohlensäuregehalt der Luft 43.
 — des Wassers 42.
 Kötstorfzahl 52.
 Kupferbestimmung, jodometrisch 108.
 — mit Rhodanammon 145.
- Laugen 39, 44.
 Lavendelöl, Bestimmung des Linalylacetates 57.
 Lebertran, Jodzahl 118.
 —, Säurezahl 55.
 —, Verseifungszahl 55.
 Leinöl, Jodzahl 118.
 Lithiumcarbonat 45.
- Magnesium, jodometrische Bestimmung 101.
 Mandelöl, Jodzahl 118.
 Mangan, oxydimetrisch 127, 130.
 Manganoxyd 94.
 Mangansuperoxyd 95, 125, 126.

- Meerzwiebelessig 38.
 Mennige 95, 126.
 Merkurisalicylsäure 113.
 Meßgefäße 4.
 —, Prüfung 8.
 Methylorange, Indicator 22.
 Milchsäure 38.
 Mineralsäuren, Bestimmung 31.
 Molekular-normale Lösungen 13.
 Morphin im Opium 79.
 — im Opiumextrakt und in den Tinkturen 83.
 — in abgeteilten Pulvern 83.
- Natriumkarbonat, Bestimmung 45.
 —, Urteritersubstanz 24.
 Natriumoxalat, Urteritersubstanz 29.
 Natriumsuperoxyd 97.
 Natriumthiosulfatlösung, $\frac{1}{10}$ n-, Darstellung 87.
 Natronlauge, $\frac{1}{10}$ n-, kohlenstofffrei, Darstellung 28.
 Nickel, mit Cyankalium 145.
 Nikotin in Tabakblättern 79.
 Nitrate 41, 126.
 —, mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat 136.
 Normallösungen 11.
- Olivenöl, Jodzahl 118.
 Organische Säuren, Bestimmung 37.
 Organische Substanz im Trinkwasser 131.
 Oxalsäure, acidimetrisch 37.
 —, oxydimetrisch 126.
 Oxydimetrie 120.
 Ozon 97.
- Perborax 97, 127.
 Perkarbonat 97, 127.
 Persulfat 126.
 Perubalsam 61.
 Phenol 108.
 Phenolphthalein, Indikator 21.
 Phosphor, jodometrisch 111.
 Phosphorige Säure, jodometrisch 111.
 Phosphorsäure, mit Uranlösung 149.
 —, mit Ammonmolybdänat 150.
 Polenskezahl 56.
 Protargol, Silbergehalt 142.
 Prüfung der Meßgefäße 8.
 Pyknometer 33.
 Pyridin 43.
- Quecksilber, alkali- und acidimetrische Bestimmung 43.
 —, jodometrisch 112.
 —, mittels Rhodanammon 143.
 Quecksilbercyanid, Cyanbestimmung 115.
 Quecksilberoxydsalbe 144.
 — pflaster 144.
 Quecksilberpraecipitatsalbe 113.
 Quecksilbersalbe 144.
 Quecksilbersalicylat 113.
- Reichert-Meissl'sche Zahl 56.
 Rhodanammonlösung, $\frac{1}{10}$ n 134.
 Rhodanwasserstoffsäure, jodometrisch 115.
 —, mit Silbernitrat 135.
- Sabadillsamen, Alkaloidbestimmung 78.
 Salpetersäurebestimmung, als Ammoniak 41.
 —, oxydimetrisch 126.
 Salpetrige Säure, jodometrisch 102.
 — —, oxydimetrisch 127.
 Sandelöl, Bestimmung des Santalols 58.
 Santonin 39.
 Salzsäure, $\frac{1}{4}$ n-, Darstellung 24.
 —, $\frac{1}{2}$ n-, Darstellung 47.
 —, $\frac{1}{10}$ n-, Darstellung 28.
 —, $\frac{1}{100}$ n-, Darstellung 65.
 —, verdünnte, Bestimmung 32.
 —, konzentrierte, Bestimmung 35.
 Sauerstoff, in Wasser gelöst 97.
 Säuren, acidimetrische Bestimmung 31.
 —, jodometrische Bestimmung 94.
 —, konzentrierte, » 35.
 —, verdünnte, » 31.
 Säuregrade von Fetten und Oelen 46.
 Säure von Metallsalzen, acidimetrische Bestimmung 36.
 Säure von Metallsalzen, jodometrische Bestimmung mit Jodid-Jodat-Gemisch 94.
 Säurezahlen 46, 49.
 Schwefel in löslichen Sulfiden 112.
 Schwefelsäure, konzentrierte 35.
 —, verdünnte 31.
 —, rauchende 35.
 — in Salzen mittels Benzidin 35.
 — —, jodometrisch 99.
 Schweflige Säure, jodometrisch 111.
 Schwefelwasserstoff 112.
 Schweinefett, Jodzahl 118.
 —, Säuregrad 55.
 Seifen, Bestimmung des freien Alkali 84.
 Senfölbestimmung 145.
 Senfpapier 148.
 Senfsamen 148.
 Senfspiritus 148.
 Sesamöl, Jodzahl 118.
 Silber, Bestimmung, nach Mohr 141.
 —, » » Volhard 142.
 —, » » Gay-Lussac 142.
 Silbernitratlösung, $\frac{1}{10}$ n, Darstellung 133.
 Spez. Gew. von Flüssigkeiten, Bestimmung 33.
 Spiegeleisen, Manganbestimmung 128.
 Stechapfelblätter, Alkaloidbestimmung 78.
 Sublimatpastillen 113.
 Sublimatverbandstoffe 113.
 Sulfite 111.
 Superoxyde, jodometrisch 94.
 —, oxydimetrisch 127.
- Tamarindenmus, Säuregehalt 63.
 Tellursäure 36.
 Thymianöl, Bestimmung des Thymols 57.
 Thiosulfate 111.

- Titan, 3 wertiges, Titrationsen mit demselben 130
Tollkirschenblätter, Alkaloidbestimmung 75.
Tollkirschenextrakt, Alkaloidbestimmung 75.
Tollkirschenwurzel, Alkaloidbestimmung 76.
Tolubalsam 62.
Trichloressigsäure 38.
- Ueberchlorsäure, mit Titanosulfat 130.
—, mit Ferrosulfat 139.
—, Bestimmung des Chlors 140.
Uebermangansäure, jodometrisch 99.
Unterphosphorige Säure, jodometrisch 111.
Urtitersubstanzen 13.
- Vanadin, 4 wertiges 130.
- Verseifungszahl 46, 55.
- Wacharten 50.
Waschmittel, Superoxyd-Sauerstoff 97.
Wasserstoffsuperoxyd, jodometrisch 95.
—, oxydimetrisch 127, 130.
— -lösung, Säuregehalt 63.
Wismut, jodometrisch 100.
Wismutsäure 94.
- Zeitlosensamen, Alkaloidbestimmung 78.
Zimmtöl, Bestimmung des Zimmtaldehyds 57.
Zinnchlorür, jodometrisch 112.
Zink, mit Cyankalium 145.
—, mit Ferrocyankalium 145.
—, mit Schwefelnatrium 145.
Zucker, Bestimmung 150.

Berichtigung.

S. 95 unten. Zur Bestimmung des Gehaltes von Wasserstoffsuperoxyd werden 10,0 g der Lösung zu 100,0 ccm verdünnt und sodann werden 10,0 ccm dieser verdünnten Lösung mit 1,0 g Jodkalium und 5 bis 10 ccm verdünnter Schwefelsäure verfaßt etc.

