R. Weinland

Anleitung für das Praktikum in der Massanalyse

Dritte, neubearbeitete Auflage

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0001-2
DFG

Dv 4531 3

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0002-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0003-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0004-9
DFG

Anleitung für das Praktikum

in der

Massanalyse

und den

massanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuchs V.

Verfaßt von

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0005-5
DFG

ALLE RECHTE VORBEHALTEN.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Med.-Naturwiss. Abt. –
DÜSSELDORF
V 4574

DRUCK VON H. LAUPP JR IN TÜBINGEN.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0006-1
DFG

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.**

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0007-6 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0008-2
DFG

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 alkalmetrischen 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.**

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0009-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0010-2
DFG

Inhaltsverzeichnis.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0011-8
DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0012-4
DFG

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0013-9 DFG

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 Reaktion[1]) 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 Koninck[2]) 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0014-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0015-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0016-6
DFG

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-Lussacsche Silbertitration. 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 (Titriermethode»), der letztere durch das 1855 erschienene »Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode« (1910 in 8. Aufl. erschienen). Schwarz schuf den Namen Maßanalyse. Außerdem setzte er in der Jodometrie anstelle der von Bunsen verwendeten schwefligen 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 Urtitersubstanz 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0017-2
DFG

Meßgefäße.

Die Maßeinheit bildet nach den Vorschriften der Normaleichungskommission[1]) 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° geeicht[2]).

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 Temperatur[3]):

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0018-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0019-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0020-8
DFG

Bei 17,5° 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° 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° 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°, 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. Schlösser[2]) 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 Dunstdruck 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0021-3 DFG

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. Schlösser[1]) 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 liegt[2]).

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-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0022-9 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0023-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0024-0
DFG

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 E + 15° 25 ccm A + 15°

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° benützen, 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 ist[1]). 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 1/10 n-Lösungen	1/1 n-HCl	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 benützt werden, die teils auf das Mohrsche Liter, teils auf das wahre bezogen sind.

1) Oder man benützt für Wasser und 1/10 n-Lösungen die Kolben mit Marken für verschiedene Temperaturen (S. 4).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0025-6 DFG

Temperatur Grad	Wasser und 1/10 n-Lösungen	1/1 n-HG	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 1/1 n-Salzsäure Wasser von 20° benutzt, so ergibt sich aus der Tabelle, daß 1 Liter 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 begeht 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; Schlösser, 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. Schlösser, 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 Titriermethode, Braunschweig 1910.

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

3) Sehr genaue Meßgeräte liefert die Firma H. Göckel u. Co. in Berlin NW. 6 Luisenstr. 21.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0026-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0027-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0028-3
DFG

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 Becherglas[1]) 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 Gesamtinhalt 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 ccm	
bis einschließlich	200	400	600	1000	1500	2000 ccm	
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	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 Göckel[2]) 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0029-2 DFG

Am genauesten sind Vollpippeten 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 Glashahnbürette[1]), 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 Hugershoff in Leipzig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0030-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0031-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0032-5
DFG

Lösungen.

1. Normallösungen.

Eine Normallösung enthält 1 g-Aequivalent-Gewicht[1]) des bei der betreffenden Reaktion reagierenden Elementes oder Jons (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-Lösung[2]) einer einbasischen Säure in 1 Liter 1 g Mol.[3]), z. B. n-Salzsäure 36,47 g HCl, eine solche einer zweibasischen Säure $^1/_2$ 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 $^1/_2$ g-Mol. einer zweisäurigen im Liter.

Eine	$^1/_2$	n-Lösung enthält	$^1/_2$	g	Aequivalentgewicht
»	$^1/_{10}$	» »	$^1/_{10}$	»	»
»	$^1/_{100}$	» »	$^1/_{100}$	»	»
»	2fach	» »	2	»	»

Es ist in der Maßanalyse üblich, die auf O = 16 basierten Atomgewichte zu benützen und nicht die auf H = 1[4]) 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
$^1/_2C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$	63,02	62,51
$^1/_{10}$ J	12,692	12,590
$^1/_{10}$ $AgNO_3$	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 $= \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Wertigkeit des Metalles}}$, 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 Benützung der auf O = 16 bezogenen Atomgewichte vor.

5) Die Atomgewichte dieser Auflage sind der Tabelle der internationalen Atom-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0033-0 DFG

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 $^1/_1$ n-Lösung dieser Stoffe enthält, und wieviel g Jodsäure, Kaliumtetraoxalat, $C_2O_4HK . C_2O_4H_2 . 2H_2O$, Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ für 1 Liter $^1/_{10}$ 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 $^1/_5$ n-, $^1/_{10}$ n- und verdünnteren Lösungen, selten mit konzentrierteren.

Demnach enthält 1 Liter $^1/_{10}$ n-Jodlösung $^1/_{10}$ g-Aequivalentgewicht = $^1/_{10}$ g-Atom = 12,692 g Jod; 1 Liter $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung $^1/_{10}$ Mol = 24,82 g $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$, da 2 Mol. hiervon beim Uebergang in Tetrathionat 1 Atom Sauerstoff (= 2 Atome Jod) brauchen ($2S_2O_2 + O = S_4O_5$).

1 Liter $^1/_{10}$ n-Arsenigsäurelösung enthält $^1/_4 \frac{As_2O_3}{10}$, 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 $^1/_{10}$ n-Kaliumbichromatlösung enthält $^1/_6 \frac{Cr_2O_7K_2}{10}$, da 1 Mol. Kaliumbichromat in saurer Lösung 3 Atome O = 6 Aequivalente = 6 Atome Jod liefert[1]); wie viel g $Cr_2O_7K_2$ muß man lösen?

1 Liter $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung enthält $^1/_5 \frac{MnO_4K}{10}$, da 1 Mol. MnO_4K in saurer Lösung 2,5 Atome O (= 5 Atome Jod) liefert;

1 Liter $^1/_{10}$ n-Oxalsäure enthält $^1/_2 \frac{C_2O_4H_2 . 2H_2O}{10}$, da 1 Mol. Oxalsäure 1 Atom O (= 2 Aequivalente) zur Oxydation braucht.

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

Bei den Fällungsanalysen mit Silbernitrat ist das Silber der wirksame Stoff; deshalb enthält eine $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung 1 g-Aequivalentgewicht Ag = $^1/_{10}$ Mol $AgNO_3$, und entsprechend eine $^1/_{10}$ n-Natriumchloridlösung, sowie eine $^1/_{10}$ n-Ammoniumrhodanidlösung je-

gewichtskommission für 1911 entnommen. Für die Rechnungen sind die Rechentafeln von Küster (1911 in 11. Auflage erschienen) sehr zu empfehlen.

1) In der Acidimetrie würde 1 Liter $^1/_1$ n-Kaliumbichromatlösung $^1/_2$ Mol enthalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0034-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0035-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0036-7
DFG

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

Wie viel Mole enthält eine $^1/_1$ n-Kaliumnitrat-, $^1/_1$ n-Kaliumsulfat-, $^1/_1$ n-Calciumchlorid-, $^1/_1$ n-Aluminiumchlorid-, $^1/_1$ 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 $^1/_{100}$-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 $^1/_{10}$ n-Jodsäurelösung $^1/_{50}$ oder $^1/_{60}$ Mol Jodsäure je nach der Reduktion zu Jod oder Jodwasserstoff enthalten; und außerdem würde in 1 Liter einer $^1/_{10}$ n-Jodsäurelösung im alkalimetrischen System $^1/_{10}$ 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 (Kaliumpermanganat, Uranylnitrat).

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. Aendert 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0037-3
DFG

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

Vielfach geprüft worden sind: Natriumcarbonat, Natriumoxalat, Oxalsäure, Kaliumtetraoxalat, Jod, Kaliumbichromat, Kaliumbijodat (Kaliumbromat), Silber, Natriumchlorid[2]).

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 gewichtsanalystische Bestimmung (bei $^1/_{10}$ n-Salzsäure). n-Lösungen aus Urtitersubstanzen kontrolliert man mit einer anderen Urtitersubstanz, z. B. $^1/_{10}$ n-Jodlösung mit $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 etweder 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0038-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0039-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0040-9
DFG

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 $^1/_1$-, $^1/_2$-, $^1/_5$- oder $^1/_{10}$-n-Lösungen.

Der Neutralisationspunkt zwischen Säuren und Basen läßt sich nach F. W. Küster[1]), M. Grüters 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 Ostwald[2]) 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 undissociierte Säure über[3]).

Aus den Untersuchungen von A. Hantzsch[4]) 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 Jonen spaltet, oder wenn Jonen 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0041-5
DFG

$C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ — azoid, gelb

$C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : \overset{Cl}{\dot{N}}(CH_3)_2$ — chinoides, rotes Salz

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:

$$NaO_3S . C_6H_4 . N : N . C_6H_4N(CH_3)_2.$$

In dieselbe azoide Form geht das feste, rote Helianthin[1]), die freie Säure des Methyloranges, beim Lösen in Wasser über:

$$HO_3S . C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 \text{ oder } C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2H.$$
$$\dot{S}O_3$$

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 wieder[2]):

Helianthin

fest, rot: $C_6H_4 . SO_3$, $\dot{N}H$, $\dot{N}$, $\ddot{C}_6H_4 : N(CH_3)_2$ — chinoides inneres Salz

$\xrightarrow{H_2O}$

in wässeriger Lösung, orange: $C_6H_4 . SO_3$, $\dot{N}$, $\ddot{N}$, $\dot{C}_6H_4 . N(CH_3)_2H$ — azoides

$\rightleftharpoons$

orange: $C_6H_4 . SO_3H$, $\dot{N}$, $\ddot{N}$, $\dot{C}_6H_4N(CH_3)_2$ — Dimethylaminazobenzolsulfonsäure

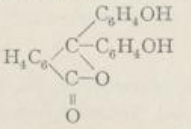
Methylorange fest und in Lösung orange: $C_6H_4 . SO_3Na$, $\dot{N}$, $\ddot{N}$, $C_6H_4N(CH_3)_2$ — Dimethylaminazobenzolsulfonsaures Salz

$\xrightarrow{+NaOH}$

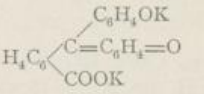
$\xrightarrow{+HCl}$

Methylorange und Helianthin in salzsaurer roter Lösung: $C_6H_4 . SO_3H$, $\dot{N}H$, $\dot{N}$, $\ddot{C}_6H_4 : N(CH_3)_2$, $\dot{C}l$ — chinoides Chlorid

Dem Phenolphtalein[3]) kommen in neutraler oder saurer farbloser Lösung einerseits, in alkalischer roter andererseits folgende Strukturformeln zu:



lactoid, farblos



chinoid, rot

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0042-0
DFG

Auf Zusatz von Säure und Lauge gerieten die roten Phenolphthalein-Lösungen wieder entfärbt, indem sich vermutlich die Alkalisalze der Oxytriphenyl-Karbinol-carbonsäure bilden:

In den Lösungen der Indikatoren ist nach dem Gesetz der Massenwirkung die Reaktion der nebeneinander abergehenden Formen dynamisch. In der roten Phenolphthaleinlösung bestehen sich chinoide, lactoide und Carbinol-Form, in der orange gefärbten wässrigen Helianthinlösung chinoide und chinoiden Form. Das Gleichgewicht muß sich jedoch bei einem bestimmten Indikator schon bei kleinen Acidzusätzen der Konzentration der Wasserstoff- bezw. 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 gehen[1].

Ein Gleichgewicht findet für jeden Indikator bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen statt. Nernst hat für Versuche mit Salicyl-, Fela[2]- und Handa[3]-Öl einige der gebräuchlichsten Indikatoren die Wasserstoffionenkonzentration beim Farbenumschlag ermittelt, und zwar durch Herstellung von geringen Wasserstoffionenkonzentrationen durch Zusatz von Natriumacetat zu Essigsäure und von Ammoniak zu Ammoniumchlorid, und schließlich durch Reduzierung der Zahl der weiteren Methylformiat in wässriger Lösung durch Hydrolyse zwecks Wasserstoffionen gelehrt hat, daß der Farbenumschlag des angeführten Indikators eintritt.

Die Werte der folgenden Tabelle zusammen, wenn nicht bemerkt ist, von Fela.

Indikator	Farbe	Conc. der H-Ionen	Conc. der OH-Ionen bei entsprechender Farbe
Dimethyl-gelb	orangerot	$10^{-3,0}$	10^{-9}
Phenolphthalein	farblos	$10^{-8,2}$	10^{-6}
	Violettrot	$10^{-9,2}$	$10^{-5,0}$
Lackmus	Blaurot	$10^{-6,7}$	$10^{-7,3}$

1) Siehe besonders A. Thiel, „Der Stand der Indikatorenfrage in der Beurteilung Chemischer und Biologisch-Medizinischer Vorgänge" von F. B. Ahrens, Stuttgart 1911.

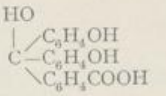
2) Da Indikatoren gleichzeitig Säure und Base sind, handelt es sich in einer wässrigen Lösung um zwei verschiedene Gleichgewichte, vgl. A. Thiel l. c.

3) Z. f. Elektrochemie 10, 295, 305, 1904.

4) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42, 2078, 1909.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0044-2
DFG

Auf Zusatz von sehr viel Lauge werden die roten Phenolphtaleinlösungen 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 anzunehmen [1]). In der roten Phenolphtaleinlösung befinden sich chinoide, lactoide und Carbinol-Form, in der orange gefärbten wässrigen Helianthinlösung [2]) azoide und chinoide Form. Das Gleichgewicht muß sich jedoch bei einem brauchbaren Indikator schon bei kleinen Aenderungen der Konzentration der Wasserstoff- bezw. Hydroxylionen sehr stark auf die eine oder andere Seite verschieben, sodaß keine Mischfarben auftreten. Beim Phenolphtalein 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 gehen [1]).

Die Umlagerung findet für jeden Indikator bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen statt. Nernst hat im Verein mit Salesky [3]), Fels [3]) und Handa [4]) 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 bei nebenstehender Farbe
Tropaeolin 000	orangerot	$10^{-11,2}$	$10^{-2,6}$
Phenolphtalein	rot	$10^{-7,8}$	10^{-6}
	farblos	$10^{-7,5}$	$10^{-6,3}$
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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0045-7 DFG

Indikator	Farbe	Conc. der H-Ionen bei nebenstehender Farbe	Conc. der OH-Ionen bei nebenstehender Farbe
p-Nitrophenol	gelb	$10^{-6,7}$	$10^{-7,1}$
	farblos	$10^{-6,1}$	$10^{-7,7}$
Methylorange	gelb	$10^{-5,2}$	$10^{-8,6}$
	orange	$10^{-4,1}$	$10^{-9,7}$
	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	$10^{-2,05}$	$10^{-11,15}$
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}	$10^{-7,8}$
Azolithmin [2])	rosa mit Stich nach violett	10^{-6}	$10^{-7,8}$
	violett	10^{-7}	$10^{-6,8}$
	blauviolett	10^{-8}	$10^{-5,8}$
	blau	10^{-9}	$10^{-4,8}$
Rosolsäure [2])	hellbräunlich	10^{-3}	$10^{-10,8}$
	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 Phenolphtalein, Lackmus, p-Nitrophenol und Methylrot. Die Konzentration der OH-Ionen beim Farbenumschlag 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	$4,6.10^{-4}$	C_6H_5COOH	$0,6.10^{-4}$
p-Nitrophenol	$2,3.10^{-7}$	HCO_3—H	$3,04.10^{-7}$
Rosolsäure	$1,1.10^{-8}$	HS—H	$0,57.10^{-7}$
Phenolphtalein	$8,0.10^{-10}$	BO_3H_2—H	$0,17.10^{-8}$
HCOOH	$2,14.10^{-4}$	CN—H	$0,13.10^{-8}$
CH_3COOH	$0,18.10^{-4}$	C_6H_5O—H	$0,13.10^{-9}$

1) Nach Handa, l. c.; s. auch unten S. 23.

2) Nach Salm, Z. physik. Chemie **57**, 500. 1907; s. daselbst für eine große Zahl von Indicatoren die betreffenden Werte. 3) l. c.

4) Nernst, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Aufl. S. 504.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0046-3 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0047-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0048-4
DFG

Hiernach ist das Helianthin eine etwa 5 mal so starke Säure, wie die Essigsäure, und die Kohlensäure, $CO_3H - H$, eine etwa 20 mal so starke Säure als Phenolphtalein.

Die Dissoziationskonstante der Base Dimethylaminoazobenzol beträgt $1{,}4.10^{-11}$, diejenige des Ammoniaks $0{,}23.10^{-4}$, die des Anilins $0{,}11.10^{-9}$.

Auf sehr einfache Weise bestimmt man nach Scholtz[1]) 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 Phenolphtalein zuerst die gelbe Farbe der Nitrophenole auf und bei weiterem Zusatz von Kalilauge die rote des Phenolphtaleins. 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,
Phenolphtalein.

Aus der zum Farbumschlag erforderlichen verschiedenen Wasserstoffionenkonzentration der einzelnen Indikatoren ergibt sich auch die von Scholtz[2]) 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 $^1/_{100}$ n-Natronlauge der Umschlag statt bei

	Phenolpht.	Lackmus	Rosols.	p-Nitrophenol	Methylorange
nach Zusatz von ccm $^1/_{100}$ 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

	Phenolpht.	Lackmus	Rosols.	p-Nitrophenol	Methylorange
ccm $^1/_{100}$ 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 Indikators ermittelten Titer einer Lösung bei Titrationen mit einem anderen Indikator in der Regel nicht benützen kann, und daß ferner die Richtung der Titration dieselbe sein muß wie bei der Einstellung. Die Unterschiede werden groß bei $^1/_{10}$ n- und verdünnteren Lösungen. Bei $^1/_1$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0049-3
DFG

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 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 Phenolphtalein verwenden und eine kohlensäurefreie Lauge, so träte Rotfärbung ein, wenn eine Spur Alkali über die Neutralisation hinaus zugesetzt worden ist. Die Unterschiede sind bei 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 Umschlags gesunken wäre. Dagegen ist beim Phenolphtalein 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 Phenolphtalein. Angenommen man fügt zu einer verdünnten Lösung von Ammoniak nach Zusatz von Methylorange 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 Phenolphtalein 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 Phenolphtaleins ausreichen würde. Ammoniak als schwache Base ist in wässriger Lösung nur wenig dissoziiert, die Lösung daher arm an Hydroxylionen. Und andererseits ist das Phenolphtalein eine sehr schwache Säure, sein Ammoniumsalz wird

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0050-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0051-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0052-6
DFG

daher weitgehend hydrolytisch[1]) gespalten sein wie etwa Cyankalium in wässriger Lösung in Kaliumhydroxyd und Blausäure, d. h. das Phenolphtalein 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 Phenolphtalein als Indikator ungenau; denn durch Zusatz von Salzsäure zu der Ammoniaklösung entsteht Ammoniumchlorid, wodurch die Konzentration der Hydroxylionen vermindert wird. Eine durch Phenolphtalein 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.

Phenolphtalein 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 Phenolphtalein als Indikator benützt, frei sein von Kohlensäure, $NaHCO_3$ rötet Phenolphtalein nur ganz schwach. Titriert man eine Säure mit einer kohlensäurehaltigen Lauge, die gegen Methylorange eingestellt ist, mit Phenolphtalein als Indikator, so wird Rotfärbung erst bei einem Mehrverbrauch an Lauge eintreten, da das Karbonat derselben bei Methylorange wie Alkalihydroxyd wirkt, beim Phenolphtalein aber als $NaHCO_3$ fungiert und die Lauge schwächt. Titriert man andererseits eine kohlensäurehaltige Lauge mit Säure, so wird bei Phenolphtalein 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 Dissociationstheorie! 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0053-1
DFG

den Phenolphtalein benützen, so muß man in der Hitze titrieren. Die Darstellung einer kohlensäurefreien Lauge s. u. S. 28. Ev. benutzt man das stets kohlensäurefreie Barytwasser. Konzentration der Phenolphtaleinlösung: 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 $^1/_1$ und $^1/_5$ n-Säuren, weniger scharf bei $^1/_{10}$ n-Säuren; übrigens erhält man bei einiger Uebung 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 ccm[1]).

Methylorange kann nicht beim Titrieren in der Hitze benützt werden. Besonders in erwärmter verdünnter Salpetersäure ist es völlig unbrauchbar[2]).

Kohlensäure[3]), 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 Phenolphtalein dem Methylorange vorzuziehen (in kohlensäurefreier Lösung siehe unten S. 29), da nach Küster und Sörensen[4]) zur Titration von Lauge zum Neutralpunkt für Methylorange in kohlensäurefreier Lösung zu viel, in kohlensäurehaltiger 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 dissociiert ist als in reinem Wasser, auf Methylorange rötend. Verdünnte Ammoniaklösungen, die von Phenolphtalein nicht gerötet werden, färben sich auf Zusatz von Chlornatriumlösung und Phenolphtalein.

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0054-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0055-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0056-8
DFG

Säure, ebenso schweflige Säure. Gegen Phenolphtalein verhält sich Phosphorsäure wie eine zweibasische Säure; Lackmus schlägt bei dieser Säure um, wenn 1,5 Aequivalente 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 Phenolphtalein, zur zweiten gehört der Lackmus.

Für die meisten Fälle kommt man mit Methylorange und mit Phenolphtalein 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 Lunge[1]) 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 Loose[2]) die p-Dimethylamino-azobenzol-o-carbonsäure, $HOOC . C_6H_4 . N : N . C_6H_4N(CH_3)_2$, 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 Phenolphtalein soll nach R. Mellet[3]) die 6 Sulfo-β-naphtol-azo-m-oxybenzoësäure verwendet werden können[4]).

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; Sörensen, 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).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0057-4
DFG

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

Darstellung einer $^1/_1$ und $^1/_{10}$ 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 15 %ig. 1 Liter einer $^1/_1$ n-Salzsäure enthält, da die Salzsäure einbasisch ist, 1 Mol, das sind 36,47 g HCl. Zur Darstellung eines Liters $^1/_1$ 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 Liter[1]). Die so dargestellte Säure ist annähernd normal, aber nicht genau; ihr Titer muß ermittelt werden. Dies geschieht mit reinem Natriumcarbonat[2]). 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 Natriumbicarbonat[3]) und erhitzt bei 150 bis 200° 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 Methylorange[4]) und dann aus einer Bürette[5]) so lange von der zu prüfenden $^1/_1$ n-Salzsäure hinzu, bis die gelbe Lösung gerade zwiebelrot geworden ist[6]); 1 Tropfen einer n-Lauge muß die gelbe Farbe wieder herstellen[7]). 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 = 4 % HCl, was etwas konzentrierter als $^1/_1$ n ist (3,65 g in 100 ccm).

2) Ueber Natriumcarbonat als Urtitersubstanz 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 Farbenumschlag 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0058-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0059-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0060-0
DFG

bonat $\left(=\frac{Na_2CO_3}{2}\right)$ 1000 ccm 1/1 n-Säure brauchen, hätten für 2,0342 g 38,38 ccm 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 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 1/1 n-Salzsäure nötig gewesen. Nach dieser Bestimmung würde 1 ccm der Salzsäure = 1,008 ccm 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.

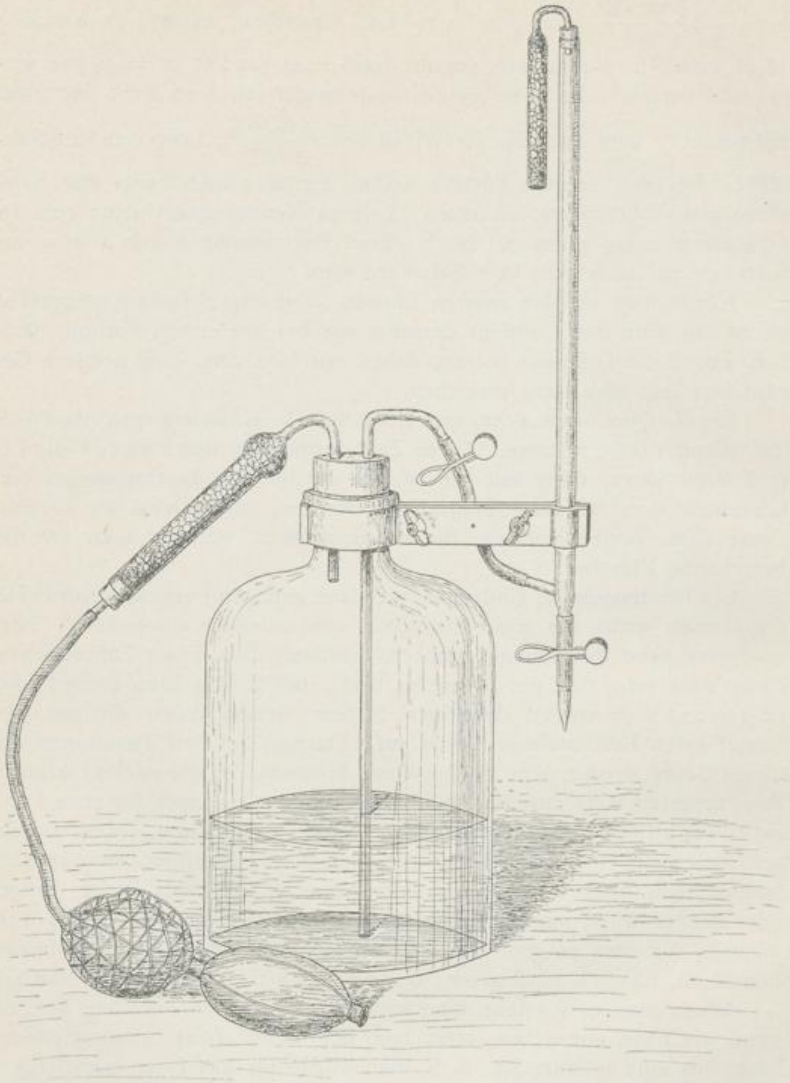
Da die Quotienten 1,009 und 1,008 nahe beieinanderliegen, darf man das Mittel 1,0085 nehmen. Diese Zahl nennt man den Faktor der betreffenden Säure, denn mit ihr müssen die bei den Bestimmungen verbrauchten ccm Salzsäure multipliziert werden, um normal zu werden. Diese Zahl, beziehungsweise ihren Logarithmus,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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0061-6
DFG



Einen geeigneten Luftwaschaufsatz für Maßflüssigkeiten beschreibt Dr. H. Göckel[1]) in der Chem. Ztg. **1911**, S. 279.

Dieser Salzsäure gegenüber stellt man eine 1/1 n-Kalilauge dar. Man löst 80 g Aetzkali (mit Alkohol gereinigt) in etwa 700 ccm Wasser, beseitigt durch allmählichen Zusatz von Barytwasser[2]) die Kohlensäure[3])

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

2) Vanino und Seitter fällen mit Barytwasser heiß.

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0062-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0063-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0064-3
DFG

(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 kohlensäurefreien $^1/_{10}$ 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 $^1/_1$ n-Salzsäure vom Faktor 1,0085 verbraucht, dann ist der Faktor der Lauge $= \frac{11{,}4 \cdot 1{,}0085}{10{,}0}$. (?).

Uebereinstimmung 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 $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ n-Lösungen. Es seien 0,1325 g Natriumcarbonat zu titrieren. Hierfür braucht man 25,0 ccm $^1/_{10}$ n-Säure oder 2,5 ccm $^1/_1$ n-Säure. Andererseits seien 0,1315 g Natriumcarbonat zu titrieren; hierfür braucht man 24,8 ccm $^1/_{10}$ n-Säure oder 2,48 ccm $^1/_1$ n-Säure. Beide Natriumcarbonatmengen unterscheiden sich um 0,7 % (wie berechnet man dies?); dies veranlaßt bei der $^1/_{10}$ Säure einen meßbaren Unterschied, nicht aber (oder kaum) bei der $^1/_1$ n-Säure.

0,05 ccm $^1/_1$ 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 $^1/_1$ 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 Phenolphtalein und Lackmus. Da aber organische Säuren mit Methylorange nicht titriert werden können, braucht man eine kohlensäurefreie Lauge.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0065-8
DFG

beim Titrieren mit $^1/_1$ n-Kalilauge ein gutes Resultat erwarten kann? Diese Ueberlegung ist bei allen Titrationen anzustellen.

Zur Darstellung einer $^1/_{10}$ n-Säure mißt man von der $^1/_1$ 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 kohlensäurefreie 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 $^1/_{10}$ 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 g AgCl = 3,668 g HCl im Liter
2) 0,7224 g » = 3,676 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 $^1/_{10}$ n-Kalilauge her, indem man die $^1/_1$ n-Kalilauge verdünnt und dann mit der $^1/_{10}$ n-Säure vergleicht.

Zur Darstellung eines Liters einer kohlensäurefreien $^1/_{10}$ 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. $^1/_1$ n-Natronlauge kann man nach

1) Event. genügen auch 25,0 ccm.

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

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

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0066-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0067-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0068-5
DFG

diesem Verfahren nur in kleineren Quantitäten bereiten. — Nach Cowles[1]) erhält man eine kohlensäurefreie 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, Sörensen[2]), Lunge[3]). 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 $^1/_{10}$ 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 kohlensäurehaltig sein konnten (daß man Natriumcarbonat direkt titrieren konnte). Aber man kann mit Methyorange organische Säuren nicht titrieren. Für diese müssen Phenolphtalein (einige Tropfen einer alkoholischen Lösung 1 : 100) oder Lackmus[4]) benützt werden. Man führt auch mit diesen Indikatoren die Titrationen bei den eingestellten $^1/_1$ und $^1/_{10}$ n-Lösungen aus.

Sind die Laugen frei von Kohlensäure, dann wird für die $^1/_1$ n-Lauge kein wesentlich anderer Titer gefunden werden als bei Methyorange wohl aber bei den $^1/_{10}$ 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 Phenolphtalein muß natürlich dieser Faktor benützt werden. Sind die Laugen kohlensäurehaltig, so werden erhebliche Differenzen schon bei den $^1/_1$ 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 $^1/_{10}$ n-Salzsäure ermittelt (Indikator Phenolphtalein).

Hämatoxylin und Jodeosin werden bei den Alkaloidtitrationen verwendet, siehe diese, Cochenille (3 g Cochenille, 50 ccm Alkohol, 200 g Wasser digierert 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0069-4
DFG

Zur Ermittlung des Titers einer Säure sind ferner noch vorgeschlagen[1]) worden 1) Calciumcarbonat, ganz rein und trocken, womöglich Doppelspath. Wieviel g entsprechen 10,0 ccm $^1/_1$ n-Säure? Man löst 1—2 g in 50,0 ccm der zu prüfenden $^1/_1$ n-Salzsäure und titriert mit $^1/_1$ n-Kalilauge zurück. 2) Borax[2]), $B_4O_7Na_2 . 10H_2O$ (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 $^1/_{10}$ n-Salzsäure auf Zwiebelrot. Wieviel Liter $^1/_{10}$ n-Salzsäure entspricht 1 Mol Borax. 3) Metallisches Magnesium[3]); man löst in der Säure, deren Titer zu ermitteln ist.

Nach Acree und Brunel[4]) neutralisiert man $^1/_1$ 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 Küster[5]) ermittelt man durch sorgfältige Bestimmung des spez. Gew. der $^1/_1$ 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, Kühling[6]) und Anderen kann man zur Darstellung einer $^1/_{10}$ n-Säure von reiner Oxalsäure ($C_2O_4H_2 . 2H_2O = 126,05$), bez. vom Kaliumtetraoxalat ($C_2O_4H_2 . C_2O_4HK . 2H_2O = 254,2$) 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 $^3/_4$ 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 $^1/_{50}$ Mol = 8,473 g zum Liter (warum $^1/_{50}$ Mol?). Waren die Oxalsäure und das Kaliumtetraoxalat in der Tat ganz rein[7]), so hat man direkt $^1/_{10}$ 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 Natriumkarbonat; hierbei kann Methylorange als Indikator nicht verwendet werden (s. oben S. 20), man muß Phenolphtalein oder Lackmus benützen. 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).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0070-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0071-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0072-7
DFG

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

Nach Phelps und Wood[1]) können Bernsteinsäure, Malonsäure, Benzoesäure, Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid als Urtitersubstanzen für $^1/_{10}$ n-Natronlauge und Barytlösung mit Phenolphtalein als Indikator benützt werden, nach Rupp[2]) Borax bei Gegenwart von Glycerin. Von anderen wurde reiner Weinstein empfohlen, Indikator Phenophtalein; wieviel ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge entspricht $^1/_{10}$ Mol Weinstein?

Endlich vergleicht man die alkali- und acidimetrischen Lösungen mit jenen, welche bei der Jodometrie, der Oxydimetrie oder bei den Titrationen mit $^1/_{10}$ 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, Kaliumbijodat ($JO_3K . JO_3H$), Ammoniumtrijodat[3]) stellt man eine $^1/_{10}$ n-Lösung her (wieviel g sind das?). Man titriert mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge: Gleiche ccm müssen einander neutralisieren.

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

$$JO_3K + 5KJ + 6HCl = 6J + 6KCl + 3H_2O.$$

Von der Menge der zugesetzten Säure ist es abhängig, wieviel Jod man erhält. Eine $^1/_{10}$ n-Kaliumjodatlösung enthält $^1/_{60}$ 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 $^1/_{10}$ n-Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure) hinzu und mißt das ausgeschiedene Jod mit einer eingestellten $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung: Man muß 25 ccm hiervon brauchen (?).

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

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

$^1/_1$ und $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure stellt man wie die entsprechenden Salzsäuren dar und ermittelt den Titer mit Natriumcarbonat und bei der $^1/_{10}$ 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 $^1/_1$ 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, 503.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0073-3
DFG

bestimmt man das spez. Gew. mit einem Araeometer, entnimmt einer Tabelle den entsprechenden Prozentgehalt und verdünnt dann wie oben. Es sei eine etwa 25 %ige Salzsäure zu titrieren. Da die 1/1 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 1/2 normal ist, nicht mehr verdünnt, sonst fügt man Wasser bis etwa zu dieser Konzentration hinzu und titriert mit 1/1 n-Lauge unter Benützung desjenigen Indikators, für den der Titer der Lauge gilt. Wenn möglich nimmt man Methylorange. Sehr verdünnte Säuren titriert man mit 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 Aräometer 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 (1/1 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 werden[1]).

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

Beim Titrieren mit 1/1 n-Lösungen rechnet man stets in dieser Weise: Durch Multiplikation der verbrauchten ccm 1/1 n-Lö-

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0074-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0075-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0076-0
DFG

sung mit dem $^1/_{1000}$ g Aequivalentgewicht des titrierten Stoffes erfährt man dessen Menge. Mit was multipliziert man beim Titrieren mit $^1/_{10}$ 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 $\frac{15^0}{4^0}$ bezeichnet wird; das Pyknometer[2]) 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 Börnstein[3]).

---

1) Spez. Gew. = $\frac{\text{Gew. der Flüssigkeit oder des Körpers}}{\text{Gew. einer Wassermasse von } 4^0 \text{ vom Vol. der Flüssigkeit oder des Körpes}}$ oder d $= \frac{P}{v}$ oder = Gewicht von 1 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 Pyknometeren

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 Göckel u. Comp. 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,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0077-5 DFG

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 Marchlewski [1]) 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 wird [2]). 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 Dimazo [3]) 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:

$d\frac{15^0}{4^0}$	% 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0078-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0079-0
DFG

[illegible] 100,0 ccm der Säure wiegen somit 108,0 g und hiernach sind in 100,0 g enthalten: 108,0 : 17,4 = 100 : y, y = 16,1 %.

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 nur 0,03 % zu hoch oder zu niedrig sein.

Eine Säure von 1,080 spez. Gew. enthält nach der Tabelle von Lunge und Marchlewski[1]) 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[2]: 25,0 ccm der Säure sollen 20,7 ccm n-Lauge gebraucht haben, dies entspricht 16,05 % Salzsäure. Man überschreitet also, wenn man mit den angegebenen Mengen Säure und Lauge arbeitet, die Fehlergrenze, 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 officinellen Salzsäuren (von rund 25 und 12,5 %) der Salpetersäure (von 25 %) und der verdünnten Schwefelsäure (von rund 16 %) titrimetrisch bestimmen. Es schreibt den Indikator Dimazo[3]) 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 recht konzentrierten Säuren sehr ins Gewicht fällt.

[illegible] mit Wasser von 4° Lösungen stets verwendet werden. Die Korrektur ist [illegible] gewöhnlich klein.

1) Bei der 36proz. Salzsäure besteht die Bemerkung, daß die vor 2 multiplizierten Zahlen der spez. Gew., welche nach dem Kremann stehen, [illegible] den Prozentgehalt der Säure angeben:

$\frac{15°}{4°}$	% HCl
1,010	2,24
1,020	4,45
1,040	8,10
1,060	10,35
1,085	12,57
1,150	20,17
1,200	25,17

Lunge und Marchlewski (Tabellen von Landolt und Börnstein 3. Aufl. S. 360).

2) Die Berechnung, wie viel ein Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 ccm ausmacht, ist für alle maßanalytischen Bestimmungen anzuführen.

3) Dimazo ist Azobenzol-Dimethylanilin-disulfosäure.

Zu berechnen, wieviel ccm $^1/_1$ n-Kalilauge 25,0 ccm einer Salzsäure brauchen, die durch Verdünnen von 50,0 ccm 25%iger Säure vom spez. Gew. 1,126 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ zu 250,0 ccm erhalten wurde. Ferner wieviel ccm $^1/_1$ n-Kalilauge 10,0 ccm verdünnter Salzsäure von 12,5% mit dem spez. Gew. 1,062 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ zur Neutralisation verbrauchen [1]).

Konzentrierte Säuren müssen abgewogen werden behufs Titration. Man wägt z. B. etwa 5 g konzentrierte Schwefelsäure [2]) 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 $^1/_1$ oder $^1/_{10}$ 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 Verdünnnng 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 $^1/_1$ n-Kalilauge (Phenolphtalein). Raschig, v. Knorre, Chem. Ztg. **1910**, 405. S. hierüber auch unter Jodometrie.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0081-7
DFG

Das Aequivalentgewicht der Jodsäure sei zu bestimmen unter Verwendung von $^1/_{10}$ 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 Phenolphtalein 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 Alkaliboraten[1]) bestimmt man folgendermaßen: In einem Teil der Lösung (25 ccm einer solchen von etwa 5,0 g $B_4O_7Na_2 . 10H_2O$ zu 100) ermittelt man mit $^1/_1$ 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 $^1/_1$ n-Säure (ohne Methylorange) (welche Stoffe befinden sich jetzt in der Lösung?), fügt 50 g Glycerin hinzu und titriert wie oben mit $^1/_1$ n-Lauge[2]) (Phenolphtalein).

Wie Borsäure wird nach A. Rosenheim und M. Weinheber[3]) die Tellursäure durch Glycerin zu einer dem Phenolphtalein 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 $^1/_1$ oder $^1/_{10}$ 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 $^1/_4$ 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 Phenolphtalein 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 Aluminiumsalzen[4]). Wenn sich hierbei basische Salze abscheiden, wie z. B. bei Kupfersulfat[5]), 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 $^1/_{10}$ 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 Einzelnheiten s. Beckurts-Lüning, Die Methoden der Maßanalyse, S. 222.

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0082-2
DFG

2. Organische Säuren.

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

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

Die verwendete Lauge reinigt Gel. zum zum Kohlensäure oder man stellt sie der Bitter titriert.

Für die anzuwendende Menge gilt das bei der Mineralsäuren Gesagte. Vom D. A. V. werden titriert:

Ameisensäure, 1 ccm 1/1 n-Lauge = 46 g HCOOH.

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

Nach Tassilo[1]) kann man die Ameisensäure auch so bestimmen, daß man in völlig neutraler Lösung mit überschüssigem Brombromkalium kocht und dann die gebildete Bromwasserstoffsäure titriert.

$$HCOOK + Br_2 = KBr + HBr + CO_2.$$

Man kann auch die gebildete Bromwasserstoffsäure nach Volhard mit 1/10 n-Silberlösung bestimmen, s. u. unter Fällungsanalysen.

Essigsäure. Gehalt mindestens 96 % CH_3COOH.

Etwa 5 g (in einem Meßkolben abgewogen) auf mit 500,0 ccm, besser auf 1000 ccm verdünnt und 100 bzw. 25,0 ccm titriert. — Die Bestimmung des Gehaltes der 96%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 (Excentrat) oder Weinsäure, wenn keine reducierenden Substanzen vorhanden sind, frei, dest. über, titriert.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0084-4
DFG

2. Organische Säuren.

Organische Säuren titriert man mit Phenolphtalein 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 $^1/_1$ n-Lauge = ? 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 Joseph[1]) kann man die Ameisensäure auch so bestimmen, daß man in völlig neutraler Lösung mit überschüssigem Bromwasser kocht und dann die gebildete Bromwasserstoffsäure titriert:

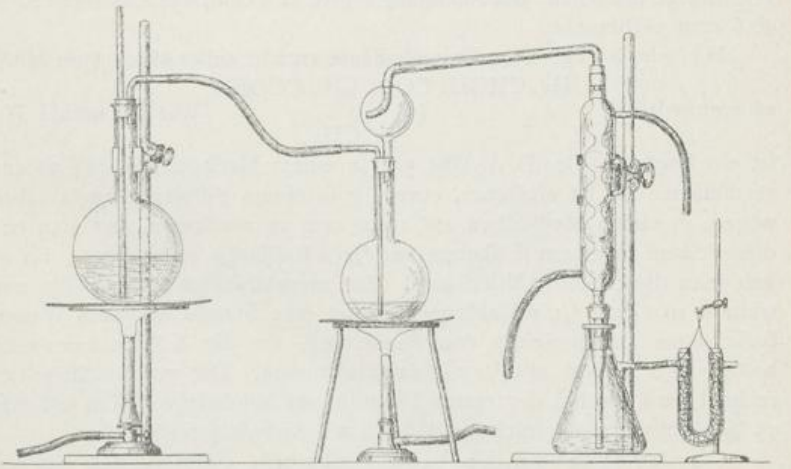
$$HCOONa + Br_2 = NaBr + HBr + CO_2.$$

Man kann auch die gebildete Bromwasserstoffsäure nach Volhard mit $^1/_{10}$ 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 bezw. 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0085-9
DFG

frei und treibt sie durch einen Wasserdampfstrom in $^1/_5$ n-Lauge. Hierbei muß Kohlensäure von der vorgelegten Lauge sorgfältig abgehalten werden; dem Wasserdampfentwicklungsgefäß setzt man aus demselben Grunde Kalilauge oder Barytwasser zu.

Essig[1]) stellt annähernd eine $^1/_1$ n-Essigsäure vor (wie viel ccm entsprechen 10,0 ccm $^1/_1$ 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 hykroskopische 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Kalilauge brauchen. Die Rechnung ergibt 32,8 ccm, während reine Säure 30,6 ccm verbraucht.

Milchsäure. Die offizielle Säure enthält außer Milchsäure Milchsäureanhydrid[2]), $\begin{array}{l} CH_3 . CHOH . COO . CH . COOH. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array}$ 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 $^1/_1$ n-Kalilauge zu titrieren. So erhält man die Prozente Milchsäure. Zur neutralisierten Lösung fügt man weitere 10,0 ccm $^1/_1$ n-Kalilauge, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade unter Darüberleiten von Wasserstoff, um die Kohlensäure abzuhalten, und titriert mit $^1/_1$ 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, $C_{10}H_{16}O_4$, zweibasisch. Formel! Wie viel ccm $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0086-5 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0087-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0088-6
DFG

zum Beweis der Identität. Man löst etwa 0,5 g bei 80° getrockneter Säure in 20 ccm Alkohol und titriert mit 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 (Phenolphtalein als Indikator). Katz[1]), Thäter[2]), Görlich[3]).

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 Phenolphtalein, 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 1/1 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 Gewichtsprozente 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 1/1 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 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 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 Sörensen in der Hitze):

$$2NaOH + BaCl_2 = 2NaCl + Ba(OH)_2$$
$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = 2NaCl + BaCO_3.$$

Zu der trüben Flüssigkeit fügt man sodann nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtalein 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0089-5
DFG

tralisiert ist[1]). Die hierzu nötige Säure entspricht dem Hydroxydgehalt des Alkalis. Rechnung! Wie viel g Na_2CO_3 entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ 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 neutralisieren[2]).

Erdalkalihydroxyde titriert man mit $^1/_{10}$ oder $^1/_1$ n-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange oder Phenolphtalein.

Ammoniak in wässriger Lösung titriert man unter Verwendung von Methylorange, Cochenille oder Lackmus als Indikatoren, nicht von Phenolphtalein (?). Für genaue Bestimmungen muß die Ammoniaklösung verdünnt werden, bis sie nicht mehr als 3fach normal ist. Sehr konzentrierte Ammoniaklösungen wägt man in einem engen Wägeglas 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 $^1/_1$ n-Säure zu konzentriert, $^1/_{10}$ n-Säure dagegen meist zu verdünnt. Geeignet ist hierfür eine $^1/_4$ n-Säure. Man verdünnt je 125 ccm $^1/_1$ n-Salzsäure und $^1/_1$ n-Kalilauge zu 500, vergleicht beide untereinander und ermittelt deren Titer, indem man feststellt, wieviel ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure 10,0 ccm $^1/_4$ n-Lauge brauchen, Indikator durchweg Methylorange, oder man macht eine gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors in 25,0 (event. 10,0) ccm der $^1/_4$ n-Salzsäure.

Man löst eine passende Menge (es müssen etwa 30 ccm $^1/_4$ 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 $^2/_3$ der Flüssigkeit in eine abgemessene, überschüssige Menge $^1/_4$ n-Säure (wie viel hiervon muß z. B. für 0,4 g Chlorammonium genommen werden?) und titriert mit $^1/_4$ n-Kalilauge zurück (Indikator Methylorange). Da der Uebergang von rot nach gelb beim Methylorange schwer zu sehen ist, fügt man zunächst überschüssige $^1/_4$ n-Kalilauge hinzu und titriert dann mit $^1/_4$ 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 $^1/_4$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0090-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0091-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0092-2
DFG

leiten von Wasserstoff und den Ueberschuß der Lauge mit 1/4 n-Säure zurücktitrieren (0,5 g NH_4Cl, 50,0 ccm 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 Natronlauge[1]). 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 1/4 n-Säure etc.

Bei Benützung Devardascher Legierung löst man im Destillationskolben des Ammoniakapparats (Inhalt etwa 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 Wasserstoffentwickelung 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 Ulsch[2]) 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 1/4 n-Salzsäure ab.

Nach A. Kleiber[3]) reduziert Zinnchlorür bei Gegenwart von Eisen sehr gut (0,5 g KNO_3 in 7,5 g Wasser gelöst, etwa 5 g festes $SnCl_2 . 2H_2O$, 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. Böttger[4]).

Alkalicarbonate titriert man kalt mit Methylorange als Indikator (für 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 Phenolphtalein 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0093-8
DFG

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

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3.$$

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 $^1/_{10}$ n-Lauge:

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

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!

Erdalkalicarbonate 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 $^1/_1$ 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 $^1/_{10}$ n-Salzsäure, bis der erste Umschlag von gelb nach orange auftritt. 1000 ccm $^1/_{10}$ n-HCl = $^1/_{20}$ Mol $CaCO_3$; man erfährt so den Gehalt an Calciumcarbonat — vorübergehende Härte[1]).

Zur Bestimmung der bleibenden Härte ($CaSO_4$) fügt man zu 100 ccm Wasser einen bekannten Ueberschuß von $^1/_{10}$ 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 zurück[2]).

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 Barytlösung[3]) hinzu und titriert den Ueberschuß der letzteren mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure unter Zusatz von Phenolphtalein unter den oben S. 39 angegebenen Bedingungen zurück.

Zur Bestimmung von freier und halbgebundener Kohlensäure im Trinkwasser versetzt man mit Baryumchlorid[4]) 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 $^1/_5$ n aus $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ = 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:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + 2Ba(OH)_2 = 2NaOH + 2BaCO_3 + H_2O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0094-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0095-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0096-5
DFG

schuß titrierter Barytlösung. Hierauf titriert man mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtalein 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 $^1/_1$ oder $^1/_{10}$ n-Säure titrieren.

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

Pyridin läßt sich mit Methylorange titrieren (nicht ganz genau), wenn man Vergleichslösungen herstellt. Diese erhält man aus dem sehr gut kristallisierten Pyridinchlorostannat[1]), $SnCl_6H_2 . 2C_5H_5N$, 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 $^1/_5$ n-Salzsäure leitet (1 Mol $SnCl_6H_2 . 2C_5H_5N$ (491,8) = 10 Liter $^1/_5$ 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 erstere[2]).

Auf der geringen Dissociation gewisser Quecksilbersalze beruhen einige alkali- und acidimetrischen Bestimmungen des Quecksilbers. Andrews[3]) titriert die bei der Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Blausäure

$$HgCl_2 + 2CNH = Hg(CN)_2 + 2HCl$$

(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 Fällungstitrationen).

Rupp[4]) 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 $^1/_4$ n-Cyankaliumlösung, die mit $^1/_2$ bis $^1/_4$ n-Salzsäure eingestellt ist (Methylorange) und titriert mit der Salzsäure zurück, oder man titriert direkt mit $^1/_2$ n-Cyankaliumlösung und Phenolphtalein als Indikator auf rot:

$$HgCl_2 + 2CNK = Hg(CN)_2 + 2KCl.$$

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 Phenolphtalein angezeigt. Die neutrale Lösung des Mercurisalzes erhält man durch Zusatz von Chlornatrium und Neutralisation mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge (Phenolphtalein).

Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid wirken auf Jodkalium nach den Gleichungen:

$$HgO + 4KJ = [HgJ_4]K_2 + 2KOH,$$
$$Hg(CN)_2 + 4KJ = [HgJ_4]K_2 + 2CNK.$$

In beiden Fällen titriert man mit $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0097-1
DFG

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

Vom D. A. V. werden folgende Basen und Carbonate titriert: Ammoniak, 10%ig, spez. Gew. 0,96. Wieviel ccm 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 1/10 n-Salzsäure? Das D. A. läßt 100,0 ccm mit 1/1 n-Salzsäure titrieren; es ist aber genauer, 50,0 ccm Kalkwasser und 1/10 n-Salzsäure zu nehmen. Damit Carbonat nicht mittitriert wird, wird Phenolphtalein 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 1/1 n-Säure brauchen. Indikator Methylorange oder Dimazo[1]), da stets Carbonat vorhanden. Vom D. A. IV. wurden nur 10 ccm der Lösung titriert. Was geben in diesem Fall die verbrauchten ccm 1/1 n-Salzsäure direkt an?

$$\text{Prozente KOH im Aetzkali} = \frac{\text{verbr. Anzahl ccm } 1/1 \text{ n-Salzsäure} \times 0{,}056^{2)} \times 100}{5{,}6^{2)}}$$

Wieviel g NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 müßte man abwägen, damit die unter denselben Bedingungen verbrauchten ccm 1/1 n-Salzsäure direkt Gewichtsprozente 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 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0098-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0099-5
DFG

— Beringe Eigenfärbung der Lösung (Quecksilberoxyd u. Indicator) — Andere Titrationen der Quecksilber-, wenn Jodometrie und Fällungstitration.

Vom D. A. V. wurden folgende Säuren und Carbonate titriert: Ammoniak, 10%ig, spez. Gew. 0,96. Wieviel ccm 1/10 n-Säure brauchen 10 ccm eines 5%igen Ammoniaks (spez. Gew. 0,970)? Indikator Methylorange. Um einen Verlust an Ammoniak zu vermeiden, läßt das D. A. überschüssige Säure zumessen und den Überschuß zurücktitrieren. Oxbel ist aber der Farbübergang undeutlich; man fügt deshalb einen Überschuß von Kalilauge hinzu und titriert wieder auf rot, s. auch oben S. 40.

Kalkwasser: 100,0 ccm eines Wassers, das im Liter 0,400 g $Ca(OH)_2$ enthält, brauchen wieviel ccm 1/10 n-Salzsäure? Das D. A. läßt 100,0 ccm mit 1/10 n-Salzsäure titrieren; es ist aber genauer, 50,0 ccm Kalkwasser und 1/50 n-Salzsäure zu nehmen. Damit Carbonat nicht titriert wird, wird Phenolphthalein und dann Methylorange benutzt (S. 39).

Ätzkali fest. Es sollen 5,6 g zu 1000 ccm gelöst werden. Auf 20,0 ccm dieser Lösung sollen mindestens 17,0 ccm 1/10 n-Säure verbraucht. Indikator Methylorange oder Dimaro[1]), da stets Carbonat vorhanden. Vom D. A. V. wurden nur 10 ccm der Lösung titriert. Was gelten in diesem Fall die verbrauchten ccm 1/10 n-Salzsäure direkt als

$$\text{Prozente KOH im Ätzkali} = \frac{\text{verbr. Anzahl ccm 1/10 n-Salzsäure} \times 0{,}0280^{2)} \times 100}{5{,}6\ g}$$

Wieviel g NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 müßte man abwägen, damit die unter denselben Bedingungen verbrauchten ccm 1/10 n-Salzsäure direkt Gewichtsprozente 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 unsachgemäße 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 1000 ccm und titriert 20,0 ccm (S. 39).

Das D. A. schreibt ordnung, daß man zur Lösung von 1 g Ätzkali 25,0 ccm Kalkwasser hinzufügen soll; Das Filtrat soll mit Säuren nicht brausen. Wie viel g Kaliumcarbonat dürfen hierauch in jenen 1 g Ätzkali im Maximum enthalten sein, wenn man die Annahme macht, daß das Kalkwasser im Liter 1,56 g $Ca(OH)_2$ enthält? Wie wurde man gegen 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. Der Fehler dabei wird geringer, wenn man 25,0 ccm zu 100,0 verdünnt und 25,0 ccm dieser verdünnten Lauge titriert (S. 39). Wieviel ccm 1/10 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 Dimaro. Der

1) Dimaro siehe S. 39 Anmerkung 1.

2) Eigentlich statt des 0,0280 g Kaliumhydroxyd zu übergegangen 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 Phenolphtalein 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 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 brauchen[1]? 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 1/1 n-Salzsäure brauchen. Wieviel sind berechnet und was bedeutet das »nicht weniger«? Wieviel ccm würden 2,0 g Natriumcarbonat verbrauchen[2], 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 1/1 n-Salzsäure neutralisieren (=? % $Na_2CO_3 . 10H_2O$).

Kaliumcarbonat. a. Rein (Mol.gew. 138,2). 1 g (getrocknet) soll nicht weniger als 13,7 ccm 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 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 qualitive Reaktionen vorzuziehen.

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0101-8
DFG

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 $^1/_1$ n-Säure brauchen. Aequivalentgewicht des Kaliumbicarbonats?

Borax. Mol.gew. 382,2. 2,0 g sollen eine zwischen 10,4 und 10,8 liegende Anzahl ccm einer $^1/_1$ n-Salzsäure verbrauchen (Methylorange oder Dimazo) (S. 22). Das A. gestattet eine geringe Verwitterung des Salzes. Wieviel g $B_4O_7Na_2 . 10H_2O$ zeigt 1,0 ccm einer $^1/_1$ 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 Wachse etc. verschiedener Herkunft etwas schwanken, läßt sich doch aus einer Abweichung von den bei den reinen Produkten beobachteten Grenzzahlen die Minder-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0102-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0103-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0104-5
DFG

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

Man benützt zur Ermittlung dieser Zahlen $^1/_{10}$ n-Kalilauge, $^1/_2$ n-Salzsäure und eine äthylalkoholische[1]) Kalilauge, die etwa $^1/_2$ n ist. Als Indikator dient stets Phenolphtalein; von diesem muß in alkoholischen Lösungen mehr zugesetzt werden, als in wässrigen (etwa 20 Tropfen einer 1 %igen Lösung).

Den Faktor der $^1/_{10}$ n-Kalilauge, die womöglich kohlensäurefrei sein soll (Darstellung s. S. 28) ermittelt man mit der $^1/_{10}$ n-Salzsäure (S. 28), Phenolphtalein als Indikator.

Die $^1/_2$ n-Salzsäure stellt man wie die $^1/_1$ 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 $^1/_{10}$ n-Kalilauge.

Zur Darstellung der alkoholischen etwa $^1/_2$ 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 Mark[2]) 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 Kürschner[3]) sowie R. Gaze[4]), der wie A. Halla[5]) 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 $^1/_2$ 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 $^1/_2$ n-Kalilauge und die $^1/_2$ 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 $^1/_2$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0105-0 DFG

Zur Bestimmung von Säurezahlen in Maschinenölen wird $^1/_{10}$ 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 $^1/_2$ n-Kalilauge oder $^1/_{10}$ n-Kalilauge, oder man löst in überschüssiger $^1/_2$ n-Kalilauge und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurück (Harze).

Nach H. Löbell[1]) bekommt man beim Titrieren von Mineralschmierölen in alkoholisch ätherischer Lösung mit $^1/_{10}$ n-alkoholischer Lauge bei Phenolpthalein und Alkaliblau 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 Alkaliblau schärfer und für Phenolphtalein in derselben Lösung, wenn man mit wässriger $^1/_{10}$ n-Baryumhydroxydlösung titriert.

Die Verseifungszahl ermittelt man, indem man das Wachs, Fett etc. $^1/_2$ Stunde oder länger mit überschüssiger alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit $^1/_2$ 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 Lehmann[2]) 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 Oelen sieht man nach Marx[3]) den Farbenumschlag 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 dei 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0106-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0107-2
DFG

Zur Bestimmung von **Ranzigkeiten** in **Maschinenölen** wird die n-alkoholische Kalilauge benutzt.

Alkoholische Lauge wird benutzt, weil (bei Verseifungen) die betreffenden Substanzen alkohollöslich sind und weil die zu titrierenden Säuren neutral 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. 22), eine solche in Wasser alkalisch.

Zur Bestimmung der **Säurezahl** löst man die betreffende Substanz entweder in stärkem Alkohol (event. heiß, Wachsarten, Balsamen) oder in einem Gemenge von Alkohol und Äther, bezw. in Chloroform (Öl-Fett) und titriert direkt mit alkoholischer $^1/_{10}$ n-Kalilauge oder $^1/_{20}$ n-Kalilauge, oder man löst in überschüssiger $^1/_2$ n-Kalilauge und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurück (Harze).

Nach H. Lohrisch[1]) bekommt man beim Titrieren von Monoglyceriden in alkoholisch alkalischer Lösung mit $^1/_{10}$ n-alkoholischer Lauge bei Phenolphthalein und Alkalien ganz falsche Werte. Der Farbumschlag tritt erst bei Zusatz von soviel Lauge ein, in einer Mischung von 1 Teil 96%igem Alkohol und 2 Teilen Benzol sind die Umschläge für Alkalien schärfer und für Monoglyceride so deutlich [illegible], wenn man mit wässriger $^1/_{10}$ n-Barumhydroxydlösung titriert.

Die **Verseifungszahl** ermittelt man, indem man das Wachs, Fett etc. $^1/_2$ Stunde oder länger mit überschüssiger alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurücktriert. Da sich der Titer der alkoholischen Lauge beim Kochen ändert, macht man gleichzeitig einen blinden Versuch mit der Lauge allein und benutzt bei der Berechnung den so gefundenen Titer.

Man kann in langhalsigen Gefäßen auch ohne Rückflußkühler verseifen. — **Kupp** und **Lehmann**[2]) verseifen unter Druck: Die wägbare Menge Fett und die Lauge erhitzen sich im Rohr von 120 cm Inhalt eine angebrachte und 25—30 Minuten im siedenden Wasserbade unter gelegentlichem [illegible] Bewegen.

Bei **dunklen Ölen** soll nach **Maiß**[3]) der Verseifungsgrad bei der Bestimmung des Säure- und Verseifungsgrades besser in einer Porzellanschale von 500 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 die denselben Stoffe wechselnde Zahlen erhält. Dies kann z. B. darin liegen, daß bei der Feststellung der Säurezahl die Lauge auch auf den Ester einwirkt.

[1]) Chem. Ztg. 1904, 1[illegible].
[2]) Apoth. Ztg. 1908, 1[illegible].
[3]) Chem. Ztg. 1910, 1[illegible].

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0108-7
DFG

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 getocknete 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 Phenolphtaleinlösung mit wässriger $^1/_{10}$ 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[1]) = 1 : x); die Differenz soll nur wenige Einheiten betragen.

Man kann auch in überschüssiger alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge lösen und mit $^1/_2$ 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 $^1/_2$ n-Kalilauge und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurück. Rechnung!

b) Aromatische Säuren.

Man löst etwa 0,5 g (nicht mehr) reiner, über Schwefelsäure getrockneter Benzoësäure (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 Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge auf rot. Man berechnet die Säurezahl. — Oder man löst etwa 1,0 bis 1,5 g in 30,0 ccm alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurück. Bei Zimmtsäure scheidet sich hierbei ihr in Alkohol schwerlösliches Kaliumsalz aus.

2. Esterzahlen.

Man löst etwa 0,6 g Benzoësäureäthylester (150,1) oder 0,6 g Baldriansäureäthylester (130,1) oder 0,5 g Dimethyloxalat (118,05) oder 1,0 g Acetylsalicylsäure[2]) (180,1) oder 0,6 g Phenylacetat (150,1) (Formeln dieser Ester!) in 25,0 ccm alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge, erhitzt an einem guten Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurück. Gleichzeitig macht man mit der Lauge allein einen blinden Versuch und bestimmt deren Titer mit $^1/_2$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0109-6 DFG

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 aus[1]):

Etwa 14 % Cerotinsäure, $C_{25}H_{51} . CO_2H$, in heißem Alkohol löslich; etwa 80 % Palmitinsäuremelissylester[2]), in heißem Alkohol sehr schwer löslich;

paraffinartigen Kohlenwasserstoffen.

Cholesterinester (mindestens 0,6 %) wurden von Berg[3]) 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: Cerotinsäuremelissylester[4]) und etwas Cerotinsäure und Melissylalkohol; es enthält Lactone.

Chinesisches Wachs (auf Fraxinus sinensis durch Coccus ceriferus gebildet) besteht im wesentlichen aus Cerotinsäurecerylester[4]).

Japanwachs aus den Früchten von Rhus succedana, ist im wesentlichen Tripalmitin[4]); 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 Phenolphtaleinlösung hinzu und titriert heiß möglichst rasch mit der etwa 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 Säurezahl[5]) 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 = $C_{15}H_{31} . COOH$.

3) Chem. Ztg. **1908**, 777.

4) Zu formulieren!

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0110-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0111-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0112-9
DFG

Man fügt sodann weitere 20,0 ccm der alkoholischen[1]) etwa 1/2 n-Kalilauge hinzu, erhitzt mindestens 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum lebhaftem Sieden und titriert heiß mit 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 1/2 n-Salzsäure. Die Differenz der in beiden Versuchen verbrauchten ccm 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 Berg[2]), P. Bohrisch und Richter[3]) 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 werden[4]). Um dies zu vermeiden, fügt R. Berg Xylol[5]) hinzu wegen seines Lösungsvermögens für die Paraffine und zur Erhöhung des Siedepunkts. Man verfährt nach Berg, Bohrisch und Kürschner[6]) 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 n/2-alkoholischer Kalilauge, deren Titer man vorher gegen n/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 Phenolphtaleinlösung. Nachdem so die Säurezahl bestimmt worden ist, läßt man 30 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge[7]) zufließen und erhält eine

sprechen 0,88 g Palmitinsäuremelissylester, so daß die Summe eigentümlicherweise über 100 beträgt!

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

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

3) Pharm. Zentralh. **1906**, 11.

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

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

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

7) Wie S. 47 angegeben, dargestellt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0113-5
DFG

Stunde im lebhaften Sieden. Nun fügt man 50—75 ccm 96%igen Alkohol hinzu, erhitzt ungefähr fünf Minuten und titriert mit n/2-wässeriger 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 Tabelle[1]) 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 Bienenwachse (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 Buchnerzahl[4]) 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 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0114-0 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0115-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0116-2
DFG

gibt die mg KOH an, die 1 g Wachs unter diesen Umständen sättigt. Es seien 2,3 ccm 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

$$1)\ x + y = 1,0$$
$$2)\ 20\,x + 195\,y = 80;$$

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 zeigt[4])? Oder aus Japanwachs, Fichtenharz und Paraffin[5])? 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 Wachse 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0117-7
DFG

Bohrisch und Richter sowie C. Jacobsen[1]) 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. Berg[2]) 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 Wachse 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 Phenolphtalein hinzugefügt und mit $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0118-3
DFG

4 ccm aus. Die von 100 g Fett oder Öl zur Sättigung der freien Fettsäuren verbrauchten ccm n-Kalilauge stellen Säuregrade vor.

Die **Verseifungszahl** (Kritzlorfettzahl) bestimmt man, indem man 1—2 g Fett oder Öl in einem Kölbchen mit *frisches Öl* von 150 ccm Inhalt mit 25,0 ccm einer alkoholischen, zweifach bis n-Kalilauge am Rückflußkühler oder mit einem Steigrohr auf dem Wasserbad 15' zum schwachen Sieden erhitzt; man bewegt das Kölbchen gelegentlich. Die Verseifung ist beendigt, wenn die Flüssigkeit völlig klar und frei von ist (keine Fettröpfchen mehr). Man läßt sodann einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert noch heiß mit 1/2 n-Salzsäure zurück. Die Flüssigkeit wird hierbei gelb, der Übergang ist sehr scharf. Zur Ermittlung des Titers der alkoholischen Lauge erhitzt man 25,0 ccm ebenfalls 15' in einem Kölbchen mit Steigrohr und titriert sodann mit 1/2 n-Salzsäure. Man rechnet wie bei der Esterzahl des Wachses S. 51.

Verseifungszahlen[1]).

Baumwollsamenöl	191—198	Schweinefett	195—197
Arachisöl	189—197	Gänsefett	189—198
Leinöl	189—195	Hammeltalg	194—195
Mandelöl	188—196	Rindtalg	196—200
Mohnöl	190—198	Butterfett	210—240
Olivenöl	185—196	Cocosfett	248—264
Rüböl	176—185	Palmöl	196—203
Rüböl	171—175	Margarine	193—200
Sesamöl	188—189	Lebertran	171—214
Cacaobutter	192—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 4. Wieviel ccm 1/10 n-Kalilauge dürfen hiernach 100 g Schweinefett höchstens verbrauchen? Bei **Cacaobutter**, **Lebertran** und **Olivenöl** läßt das D. A. den Säuregehalt mit alkoholischer 1/2 n-Kalilauge feststellen; die Bestimmung wird aber genauer, wenn man 1/10 n-Kalilauge verwendet, da man von der 1/2 n-Lauge häufig unter 1 ccm braucht. Dann kommt das S. 48 angegebene Moment statt (Fettgehalt in der Lösung von Äther-Alkohol das ganze Alkalisalz bei Unterschuß von Alkali bildet) durch Zusatz von 1/10 n-Kalilauge kommt aber Wasser hinein und der Umschlag wird ziehender.

Frische Trane sind säurefrei, allmählich werden die aber sauer, die Säurezahl beträgt 0,5—3, in schlechten bis 25. Guter Olivenöl soll nicht mehr als 0,2—0,8 Säuregrade zeigen, es gibt solche mit 0 Säuregraden.

Verseifungszahlen gibt das D. A. an bei Erdnußöl (183 bis 196,6), Lebertran (182—196,8), Leinöl (187—195) und beim Sesamöl (186—190). Der Lebertran soll, falls höhere Verseifungszahl haben, mit Triglyceriden von Fischen durch Äthylesterbildung möglichst beseitigt sein soll.

[1]) Nach Benedikt-Ulzer, 4. und Benedikt und Ulzer, Die Fette und Fettsäuren.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0120-3
DFG

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 1/2 n-Kalilauge am Rückflußkühler oder mit einem Steigrohr auf dem Wasserbad 15' zum schwachen Sieden erhitzt; man bewegt das Kölbchen zuweilen. Die Verseifung ist beendigt, wenn die Flüssigkeit völlig klar und homogen ist (keine Fetttröpfchen mehr!). Man fügt sodann einige Tropfen Phenolphtalein hinzu und titriert noch heiß mit 1/2 n-Salzsäure zurück. Die Flüssigkeit wird hierbei gelb, der Uebergang ist sehr scharf. Zur Ermittlung des Titers der alkoholischen Lauge erhitzt man 25,0 ccm ebenfalls 15' in einem Kölbchen mit Steigrohr und titriert sodann mit 1/2 n-Salzsäure. Man rechnet wie bei der Esterzahl des Wachses S. 51.

Verseifungszahlen[1]).

Baumwollsamenöl	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 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 1/2 n-Kalilauge feststellen; die Bestimmung wird aber genauer, wenn man 1/10 n-Kalilauge anwendet, da man von der 1/2 n-Lauge häufig unter 1 ccm braucht. Dazu kommt das S. 48 angegebene Moment, daß Phenolphtalein in der Lösung von Aether-Alkohol das rote Alkalisalz erst bei Ueberschuß von Alkali bildet; durch Zusatz von 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 Wachsarten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0121-9 DFG

Beim Wollfett läßt das D. A. V. die Abwesenheit von Alkali und Säure nachweisen, die letztere mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge (2 g in 10 g Aether gelöst), desgleichen beim gelben und weißen Vaselin (5 g[1]) mit 20[1]) 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 C_4 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 $^1/_{10}$ n-Kalilauge. Die Reichert-Meissl'sche[2]) Zahl gibt die ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge an, die die unter besimmten 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 $^1/_{10}$ 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]), C_5H_8 (= Methyldivinyl, $\begin{matrix}H_3C\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!C - CH = CH_2$) 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, $C_{10}H_{16}$. 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, $C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3(1)\\NH_2\quad(2)\end{matrix}$, im Neroliöl; Indol im Jasminblütenöl. — Was sind Senföle?

5) Hemiterpene C_5H_8; Terpene, $C_{10}H_{16}$, die wichtigsten; Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$; Diterpene $C_{20}H_{32}$. — Aus dem Isopren läßt sich Kautschuk, ein Polymeres des Dimethylcyklooktadiëns (Formel!) darstellen (Chem. Ztg. **1910**, 315).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0122-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0123-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0124-6
DFG

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 %iger Kalilauge, Eugenol in Nelkenöl[1]) mit 3 %iger Kalilauge, s. D. A.).

Zur Bestimmung eines Aldehydes führt man diesen in die wasserlösliche Natriumbisulfitverbindung (?) über[2]) (Zimmtaldehyd im Zimmtöl, s. D. A.).

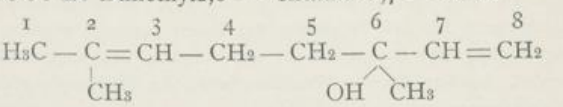
Das D. A. V. läßt die zur Verseifung der im Lavendelöl vorhandenen Ester nötigen ccm 1/2 n-Kalilauge feststellen und ferner den Gehalt des Sandelöls an Santalol ermitteln.

Das französische Lavendelöl besteht aus[3]): 30—45 % l-Linalylacetat[4]) und wenig Linaloolester anderer Fettsäuren, 30—45 % Linalool, ferner Geraniol, Nerol (isomer mit Geraniol), Thymol, Spuren Pinen und Cineol.

Das englische enthält 5—10 % Linalylacetat, ferner Linalool, Limonen, Cineol.

Spicköl besteht aus Linalool, Borneol, Cineol, Geraniol, Terpenen (Camphen, Pinen) und enthält sehr wenig Linalylacetat.

Linalool ist Dimethyl2,6 — oktadiën2,7 — ol 6:



Formel des Acetats? Molgew. des Acetates 196,2. Was ist Geraniol?

1 g Oel wird mit 10,0 ccm einer alkoholischen annähernd 1/2 n-Kalilauge 1/4 Stunde am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird mit 1/2 n-Salzsäure zurücktitriert (Phenolphtalein), es sollen dazu höchstens 7 ccm verbraucht werden.

Durch einen blinden Versuch erfährt man die Anzahl ccm 1/2 n-Salzsäure, die 10,0 ccm der Lauge brauchen. Die Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm 1/2 n-Salzsäure multipliziert man, event. nach Berücksichtigung eines Faktors der Säure, mit 1/20 $C_{10}H_{17}OCO.CH_3$ (?) und erhält den Prozentgehalt des Oeles an Linalylacetat (mindestens

1) Thoms (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 % enthalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0125-2 DFG

29,3 %). Die Bestimmung würde genauer durch Verwendung einer alkoholischen $^1/_5$ 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 % des Sesquiterpenalkohols Santalol, $C_{15}H_{23}(OH)$, ferner sind darin nachgewiesen worden[1]: Isovaleraldehyd, Santen, C_9H_{14}, Santenon, $C_9H_{14}O$, Santenol, $C_9H_{15}(OH)$, Nortricykloeksantalal, $C_{11}H_{16}O$, 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 $^1/_2$ n-Kalilauge bis zu bleibender Rötung hinzu (Neutralisation etwa noch vorhandener Essigsäure). Darauf setzt man 20,0 ccm alkoholische etwa $^1/_2$ n-Kalilauge hinzu, erhitzt eine halbe Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und titriert nach dem Erkalten mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurück (Phenolphtalein). Durch einen blinden Versuch erfährt man wiederum die Anzahl ccm $^1/_2$ 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 $^1/_2$ n-Salzsäure betragen. Dieselbe Anzahl ccm $^1/_2$ 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:

$$\vdots C . O \boxed{H + HO} . CO . CH_3 .$$

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 $^1/_2$ n-Kalilauge zur Verseifung von 1,5 g Ester verbraucht worden; diese multipliziert man mit $^1/_{2000}$ $(CH_3CO - 1H) = 0{,}021$, und erhält 0,2205 g $(CH_3CO - 1H)$. $1{,}5 - 0{,}2205 = 1{,}2795$ g ist daher die Menge des angewandten Sandelöls.

1 ccm $^1/_2$ n-Kalilauge entspricht andererseits $^1/_{2000}$ $C_{15}H_{23}(OH) = 0{,}1101$ g Santalol; folglich ist der %-Gehalt an Santalol $= \frac{10{,}5 \,.\, 0{,}1101 \,.\, 100}{1{,}2795} = 90{,}3\,\%$.

Wenn a die Menge angewandten Esters in g und v die verbrauchten ccm $^1/_2$ n-Kalilauge sind, ist der Prozentgehalt p des Sandelöls an Santalol

$$p = \frac{v \,.\, 0{,}1101 \,.\, 100}{a - (v \,.\, 0{,}021)} .$$

---

1) Bericht von Schimmel u. Co. vom Oktober 1910, S. 98.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0126-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0127-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0128-9
DFG

D. Harze.

Die Harze bestehen aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen, der Sauerstoffgehalt ist verhältnismäßig klein. Diese Verbindungen sind nach Tschirch[1]):

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, $C_{12}H_{19}(OH)$ im Styrax; Benzoresinol, $C_{16}H_{25}O(OH)$, in der Benzoë; Toluresinotannol, $C_{17}H_{17}O_4(OH)$, 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 Colophoniums[2]) bestimmen: 1 g, fein zerrieben, wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 25,0 ccm alkoholischer 1/2 n-Kalilauge übergossen; nach erfolgter Lösung (2 und mehr Stunden) wird mit 1/2 n-Salzsäure zurücktitriert, Indikator Phenolphtalein. 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 $C_{19}H_{28}O_2$, 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0129-7
DFG

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 Einzelnheiten 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 Bitterstoff[1]).

Offizinell ist der dickflüssige Maracaibobalsam.

Verfälschungsstoffe: Gurjunbalsam (flueszíert 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 Phenolphtalein mit alkoholischer $^1/_2$ 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 $^1/_2$ n-Kalilauge hinzu und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Man verdünnt sodann mit 200 ccm Wasser und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure zurück (Phenolphtalein). 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 Dieterich[2]) folgendermaßen verseifen: Man übergießt 1,0 g Balsam in einer Glasstöpselflasche von 500 ccm Inhalt mit 20,0 ccm alkoholischer $^1/_2$ 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 $^1/_2$ n-Salzsäure und Phenolphtalein 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0130-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0131-4
DFG

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 Einzelnheiten 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, $C_{19}H_{30}O_2$, und amorphen Harzen und Resinen. Die verschiedenen Balsame enthalten noch andere Säuren, alle außerdem etwas Bitterstoff[1]).

Ostindien ist der dickflüssige Maracaibobalsam.

Verfälschungsmittel: Gurjunbalsam (fluorescierend grün), Terpentin, Colophonium, Ricinusöl, Paraffinöl.

Das D. A. V. fügt Säure- und Verseifungszahl bestimmen: Man löst 1 g in 50 ccm starkem Alkohol und titriert nach Zusatz von 20 Tropfen Phenolphthalein mit alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge auf rot; die hierzu verbrauchte Anzahl ccm soll zwischen 2,7 und 3 liegen. Hiernach beträgt die Säurezahl 75,5—84,3.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man etwa 1,05 g Copaivabalsam in 50 ccm starkem Alkohol, fügt 20,0 ccm alkoholische $^1/_2$ n-Kalilauge hinzu und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Man verdünnt sodann mit 200 ccm Wasser und titriert mit $^1/_2$ n-Salzsäure gegen Phenolphthalein. Blinder Versuch. Verseifungszahl 84,1—91,7. Alter verharzter Balsam zeigt stark erhöhte Säure- und Verseifungszahl. Die Esterzahl (Verseifungszahl — Säurezahl) ist nach E. Dieterich 3—4.

Man kann auch wie nach Dieterich[2]) folgendermaßen verfahren. Man übergießt 1,0 g Balsam in einer Glasstopfenflasche mit 100 ccm Äthylalkohol und 50 ccm alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge und 10 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700), stellt 24 Stunden [illegible] und titriert nach Verdünnung mit starkem Alkohol mit $^1/_2$ n-Salzsäure und Phenolphthalein zurück.

Die Säurezahl des Copaivabalsams beträgt 9—10, seine Esterzahl 1—13. Obwohl aber Verseifungszahl, dem Gurjunbalsam zugesetzt werden kann, [illegible] Esterzahl und Verseifungszahl und eine etwas erhöhte Esterzahl. Welchen Einfluß [illegible] Säure- und Esterzahl haben Paraffin, Olivenöl, Terpentinöl, Colophonium?

[1]) [illegible] Analyse der Öle, S. 23 f.

[2]) Analyse der Harze, S. 27.

Terpentin erhöht die Säurezahl, verändert die Esterzahl nicht; Terpentinöl drückt die Säurezahl herab[1]). — Das D. A. V. schreibt außerdem noch eine qualitative Reaktion auf Gurjunbalsam und eine Probe auf fette Oele vor.

2. Perubalsam.

Bestandteile[2]):

60—70% Cinnameïn { Zimmtsäurebenzylester[3]) 2/5
Benzoesäurebenzylester 3/5
Peruviol (Alkohol, $C_{13}H_{21}(OH)$[4])

15—20% Harz = Zimmtsäure- (und Benzoesäure)peruresinotannolester.

8—10% freie Zimmtsäure (?).

Vanillin; vielleicht Styrol (?).

Das D. A. V. läßt die Verseifungszahl des Balsams bestimmen, sowie den Cinnameïngehalt und die Verseifungszahl des Cinnameïns. — Die Löslichkeit in Chloralhydrat beweist die Abwesenheit von Fetten (1,0 g Balsam, 3,0 g Chloralhydrat[5]), 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 1/2 n-Kalilauge hinzu und erhitzt 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 1/2 n-Salzsäure zurücktitriert (Indikator Phenolphtalein), 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 Honduras-balsams beträgt 214—243, diejenige der Handelsware 240—270, Dieterich.

Kalt verseift man nach Dieterich[6]) folgendermaßen: Man wägt etwa 1,0 g Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von 500 ccm, setzt etwa 50 ccm Benzin und 50,0 ccm alkoholische 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 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 Benzoësäurebenzylester 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0133-6 DFG

b) Cinnameïngehalt. 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 Balsam[1]) (warum nicht genau?) werden in einem tarierten Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade verdunstet, der gelbe Rückstand 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 % Cinnameïn, Handelsware 65 bis 67 %, Dieterich.

Man fügt nunmehr zum erhaltenen Cinnameïn 25,0 ccm alkoholische 1/2 n-Kalilauge, spült event. mit Alkohol in ein größeres Kölbchen, erhitzt 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und titriert mit 1/2 n-Salzsäure zurück (Phenolphtalein). Blinder Versuch! Die Verseifungszahl des Cinnameïn soll mindestens 235 sein, was für 1,0 g Cinnameïn 8,3 ccm 1/2 n-Kalilauge ausmacht. Nach Dieterich beträgt sie 236—240. Zu berechnen, welche Verseifungszahl das Cinnameïn aufweisen würde, wenn es lediglich aus Zimmtsäurebenzylester oder Benzoesäurebenzylester bestände!

Copaivabalsam, Styrax, Benzoë, Tolubalsam, Terpentin erniedrigen die Verseifungszahl und den Cinnameïngehalt, Ricinusöl erhöht diesen und erniedrigt die Verseifungszahl, Dieterich.

3. Tolubalsam.

Bestandteile [2]):

75—80 % Harz = Toluresinotannolester von Zimmtsäure und Benzoesäure.

7,5 % (zirka) Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzylester.

12—15 % freie Zimmtsäure, bez. Benzoësäure.

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 (?).

Verschnittharz ist besonders Colophonium. Nach Dieterich[3]) 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 Phenolphtaleinlösung hinzu und titriert mit alkoholischer 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 1/2 n-Kalilauge hinzu, erhitzt 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und titriert mit 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0134-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0135-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0136-3
DFG

schwer zu sehen ist, verfährt Merck[1]) folgendermaßen: In einem 500 ccm fassenden Kolben löst man etwa 1 g Tolubalsam in 50 ccm Weingeist, läßt aus einer Bürette 6 ccm $^1/_2$ n-Kalilauge zufließen, fügt etwas Phenolphtalein und 2—300 ccm Wasser hinzu. Den Ueberschuß der Lauge titriert man sofort mit $^1/_2$ 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 Dieterich 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 offizinellen Lösung, daß 2,5 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge zur Neutralisation der Säure von 50,0 ccm Lösung ausreichen sollen (Phenolphtalein). Dies entspricht einem Höchstgehalt von 0,025% Schwefelsäure oder 0,018% Salzsäure[2]). 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 $^1/_{10}$ 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 Säure[3]) höchstens 0,5 ccm $^1/_1$ n-Kalilauge verbrauchen (Phenolphtalein); 10,0 g gereinigter Honig unter denselben Umständen nur 0,4 ccm; man titriert genauer mit $^1/_{10}$ 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 titrieren[4]) 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).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0137-8
DFG

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 Codeïn), 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 Phenolphtalein, Lackmus, da deren Salze mit den Alkaloiden hydrolytisch gespalten sind (vergl. oben S. 21)[1]. Am besten haben sich Jodeosin[2]) (Tetrajodfluoresceïn [?]) 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. Phenolphtalein 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ und in einigen Fällen $^1/_{100}$ n-Lösungen. Die Darstellung der $^1/_{10}$ n-Salzsäure siehe oben S. 27.

Man ermittelt den Titer der $^1/_{10}$ n-Kalilauge[3]) mit Jodeosin als Indikator. Hierzu mißt man 25,0 ccm $^1/_{10}$ 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 Jodeosinlösung[4]) (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 $^1/_{10}$ n-HCl und der $^1/_{10}$ 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 Tetrajodfluorescein 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0138-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0139-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0140-4
DFG

Schichte Aether von 1 cm Höhe. Man läßt dann aus einer Bürette $^1/_{10}$ n-Kalilauge hinzufließen, bis bei kräftigem Schütteln die untere wäßrige Schichte ganz schwach rot gefärbt ist. Berücksichtigung eines etwaigen Faktors der Säure!

Aus der $^1/_{10}$ n-Säure bereitet man $^1/_{100}$ n-Säure und stellt eine entsprechende Lauge her. Event. bestimmt man den Salzsäuregehalt gewichtsanalytisch in mindestens 100,0 ccm. Die $^1/_{100}$ n-Lauge stellt man gegen die $^1/_{100}$ 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 $^1/_{100}$ n-Salzsäure unter fortwährendem Schütteln hinzu, bis gerade Entfärbung eingetreten ist[1]). Es kann nach Merck vorkommen, daß man 1 ccm $^1/_{100}$ n-Salzsäure braucht. 100,0 ccm Wasser sollen 0,4 ccm $^1/_{100}$ n-Salzsäure verbraucht haben; andererseits seien zur Titrierung von 25,0 ccm $^1/_{100}$ n-Salzsäure und 100,0 ccm Wasser 24,4 ccm $^1/_{100}$ n-Kalilauge nötig gewesen. Dann sind von der Lauge nur $25{,}0 - 0{,}4 = 24{,}6$ ccm $^1/_{100}$ 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, einsäurig, d. h. die Salze von 1 Mol. Base mit 1 Aequivalent Säure reagieren neutral, z. B. Chininhydrochlorid[2]), $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl$; Strychninhydrochlorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HCl$.

Man beginnt mit der Titration reiner Alkaloide.

a) Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 = 285{,}2$.

Zur Darstellung des Morphins aus dem Hydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl . 3H_2O$; 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 aus[3]),

1) Das D. A. verlangt, daß nach Zusatz von 1 Tropfen $^1/_{100}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0141-0 DFG

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 $^1/_{10}$ n-Salzsäure[1]) 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 Säure[2]) mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge unter Schütteln zurück: Die untere, wässrige Schichte muß blaßrosa 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, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . NO_3H = 397,2$.

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 sogleich[3]) ab (nicht im Sonnenlicht, warum?), wägt die zurückgebliebene Base[4]) und löst sie in 50,0 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure zu 100 ccm. In 25,0 ccm hiervon titriert man genau wie beim Morphin mit Jodeosin als Indikator die überschüssige Säure mit $^1/_{10}$ 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 $^1/_{100}$ 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 ($C_{17}H_{23}NO_3 . {}^1/_2SO_4H_2$. 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 (= $^3/_4$ des angewandten Atropins), löst in 50,0 ccm $^1/_{100}$ 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 $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0142-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0143-1
DFG

saugt dieses ab und trocknet zunächst bei gewöhnlicher Temperatur oder bei nur gelinder Wärme. So entspricht das Mittelpulver 1 Mol. Wasser. Man trennt die Base vom Filter und trocknet sie in einem Filtertrockenglas bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

Etwa 1 g der so erhaltenen wasserfreien Base löst man in 500 ccm 1/10 n-Salzsäure[1]) in einem Meßkölbchen und füllt auf 1000 ccm auf. Von dieser Lösung mißt man 25,0 ccm in eine weite Glastropfelflasche 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 Säure[2]) mit 1/10 n-Kalilauge unter Schütteln zurück. Die untere, wässrige Schichte muß blaßrosa 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, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . NO_3H$ = 397,2.

Man löst etwa 1 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz in 100 ccm Wasser in einem Schüttelrichter, 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 Tanganpulver hinzu. Von den vereinigten Auszügen destilliert man in einem tarierten Kölbchen das Chloroform ungleich[3]) ab (nicht im Sonnenlicht, warm!), wägt die zurückgebliebene Base[4]) und löst sie in 50,0 ccm 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 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 vom der Formel berechneten Wert.

Denselben Versuch führt man sodann unter Anwendung von 0,1 g Strychninnitrat mit 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 ($C_{17}H_{23}NO_3 . 1/2 SO_4H_2$ = 339,2). 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 Trockne, wägt (= 3/4 des angewandten Atropins), löst in 10,0 ccm 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 hinzuzufügen. 1 Mol. Morphin = 10 Liter 1/10 n-Säure.

2) Man bindet die überschüssige Säure nach Belieben auch, indem man sie mit Ammoniak oder Jodeosin.

3) S. unten S. 68.

4) Man vergleicht mit der Menge Strychnin, die man [illegible] sollte.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0144-7
DFG

mit $^1/_{100}$ n-Kalilauge zurück[1]). 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 $^1/_{100}$ n-HCl zu 100 ccm etc.

d) Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324{,}2$.

Man löst etwa 3 g Chininsulfat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 . 8H_2O$, 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 $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3H_2O$. 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 $^1/_{10}$ n-Salzsäure zu 100 ccm. Zu 25 ccm dieser Lösung fügt man sodann eine frisch bereitete Lösung[2]) von einem Körnchen Hämatoxylin in 1 ccm Alkohol hinzu und sodann unter Umschütteln $^1/_{10}$ n-Kalilauge[3]), bis die Flüssigkeit eine »gelbe, beim kräftigen Umschwenken rasch in bläulichviolett übergehende Färbung angenommen hat«, D. A. V. Man wird finden, daß der Farbenumschlag kein deutlicher ist und daß man innerhalb 1 ccm im Zweifel sein kann, ob der Endpunkt erreicht ist[4]). 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 $^1/_{10}$ n-Salzsäure? Man rechnet auf Prozente Chinin.

Die Methode[5]) 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 $^1/_{100}$ n-Salzsäure, von der 50,0 ccm nur 0,0182 g HCl enthalten, wird daher etwa 8mal 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 $^1/_{10}$ 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. Rammstedt Apoth. Ztg. 1907, Nr. 98 ff. Die Literatur über die Alkaloidbestimmungen ist sehr groß.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0145-3
DFG

Opiumextrakt und -tinktur) folgende[1]):

Das Alkaloid wird durch Alkali frei gemacht und mit Aether oder Chloroform oder einer Mischung von beiden aufgenommen[2]).

Von der Aether-Chloroform-Lösung der Alkaloide wird ein bestimmtes Vol. abgewogen und $^1/_2$ bis $^2/_3$ 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 Merck[3]) erst beim völligen Verdampfen bis zur Trockene[4]). 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 $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ 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 $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ 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 bemerken[5]), 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. Linde, 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 bezw. das Chloroform wieder zu Alkaloidbestimmungen verwenden, so muß man sie, da sie flüchtige Basen enthalten können, zuerst mit verdünnter Sehwefelsäure ausschütteln und dann destillieren.

5) Panchaud, Chem. Zentr. 1906, II, 1212.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0146-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0147-4

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0148-0
DFG

bei der Zersetzung des Chloroforms Salzsäure entsteht ($CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$). 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 Farbenumschlags 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 getrocknet[1]).

Bei der ersten Extraktion der Alkaloide aus der Pflanze etc. ist Aether allein der Chloroformäthermischung vorzuziehen, da er weniger fremde Stoffe löst als Chloroform[2]).

Man erfährt bei der titrimetrischen Bestimmung die Menge sämtlicher Alkaloide, welche normale Salze liefern, bei der gewichtsanalytischen die sämtlichen, überhaupt vorhandenen Alkaloide[3]), 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) Merck, 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. Fromme, sowie A. Panchaud ausgearbeitet, s. Apoth. Ztg. 1904, 731, 740; Berichte von Cäsar und Loretz.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0149-8
DFG

die organischen Säuren darin zu bestimmen, ist von Thoms[1]) 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 Aether[2]), 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 aus[3]). Den Chloroformauszug läßt man in einen Scheidetrichter abfließen, spült mit wenig Chloroform nach und schüttelt nun mit 25,0 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Kalilauge auf bläulichviolett. Es sollen mindestens 8,4 ccm $^1/_{10}$ 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 Traganthpulver hinzu.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0150-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0151-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0152-1
DFG

nung an (willkürlich), daß Chinin (= 324,2) und Cinchonin (= 294.2) zu gleichen Mol. vorhanden seien; hiernach entsprechen 10 Liter $^1/_{10}$ 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%.

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°, nach Frerichs bei 60—70°, bis zur Gewichtskonstanz: Es müssen mindestens 0,131 g Alkaloid (= 6,5%) 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 $^1/_5$ 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° mehrere Stunden trocknet und dann wägt.

»Man erhitzt 2,5 g feines oder grobes lufttrockenes Pulver mit 2 ccm reiner Salzsäure (25%) 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%) hinzu und schüttelt das Gemisch 10 Minuten hindurch anhaltend und kräftig. Nach Zusatz von 1,5 g Traganthpulver 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 sauerwässerigen 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 wässerige 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° 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0153-7
DFG

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 $^1/_{10}$ 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 beendigt, 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. Katz[1]) 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 Blau[2]) als Indikator mit alkoholischer $^1/_{10}$ n-Lauge titriert (1000 ccm $^1/_{10}$ n-Lauge = $^1/_{20}$ 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 Wasser[3]), 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. Fromme[4]) ausgearbeiteten Verfahren oder das von Merck angegebene.

1. Wässeriges 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 $^1/_4$ 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 Traganthpulver einmal gut durchgeschüttelt. Von dem nun klaren Chloroformätherauszuge werden 60 g (= 2 g Extrakt) durch einen fettfreien Wattebausch abgegossen und zur gravimetrischen oder

1) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **20**, 316. 1910.

2) Ueber die Titration der Säure von Alkaloidsalzen mit Indikatoren, die alkaliunempfindlich 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0154-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0155-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0156-4
DFG

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. Merck[1]) werden das wässerige und das alkoholische Extrakt auf dieselbe Weise untersucht[2]).

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 $^1/_{10}$ n-Säure und titriert mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge zurück (Hämatoxylin).

---

1) Jahresbericht **1900**, 13.

2) Hille verfährt ähnlich, s. Arch. f. Pharm. **241**, 107. 1903.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0157-0 DFG

c) Chinatinkturen.

Will man die Vorschrift des D. A. V. benützen, dann verdampft man nach G. Fromme[1]) 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. Frerichs[2]) gehen bei der Darstellung der Tinkturen nach dem D. A. IV.[3]) rund 76% der Alkaloide, nach dem Perkolationsverfahren 84—91% in die Tinktur über[4]).

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. Lenz[5]) 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 ($C_{17}H_{23}NO_3 = 289,2$) 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0158-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0159-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0160-5
DFG

a) Tollkirschen- und Bilsenkrautblätter.

Nach G. Fromme[1]) 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. Fromme[2]).

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. Betrug die Menge des klar abgegossenen Aetherauszuges 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 $^1/_{100}$ n-Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert.

b) Tollkirschen- und Bilsenkrautextrakt.

Nach Merck[3]) und Thoms[4]) 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 $^1/_{100}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0161-1
DFG

verdampft man die letzten Chloroformauszüge in einem tarierten Kölbchen [1]).

Das Tollkirschenextrakt soll 1,5 %, das Bilsenkrautextrakt 0,5 % Hyoscyamin enthalten und sie sind auf diesen Gehalt einzustellen.

Thoms [2]) bestimmt das Alkaloid der Extrakte mittels Kaliumwismutjodid.

c) Tollkirschenwurzel.

Nach Keller-Fromme [3]).

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. Fromme [4]) verfährt man am besten nach der Methode Keller-Fromme [5]).

1) Die verwendeten 20,0 ccm $^1/_{100}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0162-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0163-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0164-8
DFG

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 $^1/_{10}$ n-Salzsäure und einige Tropfen Jodeosinlösung hinzu und titriert die überschüssige Säure mit $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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. Rammstedt[1]) fällen die Stychnosalkaloide 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. Fromme[2]) 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 Panchaud[3]).

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0165-4 DFG

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 $^1/_{10}$ n-Säure bis zum Farbenumschlag; während der Titration vermischt man mit noch 30 ccm Wasser. Nach jedesmaligem Zusatz von $^1/_{10}$ n-Säure ist das Flüssigkeitsgemisch stark durchzuschütteln. 1 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 sauerwässerige 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 Brechwurzeltinktur.

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. Fromme[1]) liefert das umständliche Verfahren des D. A. V. weniger zuverlässige Resultate, als das von Keller-Fromme[2]) 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-Fromme[3]).

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0166-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0167-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0168-1
DFG

Das Nicotin in den Tabakblättern wird nach Kissling[1]) 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, $C_{16}H_9N(OCH_3)_4$	

Säuren: Schwefelsäure, Milchsäure (1,2 %), Mekonsäure (= Oxypyrondicarbonsäure (?)). 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, $C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$.

1 Teil löst sich bei 18—22° in 3533 T. Wasser[2]), in 2240 T. mit Aether gesättigtem Wasser[2]), in 100 T. 90 %igem und 50 T. absolutem Alkohol, in 7630 T. Aether[2]), in 10620 T. mit Wasser gesättigtem Aether[2]), in 1525 T. Chloroform[2]), in mehr als 100 T. Amylalkohol, in 537 T. Essigester nach W. Müller, in 1665 T. nach E. Dietrich, in 1600 T. Benzol[2]), in 1170 T. Petroläther[2]), (Sp. 59—64°), in 6400 T. Tetrachlormethan[2]), in 100 T. 10 %igem Ammoniak[3]), in 80 T. Kalkwasser[3]). Es ist leicht löslich in Alkalien[3]) 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, $C_{18}H_{21}NO_3 . H_2O$. — Ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; in Wasser bei 15° 1:89, ebenso in Ammoniak[4]), 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 Mellet, 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0169-0
DFG

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$. — Löst sich in Aether 1 : 260, leichter in Chloroform und heißem Alkohol. Schwer löslich in Wasser und 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, $C_{23}H_{27}NO_8 . 3H_2O$. — 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 wässerigen 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:

$$\text{Narcotin HCl} + CH_3COONa = \text{Narcotin} + NaCl + CH_3COOH.$$

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. Dieterich[1]) (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 Merck[2]) 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 Looff[3]) durch Zusatz von Natriumsalicylat

1) Pharm. Zentralh. **1890**, 596.
2) Jahresbericht **1901**, 1 ff.
3) Apoth. Ztg. **1896**, 192; **1900**, 722.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0170-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0171-7
DFG

Anzahlung

Die Gesamtlösung wog 63,0; zusammen
gesetzt aus 0g Opium 7 + 56 Wasser.
Nun Opium 60% löslich, also
sind ins Filtrat wo
Opium nur übergegan- 4,2 + 56 Wasser
(68% × 7)
also das Wasser ganz
das Filtrat wiegt also = 60,2
Und diese 60,2 Filtrat
enthalten das Löslich wo
7,0 Opium die ich in Rechnung
genommen. Wägt man von dieser
Lösung 42,0 ab, so enthalten die das Löslich
aus 4,88 Opium, nach der Rechnung

60,2 : 7 = 42 : x
x = 4,88 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 kann[1]).

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 g[2]) 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 1stündigem 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 1/1 n-Ammoniaklösung (aus 17,0 g 10%iger Ammoniaklösung und 83 g Wasser hergestellt) oder 2 ccm 1/1 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 reagiert[3]). 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 1/1 n-Ammoniak[4]) (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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0173-8 DFG

schüttelt 10 Minuten lang kräftig, fügt noch 20 ccm Essigester hinzu und läßt eine Viertelstunde unter zeitweiligem Umschwenken stehen. Man gießt sodann zuerst die Essigesterschichte 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 Wasser[1]) 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. Fromme 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Kalilauge zurück. Es müssen zur Sättigung des Morphins aus 2,0 g Opium mindestens 8,4 ccm $^1/_{10}$ 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 Merck[2]).

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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Säure) titriert man die überschüssige $^1/_{10}$ n-Säure mit $^1/_{10}$ 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) Fromme verwendet hierzu Wasser, das mit Essigester gesättigt ist.

2) Jahresbericht **1901**, 1 ff.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0174-4
DFG

Beim Titrieren des Morph. ist folgendes zu bemerken: Das auf dem Filter zurückgebliebene Morph. & das welches im Kölbchen zurückgeblieben wird in

25 ccm $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure gelöst

und mit Wasser in 1 Maßkolben zu 100 ccm aufgefüllt.

[In diesen 100 ccm ist das Morph. aus 4,0 g Opium enthalten, nach der Rechnung

$$42 : 4,88 = 36 : x$$
$$x = 4,0$$]

Von diesen 100 ccm nimmt man 50 ccm ab (= 2,0 Opium) verdünnt auf 200 und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

Diese 50 ccm (= 2,0 Opium) enthalten (von den 25 ccm $\frac{1}{10}$ n Salzsäure in der der Morph. Niederschlag gelöst ist) die Hälfte der Salzsäure, da ich nur die Hälfte ~~ist~~ in Arbeit genommen habe, also = 12,5 ccm Salzsäure $\frac{1}{10}$ n. Sind also zur Sättigung der " " " 5,5 ccm $\frac{1}{n}$ KOH erforderlich, so sind, der 12,5 ccm $\frac{1}{2}$ n HCl in der Lösung sind (ab 5,5 für 2

7,0 ccm HCl von

der KOH nicht gesättigt, sondern diese sind vom Morph. gesättigt. Es ist also soviel Morph. vorhanden als 7,0 ccm HCl zu sättigen im stande sind.

1 Aequivalent Morphium = 1 ccm Salzsäure

1 Molekul Morph. = $C_{17}H_{19}NO_3 + HCl$ = 285,2 mg

in 1000,0 = 285,2

in 1,0 = 0,2852

in $\frac{1}{10}$ n 1,0 = 0,02852

in $\frac{7}{10}$ ns = 7 × 0,02852 = 0,19964

2,0 Opium hatte ich in Arbeit genommen
also auf 100 berechnet.

50 × 0,19964 = 9,984

Das Opium ist also 9,984%

Wären 5,1 ccm KOH verbraucht worden
so stellt sich die Rechnung.

12,5 ccm $\frac{1}{10}$ n HCl
ab 5,1 " " " KOH
bleibt 7,4 × 0,02852 = 0,211048
× 50
= 10,55% Morph.

Um das Morph. auf 10% soweit zu setzen
setzt man an 10 : 100 = 10,55 : x
x = 105,5

also zu 100,0 Opium muß 5,5 Reinmorph gesetzt
werden damit das Opium 10% wird

b) Morphinbestimmung im Opiumextrakt und in den Tinkturen[1]).

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 20%, in den Tinkturen 1,0% Morphin.

Vom Dover'schen Pulver, das 10% Opiumpulver und daher 1% Morphin enthält, müßte man etwa 20 g in Arbeit nehmen (mit Wasser behandeln, Lösung filtrieren, dann wie immer mit Ammoniak).

c) Morphinbestimmung in abgeteilten 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 100° 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:

$$CH_2O + SO_3Na_2 + H_2O = H_2C(OH)SO_3Na + NaOH.$$

Die Formaldehyd-Schweflige Säure ist eine einbasische Säure (gegen Phenolphtalein):

$$\begin{array}{c} H_2C\,.\,OH \\ \dot{O}\,.\,S:O \\ \dot{O}H \end{array}$$

Für je 1 Mol. Formaldehyd wird nach der obigen Gleichung je 1 Mol. Natriumhydroxyd frei; dieses wird mit 1/1 n-Salzsäure titriert. Da aber eine Lösung von Natriumsulfit gegen Phenolphtalein alkalisch reagiert, und sie demgemäß 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 $SO_3Na_2 . 7H_2O$ zu 100 ccm gelöst) hinzu und titriert das entstandene Natriumhydroxyd mit 1/1 n-Salzsäure (Phenolphtalein); hierzu seien 40,2 ccm 1/1 n-Salzsäure verbraucht worden. Andererseits stellt man fest, wieviel ccm 1/1 n-Salzsäure für 12,0 ccm der Natriumsulfitlösung, die man mit 80 g Wasser verdünnt hat, erforderlich sind (Phenolphtalein). Es seien 0,5 ccm[3]) gewesen.

1) In der benzoesäurehaltigen Opiumtinktur verlangt das D. A. V. einen Morphingehalt von 0,05%; 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, 05, bis 1,0 ccm.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0177-1
DFG

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 $SO_3Na_2 . 7H_2O$ (252,2) nötig.

(30,0 : 252,2 = 1,134 : x; x = 9,53).

9,53 g $SO_3Na_2 . 7H_2O$ sind aber in rund 38,0 ccm der Natriumsulfitlösung enthalten. Da 50,0 ccm angewendet wurden, beträgt der Ueberschuß 12,0 ccm, deren Alkalinität mit 1/1 n-Salzsäure bestimmt werden muß.

Hiernach sind 40,2 weniger 0,5 = 39,7 ccm 1/1 n-HCl erforderlich gewesen. 1000 ccm 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 worden[1]). Eine jodometrische Bestimmung s. unter Jodometrie.

Die Formaldehydlösung enthält 12—18 % Methylalkohol; O. Blank und H. Finkenbeiner[2]) 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 Phenolphtalein nicht mehr als 0,5 ccm 1/1 n-Säure zur Entfärbung brauchen solle. Wieviel % freies Kaliumhydroxyd sind hiernach erlaubt.

Nach R. Hirsch[3]) 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 gewichtsanalystisch ermittelt[4]).

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 Phenolphtaleinlösung 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 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 Kupfertitrationen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0178-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0179-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0180-7
DFG

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. $Cl + KJ = J + KCl$.
2. $ClOH + 2HJ = ClH + H_2O + J_2$.
3. $FeCl_3 + HJ = FeCl_2 + HCl + J$.
4. $SO_2 + 2J + H_2O = SO_3 + 2HJ$.
5. $2S_2O_3Na_2 + 2J = S_4O_6Na_2 + 2NaJ$.
6. $As_2O_3 + 4J + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ$ [1]).
7. $Hg + J_2 = HgJ_2$.

Zu formulieren mit: H_2O_2, $Cr_2O_7K_2$, MnO_4K, MnO_2, $CuSO_4$, AsO_4H_3, SbO_4H_3, $[Fe(CN)_6]H_3$, 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 sein [2]). 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 $^1/_{10}$ g Aequivalent 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0181-2
DFG

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 Ozonstärke[1]), man löst 1 T. in 200 T. Wasser.

Das D. A. V. verwendet außer Stärkelösung noch Jodzinkstärkelösung[2]) (s. daselbst die Darstellung).

Man fügt von der Stärkelösung bei den Titrationen 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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung ist der hierdurch bedingte Fehler sehr klein, da stets eine genügende Menge Jodid vorhanden ist, beim Titrieren mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung kommt er aber in Betracht und man muß bei den Titrationen 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 Stärke[3]).

Noch schärfer als durch Stärkelösung lassen sich nach Moride[4]) sowie nach Schwezow[5]) 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 $^1/_{10000}$ n-Jodlösung zur Hervorrufung einer schwachen violetten Färbung, im letzteren 2 ccm zur Erzeugung hellroter Färbung des Benzols.

Auch Methylenblau wurde als Indikator schon empfohlen[6]).

---

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0182-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0183-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0184-9
DFG

Darstellung der $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Man kann das Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 . 5H_2O = 248,2$) nicht als Urtitersubstanz 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 Liter[1]; 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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung mit Kaliumbichromat[2].

Man kristallisiert Kaliumbichromat aus heißem Wasser um und trocknet es fein gepulvert im Wasserbadtrockenschrank. Das früher übliche Erhitzen des Kaliumbichromats bis zum Schmelzen ist nach L. L. de Koninck[3] ganz unstatthaft, da das Salz hierbei Sauerstoff abgibt.

Es wäre zu erwarten, daß $^1/_{60}$ Mol des Salzes in saurer Lösung $^1/_{10}$ g Atom Jod aus Jodwasserstoff freimachen würde (zu formulieren!). Indessen wird, wie Wagner[4] 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 $^1/_{60}$ Mol $Cr_2O_7K_2$ 0,2 % abziehen, um 1 Liter Kaliumbichromatlösung zu erhalten, welches genau $^1/_{10}$ g-Atom Jod liefert. $^1/_{60}$ Mol $Cr_2O_7K_2$ (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-Erlenmeyerkolben[5] und fügt 1,5 g Jodkalium[6], 90 ccm Wasser sowie 10 ccm Salzsäure von 15% hinzu. Man läßt einige (höchstens 5) Minuten[7]

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%, bezw. 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0185-5 DFG

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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung; man berechnet hiernach den Faktor der Thiosulfatlösung, oder man verdünnt eine stärkere Lösung, wenn man genau eine $^1/_{10}$ n-Lösung darstellen will, entsprechend.

Den Titer einer $^1/_{50}$ n-Thiosulfatlösung ermittelt man mit 10,0 ccm der Bichromatlösung. Eine $^1/_{100}$ n- Thiosulfatlösung stellt man durch sehr genaues Verdünnen einer $^1/_{10}$ 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, Kaliumbijodat[1]), ($JO_3K.JO_3H$), Ammoniumtrijodat[2]) zur Titerstellung der Thiosulfatlösung vorgeschlagen worden. Man stellt $^1/_{10}$ n-Lösungen (z. B. $^1/_{60}$ 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. Winkler[3]).

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 Wägegläschen; andererseits gibt man in 2—3 schmale Filtertrockengläschen 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 $^1/_{10}$ 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 Urtitersubstanz.

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.).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0186-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0187-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0188-2
DFG

Ermittlung des Titers der Thiosulfatlösung mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure.

1000 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure machen aus einem Gemenge von Kaliumjodat und Kaliumjodid $^1/_{10}$ g-Atom Jod frei = 1000 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat: $JO_3K + 5KJ + \mathbf{6HCl} = \mathbf{6J} + 6KCl + 3H_2O$. 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 Jodkalium[2]) und dann 25,0 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure hinzu. Das sogleich sich ausscheidende Jod wird mit der Thiosulfatlösung titriert. War die Salzsäure genau $^1/_{10}$ n, so entsprechen 25,0 ccm von ihr 25,0 ccm $^1/_{10}$ 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. Fessel[3]) und G. Jörgensen[4]).

Darstellung der $^1/_{10}$ 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; indessen 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 Vaselin einzuschmieren ist, nicht mit Fett (?).

Ermittlung des Titers der $^1/_{10}$ n-Jodlösung mit Natriumthiosulfatlösung.

Man pipettiert 25,0 ccm der $^1/_{10}$ n-Jodlösung in einen Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel, verdünnt mit etwas Wasser, säuert mit ververdünnter 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 beendigt durch langsamen, tropfenweisen Zusatz der Thiosulfatlösung die Reaktion. Ein Tropfen Jodlösung muß die Blaufärbung wieder hervorrufen. Man berechnet den Faktor der $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

Den Titer der $^1/_{10}$ n-Jodlösung kann man nach R. Stollé[6]) auch mit

1) Wieviel g KJO_3 (214,0) würde eine $^1/_{10}$ 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 schwefelsäurehaltig wird.

6) J. prakt. Chem. [2] **66**, 332. 1902.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0189-1 DFG

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]), $N_2H_4 . SO_4H_2$ (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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung auf violett, welches etwa 4 Minuten bestehen bleiben muß. Wenn die Jodlösung genau $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{40}$ 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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung; sie ist meist direkt richtig. Ist die Arsenitlösung ganz zuverlässig, dann kann man mit ihr auch umgekehrt den Titer der $^1/_{10}$ n-Jodlösung bestimmen.

Man titriert mit der $^1/_{10}$ 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 1.10^{-7} zeigen, d. h. sie muß neutral sein (s. S. 18); er empfiehlt statt Natriumbikarbonat 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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, indem man zuletzt 2 ccm Stärkelösung zusetzt. Berechnung:

1) Zeitschr. anorg. Chem. **48**, 156; **49**, 338. 1906.

2) MolGew. von $N_2H_4 . SO_4H_2$ 130,15. Warum löst man die oben angegebene Menge?

3) Die arsenige Säure löst sich häufig etwas trübe.

4) Chem. Zentr. 1908, I, 2059.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0190-6
DFG

1000 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat = [illegible] g Jod = 3,546 g Cl, demnach

x " " " " " = [illegible] x = [illegible] g Cl.

Die zur Bindung des aus dem Chlor freigemachten Jods verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat (entsprechen [illegible] Chlorgehalt) hat man also mit (0,00355) zu multiplizieren, um zu erfahren, wie viel g Chlor in 250 g Chlorwasser enthalten sind. Es seien [illegible] ccm verbraucht worden: wieviel g Chlor enthalten dies und wieviel g enthält es 100 g Chlorwasser enthalten?

Ebenso sehr zu verfahren bei der Bestimmung des Brom gehalts eines Bromwassers.

Statt mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat kann man das ausgeschiedene Jod auch mit $^1/_{10}$ normaler 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 einem Kochkolben[1]), fügt schwefelige Säure gerade bis zur Entfärbung hinzu ([2]), verteilt deren Überschuß 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 Jodidlauge in Jodkalium und titriert mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat (1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat = [illegible] g Jod). Vergl. Alcorgs weiter unten Nr. 11 und »jodometrische Bestimmung des Eisens« Nr. 16. Welches ist das Schicksal des im Jod enthaltenen Chlors und Brums bei diesem Verfahren? Wie würde man den Jodgehalt des Jods gewichtsanalytisch bestimmen?

Das D. A. V. 6 den Jodgehalt des Jodes, nachdem die Abwesenheit von Jodwasserstoffsäure, 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 löse und dann mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat titriere (ab). 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 $^1/_{10}$ 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?

Man kann auch hier wieder mit $^1/_{10}$ n-arseniger Säure unter Zusatz von Natriumbicarbonat titrieren.

Von der Jodtinktur (1 T. Jod in 9 T. Alkohol [illegible]) heißt es im D. A. V. 1,0 soll nach Zusatz von 25 g Wasser und 0,5 g Jodkalium 13,8—14,2 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat brauchen. Spez. Gew. der Jodtinktur [illegible]. Unter der Annahme, daß das verwendete Jod

[1]) Man benützt zweckmäßig den Lungenhals des Aspirators, die Chlor in der Kälte [illegible] Tätigkeit.

[2]) Man kann den zur Bestimmung des Brommetrins benützten Apparat verwenden, s. unter B. 9.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0192-7
DFG

1000 ccm 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 1/10 n-Thiosulfat (etwaigen Faktor berücksichtigen!) hat man also mit 0,00355[1]) 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 1/10 n-Thiosulfat kann man das ausgeschiedene Jod auch mit 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 Kochkolben[2]), 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 1/10 n-Natriumthiosulfat (1 ccm 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 Jodcyan (?), 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 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 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 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 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 Küster'schen Tabellen.

2) Man kann den zur Bestimmung des Braunsteins benützten Apparat verwenden, s. unten S. 96.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0193-3
DFG

99%ig gewesen sei, enthält die Jodtinktur 9,9% Jod. Wieviel ccm 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 freigemacht 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 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.

Bester 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 1/10 n-arsenige Säure hinzufließen, bis ein herausgenommener Tropfen mit Wasser befeuchtetes Jodkaliumstärkepapier (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 Arsenitlösung 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0194-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0195-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0196-1
DFG

Statt zu tüpfeln, kann man auch zu der Chlorkalkflüssigkeit eine bekannte überschüssige Menge $^1/_{10}$ n-arsenige Säure zusetzen und den Ueberschuß nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit $^1/_{10}$ n-Jod zurückmessen (schließlich unter Zusatz von Stärkelösung).

4. Ammoniak in Ammoniumsalzen durch Hypobromit[1]).

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 Ermittelung ihres Titers pipettiert man 10 ccm in einen Glasstöpsel-Erlenmeyer, verdünnt auf etwa 70 ccm, fügt 2 g Jodkalium und 10 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und mißt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ 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 1%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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfat?

Diese Methode eignet sich nach P. Artmann[2]) besonders zur Bestimmung sehr kleiner Ammoniakmengen (milligramme und darunter) unter Benützung von $^1/_{50}$- oder $^1/_{100}$ n-Thiosulfat.

5. Ameisensäure durch Hypobromit[3]).

Ameisensäure wird durch Hypobromit in alkalischer Lösung zu Kohlensäure oxydiert:

$$HCOOH + BrONa = CO_2 + H_2O + NaBr.$$

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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Wieviel g Kaliumchlorat entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ 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 Oxydimetrie) oder durch Reaktion der Chlorsäure zu Salzsäure und deren Titration mit $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung (s. unten).

Zur Bestimmung der Jodate oder der Jodsäure löst man diese (vom Kaliumjodat etwa 0,1 g) in einem Erlenmeyer-Glasstöpselkolben in etwa 50 g Wasser, fügt Jodkalium hinzu (etwa 2 g) und dann 10 ccm 15%ige Salzsäure und titriert mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, vgl. S. 89. Wieviel g Jodatjod entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0197-6
DFG

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, Silber[1]).

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 $^1/_{10}$ n-Säure beschrieben (S. 89), verfährt. Die Konzentration der betreffenden Säure bringt man auf etwa $^1/_{10}$ n; man fügt von ihr etwa 15—20 ccm zu 25 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumjodatlösung (3,6 g JO_3K in 1 Liter) und 2 g Jodkalium und titriert mit $^1/_{10}$ 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 Arsensäure[2]) lassen sich als einbasische Säuren mit einem Jodid-Bromat- (nicht Jodat)-Gemisch titrieren.

Um Alkalien auf diese Weise zu bestimmen, versetzt man mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-Salzsäure und bestimmt deren Ueberschuß mit dem Jodid-Jodatgemenge.

Salze schwacher Basen mit starken Säuren[3]), die in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, wie Aluminiumchlorid, wirken auf das Jodid-Jodatgemisch wie freie Säuren:

$$2AlCl_3 + JO_3K + 5KJ + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 6KCl + 6J.$$

Liegen normale Salze wie Aluminium-, Ferri-, Ferro-, Chromi-, Kupfer- und Nickelsulfat, sowie Kaliumchlorostannat[4]), 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 -chlorid[5]) 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 Manganoxyden, deren Sauerstoffgehalt über MnO liegt, auch von Manganaten und Permanganaten (s. auch S. 99), von Wismutsäure (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; Coblentz 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0198-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0199-0
DFG

Metalle in ein Art jodometrisch Mitteilungen, daß man sie auf einem bestimmten Wege, einmal von jeder Zeit und im Filtrat die Menge der nicht oxydierbaren Jodmengen wie oben zurückzieht, z. B. Barium, Blei, Quecksilber, Silber[1]).

7. Bestimmung von Säuren (und Alkalien) auf jodometrischem Wege nach Fr. Mohr.

Es können Umstände vorkommen, 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 $^1/_{10}$ n-Säure beschreibt (S. 89) verfährt. Die Konzentration der betreffenden Säure bringt man auf etwa $^1/_{10}$ n; man fügt von ihr etwa 15—20 ccm zu 25 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumjodatlösung (3,6 g JOK in 1 Liter) und 2 g Jodkalium und titriert mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat das ausgeschiedene Jod.

Die Methode ist nur zuverlässig 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 Arsensäure[2]) lassen sich als einbasische Säure, mit einer Jodid-Bromat-, besser Jodid-Jodat-Lösung titrieren.

Um Alkalien auf diese Weise zu bestimmen, versetzt man mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-Salpetersäure und bestimmt deren Überschuß mit dem Jodid-Jodatgemisch.

Salze schwacher Basen mit starken Säuren[3]), die in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, wie Aluminiumchlorid, wirken auf das Jodid-Jodatgemisch wie freie Säuren:

$$2ACl_3 + JO_3K + 5KJ + 3H_2O = 2A(OH)_3 + 6KCl + 3J$$

Liegen normale Salze wie Aluminium-, Eisen-, Zinn-, Chrom-, Kupfer- und Nickelsulfat, sowie Kaliumaluminiumsulfat[4]) vor, so läßt sich durch diese Reaktion das betreffende Metall titrieren. Man arbeitet im Brauchbarkeitsgebiete (S. 90) und setzt die Jodatmenge in Jodkaliumlösung. Auch die Salze nicht normal, deren Affinitätsgrad auf diese Weise aus der Menge der verbrauchten Säure. Auch Ammoniumsulfat und -chlorid[5]) wenigstens bei der hydrolytischen Spaltung beim Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch vollständiger titriert.

8. Superoxyde (Braunstein, Bleisuperoxyd, Bleiglätte, Wismutbasen usw.).

Von den auf unserem Wege dargestellten Manganoxyden, durch Sauerstoffgehalt über MnO_2 hinaus, auch von Manganaten und Permanganaten (s. auch S. 90), von Wismutsäure (frei von Hypochlorit und Nitrat) wägt man etwa 0,1 bis 0,2 g in einen Glasstopfen-Erlenmeyer ab, fügt etwa 50 ccm Wasser, 2 g Jodkalium und 10—20 ccm verdünnte Salzsäure

1) Kopp, L. z. 391, 435 (1911).

2) Verkruysen, Z. anal. Chem. 56, 11 (1917); Cavieres und Mai, Chem.-Zeitg. 1918, 1, 2264.

3) Stieh, Bei. Deutsch. Chem. Ges. 22, 148 (1889).

4) Mohr, Z. anorg. Chem. 48, 113 (1905); Chem. Zeitg. 1904, II, 1008.

5) Mohr, Z. anorg. Chem. 50, 1913, 1920.

von 15 % 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 hinzu[1]), um die Abscheidung von Bleijodid zu verhindern, welche die Erkennung des Endes der Titration erschwert. Man übergießt etwa 0,3 g PbO_2, 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 10 %, 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 100° getrocknet worden ist, etwa 0,1 bis 0,2 g[2]) und fügt 25 ccm 15 %ige Salzsäure hinzu; in der Vorlage[3]) löst man 2—3 g Jodkalium in etwa 150 g Wasser. Man erhitzt so lange, bis keine dunkeln Teilchen mehr vorhanden sind. Wie viel Aequivalente 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. H_2O_2, BaO_2, Na_2O_2, Perkarbonate, Perborate etc.

Die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung verläuft in etwas langsamer aber glatter Reaktion nach:

$$H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2.$$

Diese Reaktion benützt das D. A. V. zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydgehalts der Lösung[4]). Man verdünnt 10,0 g[5]) der Lösung

1) W. Diehl, Dinglers Polyt. J. **246**, 196. 1882; G. Topf, Z. anal. Chem. **26**, 296. 1887.

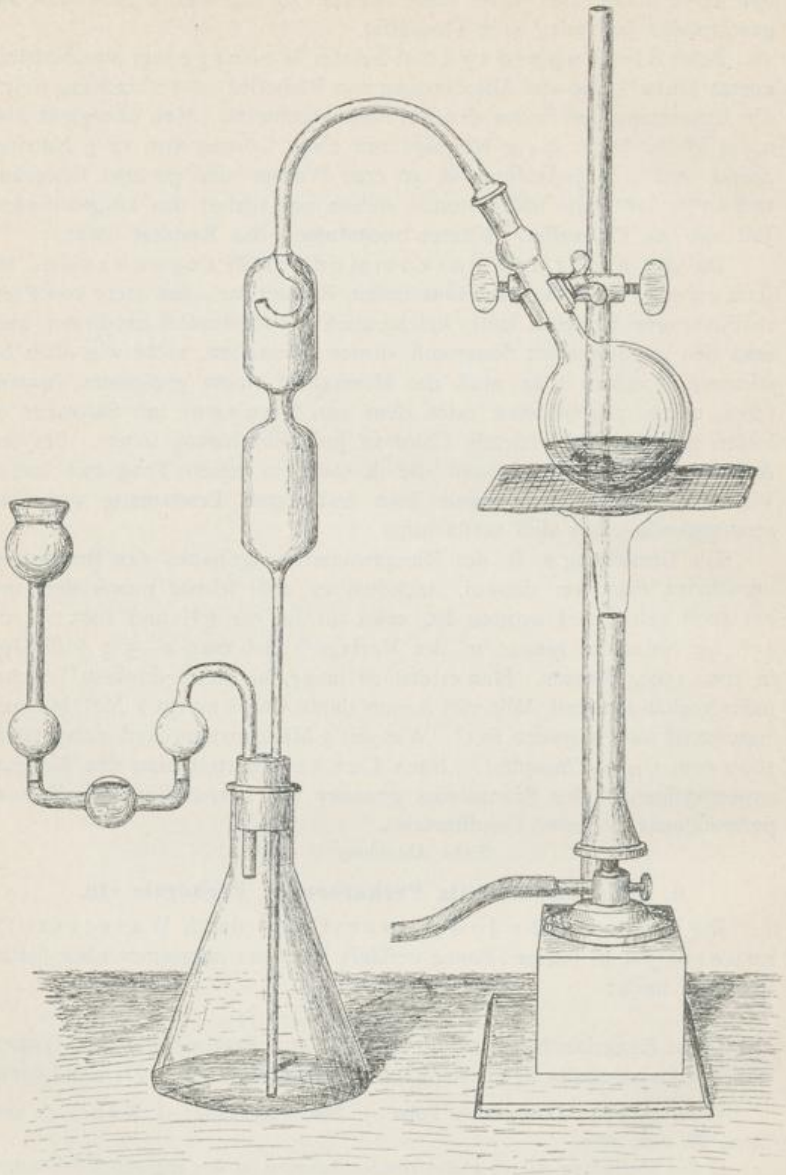
2) Zur Einführung der zu analysierenden Substanz in das enghalsige Erhitzungskölbchen benutzt man ein zugeschmolzenes Glasröhrchen als Wägegläschen.

3) Bei längerer Dauer der Destillation wird die Vorlage durch Einstellen in kaltes Wasser oder Eis gekühlt.

4) Von H. Thoms 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0201-3 DFG



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 $^1/_2$ bis 1 Stunde stehen. Man soll wenigstens 17,7 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat brauchen. Wieviel g H_2O_2 zeigt 1 Liter $^1/_{10}$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0202-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0203-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0204-0
DFG

n-Thiosulfat an? Die Bestimmung des Säuregehaltes der Lösung s. oben S. 63.

Zur Bestimmung des Superoxydgehaltes [1]) 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 reduziert [2]):

$$JONa + H_2O_2 = NaJ + O_2 + H_2O.$$

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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung hinzu. Man säuert nach etwa 5 Minuten mit Salzsäure an und titriert mit Thiosulfat zurück. Warum entspricht hier 1 Liter $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung hinzugefügt, nach 5 Minuten mit Salzsäure angesäuert etc.).

Ueber die Bestimmung des Superoxydsauerstoffs in Waschmitteln s. Bosshard und Zwicky [3]).

Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds (auch in seinen Salzen, sowie im Percarbonat, Perborax etc.) mittels Permanganat s. unter Oxydimetrie, ebenso diejenige der Persulfate.

Ozon leitet man in eine neutrale, wässerige Jodkaliumlösung, macht schwefelsauer und titriert mit $^1/_{10}$ 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 Manganohydroxyd (?) 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. Winkler [4]).

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0205-6 DFG

und 5 ccm gesättigte Eisenammoniakalaunlösung[1]) 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 Arsenitlösung[2]) etc.

Bestimmung des Jods im Jodeisensirup.

Das D. A. V. läßt das Jod des Ferrojodides durch überschüssiges Eisenchlorid frei machen:

$$FeJ_2 + 2FeCl_3 = 3FeCl_2 + J_2.$$

Das ausgeschiedene Jod kann man aber nicht ohne weiteres mit Thiosulfat titrieren, da dieses auch auf das Eisenchlorid einwirkt (?). Dieses wird daher nach Rupp[3]) 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 Entfärbung[4]) 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 beendigt. 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 $^1/_{10}$ 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 Fällungstitrationen.

Das Jod in der Kaliumjodidsalbe macht man nach Rupp[5]) 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. $Fe(PO_4)_2H_3$, sind rosa gefärbt.

5) Pharm. Ztg. **1907**, 125; Apoth. Ztg. **1907**, 207.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0206-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0207-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0208-3
DFG

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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Wie viel g (vom Permanganat geliefertem) Sauerstoff entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ 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 $^1/_{30}$ 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 5 %, 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-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0209-2
DFG

metrisch bestimmen und somit auch die Schwefelsäure. Man muß zweimal filtrieren, da Kaliumchromat auf Baryumsulfat unter Bildung von etwas Kaliumsulfat einwirkt:

$$CrO_4K_2 + BaSO_4 \rightleftarrows CrO_4Ba + SO_4K_2.$$

Man arbeitet mit Lösungen von $BaCl_2 . 2H_2O$ und CrO_4K_2, die im Liter $^1/_{30}$ Mol (warum $^1/_{30}$ Mol?) dieser Salze enthalten, nämlich 6,477 g CrO_4K_2 und 8,144 g $BaCl_2 . 2H_2O$.

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 15%ige Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Scholtz[1]).

c) Wismuth über Chromat.

Man fällt mit Kaliumchromat in bekanntem Ueberschuß ($Cr_2O_7(BiO)_2$) und mißt diesen in einem Teil des Filtrats jodometrisch zurück. Rupp[2]).

d) Halogen in Alkalihalogenid.

Alkalihalogenide setzen sich mit Silberchromat quantitativ um:

$$2KCl + Ag_2CrO_4 = 2AgCl + CrO_4K_2.$$

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 gezeigt[4]), 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 Monoammoniumarsenat[5]) (?) (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 benützen. 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. $AsO_4Na_2H . 7H_2O$ in 59 T. Wasser) wird nach Rupp und Lukanow (Apoth. Ztg. **1910**, 122),

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0210-3 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0211-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0212-4
DFG

dieser Lösung fügt man 50 ccm Salzsäure von 12—15 % sowie 2 g Jodkalium und läßt etwa 1/2 Stunde stehen. Dann titriert man das ausgeschiedene Jod mit 1/10 n-Thiosulfat. 1000 ccm 1/10 n-Thiosulfat zeigen 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-Aminophenylarsinsauren Natrium und im Acetyl-p-aminophenylarsinsauren 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 ($SO_3 = SO_2 + O$). 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):

$$C_6H_5SO_3H + HOH = C_6H_6 + SO_4H_2.$$

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{A_sO_3H_2} + {}^{OHH}_{HOH} = C_6H_5OH + NH_3 + AsO_4H_3.$$

$$C_6H_5OH + 7O_2 = 6CO_2 + 3H_2O.$$

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 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 Lehmann[1]) zerstören mit konz. Schwefelsäure (10 ccm) und Kaliumpermanganat (1,0 g); ausgeschiedenes Mangandioxyd wird dann mit Wasserstoffsuperoxyd (15 ccm der 3%igen Lösung) reduziert, dieses durch Kochen zersetzt etc.

Magnesium[2]) läßt sich über Ammoniummagnesiumarsenat titrieren; wie würde man wohl verfahren und wie viel Magnesium entspricht 1 Liter 1/10 n-Thiosulfat?

---

ebenso bestimmt (10,0 ccm Lösung, 20 ccm Salzsäure von 25%, 3 g Jodkalium, 1/4 Stunde stehen lassen). 1) Apoth. Ztg. **1911**, 203.

2) Rosenthaler, Z. anal. Chem. **46**, 714. 1907.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0213-0 DFG

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 Formhals[1]) am besten in alkalischer Lösung (KOH) mittels Wasserstoffsuperoxyd (0,2 g Sb_2O_3, 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 1/10 n-Thiosulfat. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung des Antimons in Antimoniaten (man stellt das sehr schön kristallisierte Natriumsalz, $Sb_2O_7Na_2H_2 . 6H_2O$, durch Zusatz von Natriumacetat zu Kaliumantimoniatlösung her, trocknet über Schwefelsäure und verwendet etwa 0,4 g) und in Chloroantimoniaten[2]).

15. Salpetrige Säure.

$$NO_2H + HJ = NO + H_2O + J.$$

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. Raschig[3]).

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 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. Mecklenburg[4]), sowie E. Müller und O. Diefenthäler[5]); s. auch unter Oxydmetrie.

16. Eisen.

Ferrisalze werden in saurer Lösung von Jodwasserstoff zu Ferrosalzen reduziert: $FeCl_3 + HJ \rightleftarrows FeCl_2 + J + HCl$. 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), Seubert[6]),

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**.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0214-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0215-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0216-7
DFG

Küster[1]), und wenn die Lösung mäßig mineralsauer ist.

In essigsaurer[2]), neutraler[3]) und alkalischer[3]) Lösung oxydiert umgekehrt Jod das zweiwertige Eisen zu dreiwertigem; fügt man zu Ferrosulfat Kaliumnatriumtartrat oder Natriumacetat und dann $^1/_{10}$ n-Jodlösung in bestimmtem Ueberschuß, so wird das gesamte Eisen oxydiert ($FeSO_4 + J + H_2O = Fe(OH)SO_4 + HJ$) und man kann das unverbrauchte Jod mit $^1/_{10}$ 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 Eisenvitriol ($FeSO_4 . 7H_2O$) oder etwa 0,8 g Ferroammonsulfat ($(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 . 6H_2O$, 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 Ammoniak[4]). 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 $^1/_2$—1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert dann das ausgeschiedene Jod. — Wieviel g Fe zeigt 1 ccm $^1/_{10}$ 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% Eisen[5]) 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) Topf, Z. anal. Chem. **26**, 300. 1887.

3) Rupp, 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0217-3 DFG

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 Nihoul[1]) das Jod ab. Man führt[2]) 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 $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ n-Thiosulfat braucht.

Das D. A. V. läßt nach der obigen Methode den Eisengehalt der Mehrzahl der Eisenpräparate (nicht beim 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 % zuzusetzen[3]). Es herrscht nach dem Verfahren des D. A. ein Mangel an Säure.

Diese Titration kann kein ganz genaues Resultat ergeben, da 0,1 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{20}$ 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%.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0218-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0219-7
DFG

einer Zusatz von reiner Salzsäure) wie verfährt man und wie viel g Jodkalium wendet man an? 1 g Salz ist.

Da die Reaktion zwischen Ferrisalz und Jodwasserstoff bei Gegenwart des Jods nie ganz vollständig ist, destilliert NH_4OH das Jod ab. Man führt die Destillation im Braunsteinbestimmungsapparat aus, indem man in das Destillationskolbchen zuerst die Substanz, etwa 1—2 g reinen Kalkspat in kleinen Stücken (zur Verdrängung des Luftsauerstoffs), ferner 4,0 g Jodkalium und Siedesteine gibt, und sodann 40 bis 50 ccm Wasser und zuletzt 20,0 ccm conc. Salzsäure (von 30 %) hinzufügt. Man destilliert dann soviel wie möglich von der Flüssigkeit heraus, die Vorlage enthält Jodkaliumlösung und wird gekühlt. Man nimmt soviel Fernitrirlösung, 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 Ferrolactat) ermitteln; es kann bei mehreren Bestimmungen zu wenig Jodkalium und zu wenig Säure hinzufügen.

b) Gepulvertes Eisen.

Die Oxydation des zweiwertigen Eisens in saurer Lösung fällt das A. in allen Fällen mittels Permanganatlösung (4,5 g in 1000 ccm) und einen etwaigen Ueberschuß mit Weinsäure reduzieren. Etwa ausgeschiedenes Mangansuboxyd muß natürlich auch auf diese Weise beseitigt werden. Es ist sicherer und einfacher, mit Salpetersäure oder Brunnenwasser 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 10 %) zu 100,0 ccm gelöst, 10,0 ccm dieser Lösung mit Permanganat titriert etc.), dann ist es richtiger 1,0 g Jodkalium anstatt der vorgeschriebenen 2,0 g zu verwenden und ferner noch 10—20 ccm verdünnte Schwefelsäure von etwa 15 % zuzusetzen[1]. Es herrscht nach dem Verfahren des D. A. das Mangel an Säure.

Diese Titration kann bei ganz genauer Ausführung ergeben, da 0,1 ccm $^1/_{20}$ n-Thiosulfat schon rund 0,6 mg Fe anzeigt und man im ganzen nur 100 mg titriert, der schlimme Wert ist auf 0,5—1 % unsicher. Etwa die doppelte Menge Eisen zur Bestimmung zu nehmen, ist nicht gut möglich, da man dann soviel Jodkalium braucht, man könnte aber mit einer $^1/_{20}$ n-Thiosulfatlösung titrieren, wodurch der Fehler halb so groß wäre. 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) Pra-

1) Chem. News 67, 196. (1893). J. B. 1893, 2117. — s. auch Neubauer-Luedecke, S. 341.

2) Nach Thorn und chem. Ch. Werk, der an Tübinger Chem. Laboratorium nach diesem Verfahren sehr gute Resultate erhalten hat.

3) Bei Dr. Sieffert fand z. B. im Pyr. Chem. Lexic. bei einem Präparate gewichtsanalytisch 98,7% Fe, nach der Vorschrift des D. A. V. 99,0%, bei Zusatz von 2,0 Jodkalium und in sehr verdünnter Salzsäure 98,7%.

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 folgt[1]).

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 Kupfersulfat[2]) (was geschieht?) oder von Eisenchlorid (?) oder von Jod. Alle diese Wege führten zu sehr schwankenden und ungenauen Resultaten[3]).

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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfat gebraucht haben. x sei die Menge des elementaren Eisens, y diejenige des Fe_3O_4, dann ist

1) $x + y = 0{,}100$

2) $\frac{x \cdot 1000}{5{,}585} + \frac{y \cdot 3000}{2{,}315} = 17{,}4$; da $^1/_{10}$ g-Atom Fe 1000 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat, und $^1/_{10}$ Mol Fe_3O_4 3000 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat entspricht.

Hiernach ist

$$x = \frac{0{,}174 \cdot Fe \cdot Fe_3O_4 - 30Fe}{100Fe_3O_4 - 300Fe} = 0{,}0898 \text{ und}$$

$$y = 0{,}100 - 0{,}0898 = 0{,}0102.$$

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 $^1/_{10}$ 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 Oxydimetrie.

2) Ueberhaupt welcher Metalle?

3) S. G. Frerichs, Arch. Pharm. **246**, 190. 1908.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0221-4
DFG

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 Bestimmung[1]) wie beim gepulverten Eisen zu machen und folgendermaßen zu rechnen: S g reduziertes Eisen sollen U g Fe_2O_3 geliefert haben und es seien wieder x die g elementaren Eisens und y die g Fe_3O_4 von S, dann ist

1) $x + y = S$

2) $\frac{x \cdot Fe_2O_3}{2Fe} + \frac{y \cdot 3Fe_2O_3}{2Fe_3O_4} = U.$

Hiernach ist

$$x = \frac{U - \frac{3Fe_2O_3}{2Fe_3O_4} S}{\frac{Fe_2O_3}{2Fe} - \frac{3Fe_2O_3}{2Fe_3O_4}}.$$

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% Fe_3O_4 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 $^1/_{10}$ 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 Ferrihydroxydlösung 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%.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0222-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0223-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0224-1
DFG

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 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 Ferrocarbonat 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 machen[1]:

Man löst etwa 1 g in verdünnter Salzsäure in der Kälte, versetzt mit Chlorammonium und Schwefelammonium und läßt 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 Ferrocarbonat 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 Lehmann[2]) oxydieren mit Wasserstoffsuperoxyd (0,5 g Lactat, 15 ccm verdünnte Schwefelsäure, 15 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0225-7 DFG

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) fällt man ebenfalls mit Schwefelammon und Chlorammon (10,0 g Sirup, 200 g Wasser).

E. Seel u. A. Friederich[1]) haben das Eisen in Ferrocarbonatpillen, hämoglobinhaltigen 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 $2CuO + 4HJ = 2CuJ + 2H_2O + J_2$ gelingt unter Einhaltung gewisser Bedingungen[2]) (etwa 0,6 g $CuSO_4 . 5H_2O$, 50 ccm Wasser, 5 ccm 50%ige Schwefelsäure, 2 g Jodkalium, nach 2 Minuten titrieren).

Diese jodometrische Titration des Kupfers ist von Th. Budde[3]) 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:

$$C_6H_5(OH) + 6Br = C_6H_2Br_3(OH) + 3HBr.$$

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0226-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0227-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0228-4
DFG

Brom in bekannter Menge liefern Lösungen von Kaliumbromat und Kaliumbromid in saurer Lösung: $BrO_3H + 5HBr = 6Br + 3H_2O$. 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{100}$ 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 $^5/_{100}$ mol. n dar, indem man 6,0 g[1]) zerrieben und getrocknet zu 1 Liter löst. Würde man je 1 Liter beider Lösungen mit Schwefelsäure ansäuern, so würden nach $BrO_3K + 5KBr + 3SO_4H_2 = 3K_2SO_4 + 3Br_2 + 3H_2O$ $^6/_{100}$ g-Atome Brom freigemacht, welche aus Jodkalium $^6/_{100}$ g-Atome Jod ausscheiden würden, zu deren Titration 600,0 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ Thiosulfat. Man soll nicht mehr als 16,0 ccm brauchen. Die Lösungen allein hätten soviel Jod abgeschieden als 30,0 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{100}$ mol. n-Kaliumbromatlösung, welche $^6/_{100}$ g-Atome Brom liefern, entsprechen demnach einem $^1/_{100}$ Mol Phenol, nämlich 0,9405 g. Andererseits machen 1000 ccm $^1/_{100}$ mol. n-Kaliumbromatlösung soviel Brom bezw. Jod frei, als 600 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat entspricht. Hiernach zeigen 600 ccm $^1/_{10}$ 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 $14 . 0{,}001567 = 0{,}02194$ 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 $^5/_{100}$ mol. n dar?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0229-3
DFG

13,9 ccm $^1/_{10}$ 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 Antimonoyxd, 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 Natriumbicarbonat[1]) in der Hitze, fügt nach dem Erkalten etwas Natriumbicarbonat hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ n-Jod, genau wie oben bei der Einstellung S. 90. Wie viel g arseniger Säure entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ n-Jod?

Arsensäure (Arsenate) reduziert man nach Gooch und Browning[2]) 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 Farr[3]), indem sie diese Säuren mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung zu Arsen reduzieren und dieses durch überschüssige $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ n-Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu Arsenat lösen; der Ueberschuß der Jodlösung wird mit $^1/_{100}$ oder $^1/_{1000}$ n-arseniger Säure-Lösung ermittelt.

Arsenite reduzieren Silbersalze zu Silber; ein hierauf beruhendes Verfahren, Silber zu bestimmen, s. R. Bosworth[4]).

Das D. A. V. verlangt, daß 10,0 ccm einer Lösung von 0,5 g[5]) arseniger Säure und 3 g Natriumbicarbonat in 100,0 ccm Wasser 10,0 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Man läßt die erste rötliche Färbung, die nur kurze Zeit anhält, gelten, Fresenius. Wie viel g Sb entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0230-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0231-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0232-6
DFG

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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung; es sollen 30,0 ccm verbraucht werden. Mol.gew. des Brechweinsteins = 332,3. Wie viel g Brechweinstein entsprechen 30,0 ccm $^1/_{10}$ 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 Phosphor s. Rupp[2]).

Phosphorige Säure läßt sich wie arsenige Säure unter längerer Einwirkung der Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat bestimmen; vor der Zurücktitration des überschüssigen Jods mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat säuert man mit Salzsäure an. Rupp[3]).

Phosphorige Säure kann auch so titriert werden, daß man die betreffende schwach salzsaure Lösung mit Quecksilberchlorid im Ueberschuß versetzt, nach vollendeter Reaktion überschüssige $^1/_{10}$ 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. Rupp[4]).

Die Trennung von unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure, Unterphosphorsäure und Phosphorsäure s. Rosenheim und Pinsker[5]).

2. Schweflige Säure, Thioschwefelsäure.

Fügt man schweflige Säure unter beständigem Umrühren zu Jodlösung, so findet vollständige Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure statt: $SO_2 + 2J + H_2O = SO_3 + 2HJ$. Läßt man umgekehrt die Jodlösung zu der schwefligen Säure fließen, so wird ein Teil von dieser durch den Jodwasserstoff zu Schwefel reduziert (Volhard):

$$SO_2 + 4HJ = S + 4J + 2H_2O.$$

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 $^1/_{10}$ n-Jod?

Thiosulfate titriert man mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung in neutraler oder schwach saurer Lösung, nicht in alkalischer (Konzentration der Lösung etwa $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0233-1
DFG

3. Schwefelwasserstoff[1]).

Man fügt eine abgemessene Menge des Schwefelwasserstoffwassers zu überschüssiger Jodlösung und titriert mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück. Bei Mineralwässern verwendet man 1000 ccm und $^1/_{100}$ n-Jodlösung, bezw. $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung.

Um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen, verdünnt man deren Lösung stark mit ausgekochtem Wasser, säuert mit Essigsäure an, fügt $^1/_{10}$ 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 Sulfit[2])? 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:

$$SnCl_2 + 2HCl + 2J = SnCl_4 + 2HJ.$$

10 ccm einer Lösung von etwa 23 g $SnCl_2 . 2H_2O$ oder 12 g Zinn in verdünnter Salzsäure im Liter verbrauchen etwa 15—20 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

5. Quecksilber in Mercurisalzen[3]).

Man reduziert das Mercurisalz (nicht Nitrat) in alkalischer Lösung (durch Jodkalium vermittelt) mit Formaldehyd zu Quecksilber, säuert mit Essigsäure an, fügt $^1/_{10}$ n-Jodlösung in bekanntem Ueberschuß hinzu und titriert diesen, nachdem das Quecksilber vollständig als Jodid gelöst ist, mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück.

Diese Bestimmung wird bei Mercurisalzen angewendet, die sich nicht mit Rhodanammon (s. unter Fällungstitrationen 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0234-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0235-3
DFG

3. Schwefelwasserstoff[1]).

Man fügt eine abgemessene Menge des Schwefelwasserstoffwassers zu überschüssiger Jodlösung und titriert mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück. Bei Mineralwässern verwendet man 1000 ccm und $^1/_{100}$ n-Jodlösung, bezw. $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung.

Um den Schwefel in löslichen Sulfiden zu bestimmen, verdünnt man deren Lösung stark mit ausgekochtem Wasser, säuert mit Essigsäure an, fügt $^1/_{10}$ n-Jodlösung im Überschuß 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 Sulfit[2])? 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:

$$SnCl_2 + xHCl + xJ = SnCl_4 + xHJ.$$

In dem einer Lösung von etwa 25 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ oder 12 g Zinn in verdünnter Salzsäure im Liter verbrauchen etwa 15—20 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

5. Quecksilber in Mercurisalzen[3]).

Man reduziert das Mercurisalz (nicht Nitrat) in alkalischer Lösung (durch Jodkalium verteilt) mit Formaldehyd zu Quecksilber, säuert mit Essigsäure an, fügt $^1/_{10}$ n-Jodlösung in bekanntem Überschuß hinzu und titriert diesen, nachdem das Quecksilber vollständig als Jodid gelöst ist, mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück.

Diese Bestimmung wird bei Mercurisalzen angewendet, die sich nicht mit Kaliumcyanid in unter Fällungstitrationen weiter unten erörterten Lösungen, wie die Quecksilberoxydcyanide und das Quecksilbercyanid.

Das D. A. V. faßt in den Gehalt der Sublimatpastillen an Quecksilberchlorid und den der weißen Präcipitatpastillen an Quecksilber festgestellt.

Bei dieser Bestimmung ist es nach Rupp besonders wichtig, daß während der Reduktion des Quecksilbers, welche 1—2 Minuten dauert, lang 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. Fresenius, Z. anorg. Chem. 64, 122, 1909.

2) S. Beckerts-Lösung, bezw. S. Gerhard, Z. anal. Chem. 46, 482, 1907.

3) Rupp, Arch. Pharm. 243, 268, 1905; Chem. Ztg. 1906, Nr. 83.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0236-8
DFG

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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung (genau!) hinzu. 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 zurück. Man zieht die verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat von den zugesetzten 25,0 ccm $^1/_{10}$ n-Jod ab; der Rest ccm $^1/_{10}$ n-Jod hat mit dem Qecksilber reagiert.

$$1000 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ n-J} = {}^1/_{20} \text{ Hg} = 10{,}0 \text{ g Hg} = 13{,}55 \text{ g } HgCl_2.$$

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 Utz[2]) 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 Erlenmeyerkölbchen 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 $^1/_{10}$ 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. Dimroth[3]) o-Oxymercurisalicylsäure:

$$C_6H_4(COOH)(OH) + HgO = C_6H_3(COOH)(OH)(HgOH),$$

1) Was enthält die Lösung jetzt?

2) Arch. Pharm. **244**, 541. 1906.

3) Ber. D. Chem. Ges. **35**, 2872. 1902.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0237-4 DFG

bezw. das innere Salz (Anhydrid) derselben[1]). 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:

$$[C_6H_4(COO)(OH)]_2Hg = C_6H_3(COOH)(OH)(HgOH) + C_6H_4(COOH)(OH).$$

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:

$$C_6H_3(COOH)(OH)(HgOH) + J_2 = C_6H_3(COOH)(OH)(J)\ 1,2,3 + Hg(OH)J.$$

In Chlornatriumlösung löst sie sich zu einer Verbindung:

$$C_6H_3(COONa)(OH)(HgCl).$$

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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung hinzu. Im Laufe von 3 Stunden ist die Reaktion beendigt. Man mißt dann das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück. Es sollen für 0,295 g der Verbindung 8,5 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfat verbraucht worden sein; nach der obigen Gleichung werden auf 1 Atom Quecksilber 2 Atome Jod verbraucht, 1000 ccm $^1/_{10}$ n-Jod zeigen daher $^1/_{20}$ g-Atom Hg = 10,0 g Hg an. 25,0—8,5 = 16,5 ccm $^1/_{10}$ n-Jod entsprechen daher 16,5 . 0,010 = 0,165 g Hg in 0,295 g oder 55,9% Hg[2]). Das D. A. verlangt mindestens 54,7% Hg, berechnet sind für $C_6H_3(COOH)(OH)(HgOH)$[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 Schwefelammon.

7. Bestimmung von Formaldehyd.

Die Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung durch Jod zu Ameisensäure nach

$$CH_2O + J_2 + H_2O = HCOOH + 2HJ$$

läßt sich nach Romijn[3]) zu einer Bestimmung des Formaldehyds benützen (vgl. oben die alkalimetrische Bestimmung, S. 83). In einen Glasstöpsel-Erlenmeyer mißt man 30,0 ccm $^1/_1$ n-Kalilauge[4]), fügt

---

1) Das A. schreibt die Verbindung als ein solches, $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COO\\OH\\Hg\end{matrix}\right\rangle$; dieser Zusammensetzung entspricht aber ein Quecksilbergehalt von 59,5%.

2) Herr Ensgraber 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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0238-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0239-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0240-0
DFG

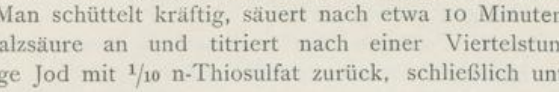
5,0 ccm[1]) einer etwa 1%igen Formaldehydlösung hinzu (da die offizinelle Lösung etwa 33%ig ist, verdünnt man von ihr 10,0 ccm[1]) zu 250,0 ccm) und 75,0 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung; die Flüssigkeit muß gelb sein. Man schüttelt kräftig, säuert nach etwa 10 Minuten mit 40,0 ccm $^1/_1$ n-Salzsäure an und titriert nach einer Viertelstunde das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück, schließlich unter Zusatz von Stärkelösung.

Wie viel Formaldehyd entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ n-Jod? und wieviel ccm $^1/_{10}$ 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?

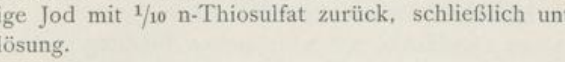
Die Gegenwart von Aceton oder Aethylalkohol würde die Bestimmung unzuverlässig machen (?), indessen sind diese bis jetzt nicht in der Lösung beobachtet worden.

8. Blausäure, Rhodanwasserstoffsäure.

Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure werden in alkalischer Lösung durch Jod oxydiert:



$$CNK + JOK = CNOK + KJ,$$



$$CNSK + 4JOK + 2KOH = CNOK + SO_4K_2 + 4KJ + H_2O.$$

Vor der Zurücktitration des Jods säuert man mit Salzsäure an. Rupp[2]). 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung entsprechen $^1/_{10}$ 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 Kohlenstoff-

allen 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 $^1/_5$ n-Jodlösung dar; man kann dann doppelt soviel Formaldehyd zu einer Bestimmung verwenden. F. und G.

2) Arch. Pharm. **243**, 458. 1905.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0241-5
DFG

atomen?) enthaltenen Oelsäure kommen in den Fetten noch folgende ungesättigte Säuren vor:

Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, mit 2 doppelten Bindungen[1]) (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 addieren[2]) und zwar ClJ, welches dadurch entsteht, daß Jod auf Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung einwirkt:

$$HgCl_2 + 2J_2 \rightleftharpoons HgJ_2 + 2JCl.$$

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 sind[3]):

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0242-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0243-7
DFG

alkoholfreie Oelsäure kommen in den Fetten nach folgendem ungefähre Sätzen vor:

Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, mit 2 doppelten Bindungen (bindet 4 Atome Halogen addiert sie[1]).

Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, mit 3 doppelten Bindungen (bindet 6 Atome Halogene addiert diese Säure).

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, gibt 1 doppelten Bindung.

Ricinolsäure, $C_{18}H_{34}(OH)O_3$, Oxysäure, mit 1 doppelten Bindung.

Alle gesättigten Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen lassen sich in Stearinsäure überführen.

Die Glyceride der verschiedenen Fettsäuren sind in einem und demselben Fett meist in annähernd dieselben 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 addieren[2]) und zwar Jod, welches dadurch entsteht, daß Jod auf Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung einwirkt:

$$HgCl_2 + 2J_2 \rightarrow HgJ_2 + 2JCl.$$

Eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig oder Alkohol liefert denselben Jodzahlen wie die von Hübl'sche Lösung.

Henriques und Künne gelang die Darstellung eines krystallisierten Additionsproduktes von Oleodistearin, $C_{57}H_{104}O_6$, mit zwei Atomen und zwei Molekülen Jod.

Durch Einwirkung des im Alkohol enthaltenen Wassers wird das Jodmonochlorid entweder unterjodige Säure, HOJ, welche ebenfalls zu Jodid wird ($JCl + H_2O = HOJ + HCl$).

Man reduziert den Überschuß 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 sind:

1. 34 g Jod in 500 ccm 96%igem, fuselfreiem Alkohol.
2. 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm 96%igem Alkohol.

---

1) Die Zahl der doppelten Bindungen ist unbekannt.

2) Daher die Vorzüge dieser v. Hübl'schen, Wilm.-von Eccher'schen, Z. angew. Chem. 13, 901, 1904; ferner Beckurts-Lenzing, S. 449 f. und die sehr ausführliche schweizerische Literatur. Die Ersatz des Quecksilberchlorids durch Zinn ist ausführlich von der Fabrik der Quecksilber-, Wasserstoffsäure und Kalisalzfabrikate chemischer Produkte (vergl. die Monatsschriften 9, 11).

3) So auch J. Wijs, Chemie der natürlichen Nahrungs- und Genußmittel, S. 334.

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. 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:

$$C_2H_5OH + 2JOH = CH_3 . CHO + J_2 + 2H_2O.$$

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 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 1/10 n-Thiosulfat.

Es sei z. B. gefunden worden, daß 30,0 ccm Lösungsgemisch beim blinden Versuch 59,1 ccm 1/10 n-Thiosulfat verbrauchten, andererseits waren zum Zurücktitrieren des von 0,3106 g Oelsäure nicht gebundenen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0245-8
DFG

Jods 37,6 ccm 1/10 n-Thiosulfat nötig. Die 59,1—37,6 d. h. 21,5 ccm 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 Trioleïn besteht, ist zu berechnen.

Jodzahlen.

Schweinefett	46—85	Baumwollsamenöl	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 Baumwollsamenöl durch die Jodzahl meist nicht mit Sicherheit nachweisen. Uebrigens wird jetzt kombiniert gefälscht: Die zu hohe Jodzahl des Baumwollsamenöls wird durch Stearin herabgedrückt. Wie weist man in diesem Falle die Anwesenheit von Baumwollsamenöl nach? Halphens Reaktion, Darstellung des Cholesterin- bezw. 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, $C_{19}H_{36}O_2$; Oelsäure ist wahrscheinlich nicht vorhanden. Heyerdahl (Benedict und Ulzer, Analyse der Fette, 4. Aufl. S. 724).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0246-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0247-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0248-5
DFG

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 verwerten gesucht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0249-4
DFG

Oxydimetrie.

Viele oxydierbare Stoffe werden in saurer Lösung durch Uebermangansäure oxydiert nach der Gleichung:

$$Mn_2O_7 = 2MnO + 5O.$$

Zu formulieren bei SO_2, HJ, FeO, As_2O_3, $Fe(CN)_6K_4$, 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 Lösung[1]) und zwar in einer Konzentration von etwa 10%.

Eine $^1/_1$ n-Lösung von Kaliumpermanganat (Mol.gew. 158,0) würde die 1 g Aequivalentgewicht Sauerstoff (= ? g) entsprechende Menge in 1 Liter enthalten, nämlich 31,60 g (wie gelangt man zu dieser Zahl?). Es wird entweder eine etwa $^1/_{10}$ 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 $^1/_{30}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0250-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0251-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0252-7
DFG

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 hiernach 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 Urtitersubstanz).

Für die technischen Eisenbestimmungen benützt man entweder eine bestimmte Eisensorte[3]) oder reines Eisenoxyd als Urtitersubstanz (Brand)[4]) und titriert nach Reinhardt, s. u.

Man stellt einerseits eine Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm Wasser dar[5]) (annähernd eine $^1/_{30}$ n-Lösung). Andererseits bereitet man eine $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Lösung enthält (S. 12) soviel einer oxydierenden oder reduzierenden Substanz, als $^1/_{10}$ g-Aequivalentgewicht Sauerstoff (= 0,8 g) entspricht. 1 Mol $C_2O_4Na_2$ braucht zur Oxydation zu Carbonat 1 g-Atom O[6]). $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + O = 2CO_2 + H_2O$. Deshalb enthält 1 Liter einer $^1/_{10}$ n-Natriumoxalatlösung $^1/_{20}$ Mol $C_2O_4Na_2$, nämlich 6,700 g. Der mittels Natriumoxalat gefundene Titer stimmt mit dem überein, den man mit reinem Eisen erhält, Kinder[7]).

Von der Natriumoxalatlösung pipettiert man 10,0 ccm in ein Becherglas, fügt 100—200 ccm 10%ige, auf 60° erwärmte[8]) Schwefelsäure hinzu

1) S. Anmerkung 2 S. 29.

2) Z. angew. Chem. **17**, 230, 265. 1904; **18**, 1520. 1905.

3) Die Felten und Guilleaume-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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0253-2 DFG

und setzt aus einer Glashahnbürette so viel Permanganatlösung (1 : 1000) hinzu, bis die Rosafärbung sich 2 Minuten hält[1]). Die ersten zugesetzten Tropfen Permanganat verschwinden sehr langsam, später tritt die Entfärbung sehr rasch ein, da das entstehende Manganosalz die Reaktion katalytisch beschleunigt[2]). 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung (3,2 g in 1 Liter) verwendet man 25,0 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumoxalatlösung.

Wenn man Oxalsäure benützen will, stellt man mit reiner (S. 30), lufttrockener Säure 250,0 ccm $^1/_{10}$ 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 kohlensäurefreier $^1/_{10}$ n-Natronlauge (Phenolphtalein), die ihrerseits auf eine $^1/_{10}$ n-Salzsäure bezogen ist (Phenolphtalein). Mit 10,0 ccm der Lösung ermittelt man dann wie beim Natriumoxalat den Titer der Permanganatlösung.

Zur jodometrischen Titerbestimmung mit $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfat. Wieviel g Sauerstoff entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ n-Thiosulfat? Man berechnet wiederum, wieviel g O 1,0 ccm der Permanganatlösung liefert. Von $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0254-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0255-4

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0256-9
DFG

Salzsäure zwar Oxalsäure titrieren, Wagner[1]), aber nicht Ferrosalze. Kessler[2]) hat gefunden (1863), daß der schädliche Einfluß der Salzsäure durch Zusatz von viel Manganosulfat bekämpft werden kann; man kann sich vorstellen, daß das entstehende Chlor das Manganosalz zu Manganisalz oxydiert, daß dieses aber vom Ferrosalz reduziert wird. Die Reduktion von dreiwertigem Eisen in salzsaurer[3]) 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 folgendermaßen[4]):

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 Manganosulfat-Phosphorsäurelösung (67,0 g $MnSO_4 . 5H_2O$, 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 bezw. 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. Mohrs Salz (Mol.Gew. 392,17).

Man löst 0,2—0,4 g in 400 ccm 10%iger, mit Kohlensäure gesättigter Schwefelsäure[5]) 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0257-5 DFG

(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 Manganosulfatlösung 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 2wertiges neben 3wertigem Eisen, etwa im Magneteisenstein?

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 durch[1]). 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0258-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0259-9

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0260-1
DFG

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 Platinschale[1]). Diese Bestimmungsmethode eignet sich auch für sehr kleine Mengen Eisen, wie sie z. B. im Hämoglobin vorkommen; man verwendet eine $^1/_{100}$ n-Permanganatlösung (0,32 g MnO_4K in 1 Liter), deren Titer mit einer $^1/_{100}$ 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 $^1/_{10}$ n-Jodlösung zurück.

4. Bestimmung oxydierender Stoffe mit Hilfe einer gegen Permanganat eingestellten Ferrosulfatlösung.

Läßt man Kaliumnitrat, Chlorate, Chromate, Persulfate, Mangansuperoxyd 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 $FeSO_4 . 7H_2O$ und 100 g Schwefelsäure zu 1 Liter; man stellt sie gegen $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganat ein; 10,0 ccm Ferrosulfatlösung verbrauchen etwa 35 ccm $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0261-7 DFG

erkalten und titriert mit $^1/_{10}$ 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 Manganosulfatlösung (S. 123) und Verdünnen auf 400—500 ccm mit ausgekochtem Wasser mittelst $^1/_{10}$ 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 Calcium[1]).

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 $^1/_{10}$ n-Permanganat. Wie viel Calcium entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ n-Permanganat?

c) Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Mennige.

Etwa 0,1—0,15 g Braunstein (feingepulvert) werden mit 50,0 ccm $^1/_{10}$ n-Oxalsäure oder Natriumoxalatlösung und 20 ccm 25%iger Schwe-

1) Vgl. hierüber Rupp, Arch. Pharm. **242**, 450. 1904.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0262-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0263-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0264-4
DFG

felsäure in einem Kolben erhitzt bis zu völliger Zersetzung; dann wird mit 300 ccm heißem Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$ n-Permanganat titriert. Wie viel g Mangansuperoxyd entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-MnO_4K.

Nach Raschig[1]) 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Thiosulfat zurück.

7. Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.

$$5H_2O_2 + Mn_2O_7 = 2MnO + 5H_2O + 5O_2.$$

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):

$$Mn_2O_7 + 3MnO = 5MnO_2.$$

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0265-9 DFG

sich hauptsächlich Zinkmanganit, MnO_3Zn, und wenig Manganomanganit, MnO_3Mn. 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 verfahren [1]).

Donath und Schöffel [2]) vermeiden durch Zusatz von überschüssigem Permanganat die Bildung des Manganomanganits; den Ueberschuß des Permanganats titrieren sie mit arseniger Säure zurück.

Karaoglanoff [3]) fügt statt Zinksulfat Silbernitrat hinzu.

Man löst 1,3 bis 1,5 g des sehr schön krystallisierenden Kalium- (oder Ammonium)manganosulfates, $MnSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$ (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, Ferromangan [4]) 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 hinzufügt 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0266-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0267-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0268-6
DFG

hitzt zum Sieden, fügt sogleich $^4/_5$ der erforderlichen ccm Permanganatlösung hinzu, bringt den Inhalt vorsichtig in wirbelnde Bewegung — es setzt sich sonst Mangandioxyd 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 verschwindet« [1]).

»Ueber den Mangantiter ist Folgendes zu sagen:

Es ist so gut wie ausgeschlossen, daß man mit dem berechneten Manganfaktor (0,2946 × Eisentiter [2]) auskommt. Man muß daher an einem Material von bekanntem Mangangehalt 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.«

»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 Haën [3]) erstmals zur Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure benützt. Man verfährt nach E. Müller und O. Diefenthäler [4]) am besten folgendermaßen: Man löst etwa 1 g des Ferrocyanides, z. B. $[Fe(CN)_6]K_4 . 3H_2O$, in 200 ccm Wasser, fügt 20 ccm Schwefelsäure von etwa 30% hinzu und titriert mit Permanganatlösung ($^1/_{20}$ n oder 1 : 1000), bis die gelbgrüne Flüssigkeit in Gelbrot übergegangen ist. Tritt im Laufe der Titration eine Abscheidung von Manganokaliumferrocyanid, $[Fe(CN)_6]\overset{II}{Mn}K_2$ ein, was in säurearmen Lösungen geschehen kann, so verdünnt man und titriert sehr langsam, worauf dieses Salz wieder verschwindet.

$$2[Fe(CN)_6]H_4 + O = 2[Fe(CN)_6]H_3 + H_2O.$$

1 Atom verbrauchter Sauerstoff entspricht 2 Mol $[Fe(CN)_6]H_4$.

W. Mecklenburg [5]) fügt in essigsaurer Lösung überschüssiges $^1/_{10}$ 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 Luchmann [6]) fügen zur Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure in saurer Lösung überschüssiges Permanganat hinzu und messen den Ueberschuß nach Zusatz von etwas Ferrisulfatlösung mit $^1/_{20}$ 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 × 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0269-5 DFG

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 Luchmann[1]) in alkalischer Lösung durch Ferricyanwasserstoffsäure[2]) 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 Autoren[3]) fanden, daß Manganosalze 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. Palmer[4]) 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. Titrationen mit Hilfe von 3wertigem Titan.

Nach E. Knecht[5]) kommt den rotvioletten Lösungen der Salze des 3wertigen Titans starkes Reduktionsvermögen zu; er titriert damit Ferrisalze, Chlorate, Persulfat, Wasserstoffsuperoxyd und (über Ferrisalz) Zinnchlorür, sowie Nitroverbindungen und organische Farbstoffe.

V. Rothmund[6]) 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 Wasserstoff[7]). Die Lösung ist im Kohlensäurestrom auch in der Siedehitze beständig, Rothmund, an der Luft oxydiert sie sich aber unter Entfärbung.

Als Urtitersubstanz 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 Rhodanammon 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 Knecht[8]) 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0270-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0271-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0272-8
DFG

tritt die bekannte orangegelbe 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 Stickstoffs[1]) oder (einfacher) die Menge Kaliumpermanganat, bezw. Sauerstoff, welche von der in 1 Liter Wasser enthaltenen organischen Substanz zur Oxydation verbraucht wird.

Man braucht zur Bestimmung eine $^1/_{100}$ n-Oxalsäure- oder -Natriumoxalatlösung und eine etwa $^1/_{100}$ n-Permanganatlösung. Die erstere erhält man aus der wie oben S. 122 beschrieben dargestellten $^1/_{10}$ n-Oxalsäure durch Verdünnung oder durch Lösen von genau 0,6302 g reinster lufttrockener Oxalsäure ($C_2O_4H_2 . 2H_2O$) zu 1 Liter. Auf dieselbe Weise bereitet man eine $^1/_{100}$ n-Natriumoxalatlösung (0,670 g zu 1 Liter). Die Permanganatlösung wird nur annähernd $^1/_{100}$ 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 $^1/_{100}$ 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 $^1/_{100}$ 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 $^1/_{100}$ 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 $^1/_{100}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0273-3
DFG

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 $^1/_{100}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0274-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0275-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0276-0
DFG

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 $^1/_{10}$ n-Lösungen (bei Silberbestimmungen auch mit empirischen Lösungen), da $^1/_1$ n-Lösungen zu konzentriert wären. Wieviel g Silber enthält eine $^1/_{10}$ n-Silberlösung?

Die $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung erhält man durch Lösen von genau 16,989 g reinstem, trockenem, säurefreiem Silbernitrat zu 1 Liter. Man prüft sie mit einer $^1/_{10}$ n-Chlornatriumlösung, welche man durch Lösen von 5,846 g reinstem[1]) Chlornatrium zu 1 Liter erhält. Man pipettiert 10,0 ccm der $^1/_{10}$ n-Chlornatriumlösung in ein Becherglas, fügt wenige (4—6) Tropfen einer 5 %igen Kaliumchromatlösung[2]) hinzu und läßt aus einer Glashahnbürette die $^1/_{10}$ 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: $Ag_2CrO_4 + 2NaCl = 2AgCl + CrO_4Na_2$ (AgCl ist schwerer löslich als Ag_2CrO_4; was geschieht beim Uebergießen von AgCl mit einer Lösung von KJ?); ist sämtliches Chlor gefällt, dann bleibt der Niederschlag dauernd rötlich und die trübe Flüssigkeit nimmt eine rötliche Färbung an[3]).

Man wird von der Silberlösung bis zu diesem Punkte etwas mehr als 10,0 ccm brauchen, nämlich 10,1. Es hat sich gezeigt (Mohr), 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 (Lunge), oder man fügt zu der

1) Geschmolzenes trocknet man zerrieben bei 100°, Krystallpulver bei 200° (?).

2) Lunge empflehlt an Stelle des Kaliumchromates tertiäres Natriumarsenat, $AsO_4Na_3 . 12H_2O$.

3) Die Färbung ist bei künstlicher Beleuchtung leichter zu sehen als im Tageslicht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0277-6
DFG

geröteten Flüssigkeit vorsichtig $^1/_{10}$ n-Chlornatriumlösung gerade bis zur Entfärbung hinzu und zieht dieses Vol. vom Silbernitrat ab[1]) (Mohr).

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 $^1/_{10}$ n-Chlornatriumlösung das Chlor mit Silbernitrat und wägt das gefällte Chlorsilber. Man kann auch von einer $^1/_{10}$ n-Salzsäure, deren Titer durch Fällung mit Silbernitrat ermittelt ist (S. 28), ausgehen. Man fügt zu 25,0 ccm von ihr 25,0 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge (frei von Chloriden) — die Flüssigkeit muß neutral oder ganz schwach alkalisch sein — und titriert dann mit $^1/_{10}$ n-Silbernitrat.

In saurer (salpetersaurer) Lösung lassen sich Silber und Halogene mittels Rhodaniden nach Volhard bestimmen. Man bedarf hierzu einer $^1/_{10}$ n-Kalium- oder Ammoniumrhodanidlösung. Da diese Salze meistens etwas feucht sind, kann man die $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung stellt man entweder dar durch Lösen von 10,788 g reinem Silber in Salpetersäure, Vertreiben der niederen Stickstoffsauerstoffverbindungen[2]) und Auffüllen zu 1 Liter oder man benützt die $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser auf etwa 200 ccm, fügt 5 ccm einer kaltgesättigten Eisenammoniakalaunlösung[3]) und so viel Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit völlig farblos ist (?). Dann läßt man aus einer Bürette die Rhodanammonlösung hinzufließen

1) Andere Korrektionen 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% gelöst) zusetzen. Versuche hierüber hat auch E. Mannheim (Apoth. Ztg. **1910**, 200) gemacht, er empfiehlt den Zusatz von 10 ccm der Lösung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0278-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0279-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0280-2
DFG

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 $^1/_{10}$ n-Lösungen her und titriert nach Mohr mit $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 Rhodanammon titrieren. Hierzu fügt man zur Lösung der betreffenden Säuren überschüssiges $^1/_{10}$ n-Silbernitrat und titriert dessen Ueberschuß in salpetersaurer Lösung mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammon 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Rhodanammon zurück. Bei Chloriden und Bromiden können der Eisenammoniakalaun und die Salpetersäure auch vor der Silbernitratlösung zugesetzt werden, nicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0281-8
DFG

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

$$Fe(CNS)_3 + 3AgCl = FeCl_3 + 3AgCNS$$

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 $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung, Zusatz von Eisenalaun und Salpetersäure und Zurückmessung des überschüssigen Silbernitrats mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammon.

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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Silberlösung eine bestimmte Menge Kalium-, Ammonium- und Natriumbromid verbraucht.

---

1) Z. anorg. Chem. **63**, 330. 1909.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0282-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0283-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0284-5
DFG

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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat verbrauchen sollen (Kaliumchromat als Indikator).

Unter der Annahme, daß das Bromkalium nur Chlorkalium als Verunreiniguug enthalte, würde man folgendermaßen rechnen:

0,3 g KCl verbrauchen 40,2 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$, daher x g KBr eine proportionale Menge und ebenso 7,456 g KCl 1000 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ 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 $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ 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 K_2CO_3 brauchen 43,3 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat
0,3 g NaBr » 29,1 » » » .

Berücksichtigt man außerdem, daß 0,2 ccm Mehrverbrauch schon 1,3 % Chlorkalium oder 5 % Bromnatrium[1]) entsprechen, daß ferner die Mohrsche 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?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0285-0
DFG

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 $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung gestattet, den 0,3 g eines Gemenges von ausschließlich Bromkalium und Chlorkalium nie haben können. Dieser Minderverbrauch wird etwas Feuchtigkeit zuzuschreiben sein[1]). Denn die Anwesenheit von Jodkalium oder Kaliumbromat, die den Verbrauch an Silbernitrat reduzieren würden, da

0,3 g KJ 18,1 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat und

0,3 g $KBrO_3$ 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat. 1 % Kaliumbromat würde aber eine sehr starke qualitative Reaktion geben.

Es wird durch den Verbrauch von 25,4 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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	$^1/_{10}$	n-Sibernitrat
0,3 g NaCl	»	51,3	»	»	»
0,3 g Na_2CO_3	»	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, Vulpius[2]). 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat verbrauchen. Wenn das Salz völlig flüchtig ist, wird die Verunreinigung wohl nur aus Chlorammonium bestehen.

0,3 g NH_4Br	verbrauchen	30,6	ccm	$^1/_{10}$	n-Silbernitrat
0,3 g NH_4Cl	»	56,1	»	»	»

Der Mehrverbrauch von 0,3 ccm entspricht 1,6% NH_4Cl.

Vom Essig verlangt das D. A. V., daß 20,0 ccm mit 1,0 ccm $^1/_{10}$ 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 Düsterbehn (Apoth. Ztg. **1911**, 202) kann ein Minderverbrauch von Silbernitrat von der Anwesenheit von Salzen wie Kaliumnitrat herrühren.

2) Arch. Pharm. 1887, 404.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0286-6 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0287-2
DFG

1,5 % Chlorkalium keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können.

Dies geht auch daraus hervor, daß das D. A. einen Verbrauch von nur 25,1 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung gestattet, den 0,3 g eines Gemenges von ausschließlich Bromkalium und Chlorkalium nie haben können. Dieser Minderverbrauch wird etwas Feuchtigkeit zuzuschreiben sein[1]. Denn die Anwesenheit von Jodkalium oder Kaliumchlorat, die den Verbrauch an Silbernitrat reduzieren würden, da

0,3 g KJ 18,7 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat und

0,3 g $KClO_3$ 17,95 » » » » verlangen, ist durch die vorgeschriebenen qualitativen Reaktionen[2]) in solchen Mengen, daß die titrimetrische Bestimmung davon beeinflußt wird, ausgeschlossen. 0,3 g Bromkalium, das 1 % Kaliumbromat enthält, verbraucht x. B. immer noch 25,15 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat. 1 % Kaliumbromat würde aber eine sehr starke qualitative Reaktion geben.

Es wird durch den Verbrauch von 25,1 ccm $^1/_{10}$ 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 20,0 und nicht mehr als 20,3 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat verbrauchen.

Unter der Annahme, daß ein Chlornatrium dem Salz beigemischt ist, würde man hierauf ein über einen Mindestgehalt von 0,8 % Bromnatrium berechnen.

0,1 g NaBr verbrauchen 10,15 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat
0,5 g NaCl » 21,4 » » »
0,1 g $NaClO_3$ » 19,5 » » »
0,1 g KBr » 21,0 » » »

Wie lehren Kontrollen die obige Wirkung auf das Resultat. Ein Gemenge von 0,37 g Bromkalium und 0,55 g Chlornatrium verbraucht an Silbernitrat als Bromnatrium, Bulgrin[1]). 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 20,0 und nicht mehr als 20,3 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat verbrauchen. Wenn das sehr rein dastehen ist, wird die Verunreinigung wohl nur von Chlorammonium herrühren.

0,3 g NH_4Br verbrauchen 20,6 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat
0,3 g NH_4Cl » 29,1 » » »

Der Mehrverbrauch von 8,5 ccm entspricht 1,6 % NH_4Cl.

Von Fresenius verlangt das D. A. V., daß 50,0 ccm mit 1,0 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat versetzt, so Farbe liefern sollen, das durch mehr Silbernitrat erst recht gemacht wird. Wie viel Chlor hier durch abzuziehen nicht und daß es als Salzsäure oder nur als an Chlorid verbunden sein[2]).

1) Nach Dieterich (Apoth. Ztg. 1911, 201) kann mit Mindestverbrauch von Silbernitrat von der Anwesenheit von Sulfaten wie Kaliumsulfat geschlossen.

2) Arch. Pharm. 1895, 402.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0288-7
DFG

Zur Bestimmung des Jods in Jodoform erhitzt man nach Clark[1]) etwa 0,4 g mit 50,0 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung, 3 ccm Salpetersäure von 25% und 50 ccm Alkohol in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad $^1/_2$ 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 $^1/_{10}$ 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, bezw. 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 Scholtz[2]) in der salpetrigen Säure ein geeignetes Reduktionsmittel gefunden:

$$ClO_3H + 3NO_2H = ClH + 3NO_3H.$$

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 $^1/_2$ Stunde stehen. Dann fügt man 30,0 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung[3]) und 5 ccm Eisenalaunlösung hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammon zurück. Die geringe Menge salpetriger Säure stört die Titration nicht. Wie viel g ClO_3 entspricht 1 Liter $^1/_{10}$ n-Silbernitrat? Man rechnet auf Prozente 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 titriert[4]). — Nach B. Sjollema[5]) 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.

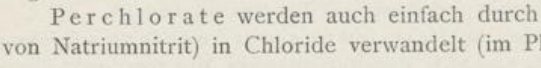
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0289-6 DFG

ClO_4K, 100 ccm Wasser, 40 g $FeSO_4 . 7H_2O$, 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 CNK . CNAg verwandelt, so bleibt die Trübung bestehen:



$$2KCN + AgNO_3 = KCN . AgCN + KNO_3$$
$$AgCN . KCN + AgNO_3 = 2AgCN + KNO_3.$$

Man setzt zur leichteren Sichtbarmachung der ersten bleibenden Trübung etwas Chlornatrium oder besser Jodkalium nach Denigès hinzu.

1 Liter $^1/_{10}$ n-Silbernitrat zeigt hierbei $^2/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat = ? CN.

Um Blausäure mit Silbernitrat und Rhodanammon 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 Rhodanammon etc. zurück. Man muß so verfahren, da Cyansilber auf Ferrirhodanid 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 Wasserstoffsuperoxyd und Fällung der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbaryum. —

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0290-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0291-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0292-3
DFG

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 Denigès[1]) 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat versetzt, ein Filtrat liefern sollen, welches durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird.

Will man nach Mohr[2]) 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat bis zur ganz schwachroten Färbung. Wie viel g CNH entspricht in diesem Fall 1,0 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat? Hier wird etwa vorhandenes Chlor mittitriert.

Eine Bestimmung der Blausäure neben und im Benzaldehydcyanhydrin gründet L. Rosenthaler[3]) 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 Filter[4]) etc.

IV. Silberbestimmung.

1. Nach Mohr.

Die Lösung des Silbersalzes muß neutral sein. Man fügt einen gemessenen Ueberschuß von $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0293-9 DFG

$^1/_{10}$ n-Silbernitrat zurück (Kaliumchromat). Man bestimmt das Silber im Silbersulfat (etwa 0,2 g Sulfat und 25,0 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Chlornatrium hinzugefügt und dessen Ueberschuß mit $^1/_{10}$ 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 Charpentier[1]).

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 $^1/_{10}$ n-Rhodanammon.

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 ccm[2]) conc. Eisenammoniakalaunlösung hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammonlösung. Verlangt sind 8% Silber[3]).

3. Nach Gay-Lussac.

Hier wird ohne Indikator gearbeitet; man fügt Chlornatriumlösung bekannten Gehaltes (zuerst etwa $^1/_{20}$-n, dann $^1/_{200}$-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. Ensgraber, Assistent am chemischen Laborat. in Tübingen, verbrauchte für 1,0228 g 7,4 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodanammonlösung = 7,8% Ag.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0294-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0295-0
DFG

1/10 n-Silbernitrat zurück (Kaliumchromat). Man bestimmt das Silber im Silbernitrat (etwa 0,1 g Salz und 25,0 ccm 1/10 n-Natriumchlorid).

Das D. A. V. 1906 auf diese Weise den Silbergehalt im **salpetersauren Silbernitrat** ermittelte: 1 g in 50 ccm Wasser gelöst, 25,0 (bequemer: 23,0) ccm 1/10 n-Chlornatrium hinzugefügt und dessen Ueberschuß mit 1/10 n-Silbernitrat titriert; hierzu sollen 0,5—1 ccm übrig sein. Zu berechnen wie viel g $AgNO_3$ bei einem Verbrauche von 0,8 ccm vorhanden sind.

2. Nach Volhard, eigentlich nach Charpentier[1]).

Man stellt von dem betreffenden Silber oder der Legierung oder der Silberverbindung eine salpetersaure Lösung her (Silikatkieselsäure-verbindungen vertreiben keine Salzsäuredämpfe in der Nachbarschaft!) und verfährt genau wie bei der Entsilberung S. 134. Von Silber verwendet man etwa 0,2—0,1 g, von Legierungen je nach ihrem Gehalte mehr. Farblose Mérslösungen 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 Pfennigstückes. Das sorgfältig gereinigte und getrocknete Stück wird gewogen. Dann löst man es in chlorfreier Salpetersäure, verreibt 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 1/10 n-Rhodanammon.

Wie viel % Kupfer enthalten die deutschen Silbermünzen?

Das D. A. V. lehrt 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 (unter bis aufgelegtem Deckel) und erwärmt den Rückstand mit etwa 5 ccm Salpetersäure von 25% anfangs auf dem Wasserbad, als sich nitrose Gase entwickeln. Die Lösung reibt man anhaltend quantitativ in ein Becherglas, verdünnt auf 150—100 ccm, fügt 5 ccm[2]) ccm Eisenammoniakalaunlösung hinzu und titriert mit 1/10 n-Rhodanammonlösung. Verlangt sind 8% Silber[3]).

3. Nach Gay-Lussac.

Hier wird ohne Indikator gearbeitet; man fügt Chlornatriumlösung bekannten Gehaltes (zuerst etwa 1/10 n, dann 1/100 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. Ingén. civ. de France 1870, 273). 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. V. läßt eine stetige Tropfen dieser Lösung hinzufügen, was viel zu wenig ist (s. S. 134).

3) Siehe L. Ramsahr, Abdruck aus chemischen Laboratorium, im Vorhergehenden verbrauchte hier 1,0258 g 5,4 ccm 1/10 n-Rhodanammonlösung zur 7,8% 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 1/10 n-Rhodanammon und Eisenalaun als Indikator wie Silber titrieren, Rupp[1]). 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 Weise[2]) 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 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 1/10 n-Rhodanammon zeigen 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 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0297-2
DFG

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 reiner [1]) 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 (Mercurosalz 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 $^1/_{10}$ n-Rhodanammon, 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 beigemengt 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0298-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0299-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0300-3
DFG

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 Rhodanammon auf ein bestimmtes Volumen, läßt absitzen und bestimmt in einem abgemessenen Teile des Filtrates das überschüssige Rhodanammon durch Zusatz eines bekannten Ueberschusses von $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung und Zurückmessen mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammonlösung. Die Methode hat vor der jodometrischen (S. 108) den Vorzug, daß Ferrisalze zugegen sein dürfen. Ueber die Einzelheiten (Gegenwart von Salpetersäure) etc., siehe O. Kuhn[1]) und H. Theodor[2]).

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, $[Zn(CN)_4]K_2$, entspricht. Hierauf hat E. Rupp[3]) 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, Rupp[4]).

Da Blei kein Komplexsalz bildet, muß die Fällung von Bleicyanid abfiltriert und im Filtrat der Ueberschuß des Cyankaliums bestimmt werden.

H. Großmann und L. Hölter[5]) 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 gemacht[6]).

Es seien noch die Fällungstitrationen von Schwermetallen mit Schwefelnatrium sowie mit Ferrocyankalium 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):

$$S{=}C{=}NCH_2{-}CH{=}CH_2 + NH_3 = S{=}C\begin{cases} NHC_3H_5 \\ NH_2 \end{cases}.$$

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0301-9 DFG

Wirkt hierauf Silberoxyd ein, so tritt Schwefelwasserstoff aus dem Thioharnstoff aus und es entstehen Schwefelsilber und Allylcyanamid:

$$S{=}C\begin{cases}NHC_3H_5\\NH_2\end{cases}-H_2S \;=\; C\begin{cases}NHC_3H_5\\N\end{cases}.$$

Diese Reaktion hat erstmals E. Dieterich[1]) zur Bestimmung des Senfölgehalts von Senfölen benützt; er wog das beim Erwärmen des Senföls in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat abgeschiedene Schwefelsilber. J. Gadamer[2]) hat ein maßanalytisches Bestimmungsverfahren darauf gegründet: Man behandelt mit überschüssigem Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung und mißt den Ueberschuß des Silbers mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammon in salpetersaurer Lösung zurück.

Es wurde u. a. von K. Dieterich[3]), Firbas[4]) gefunden, daß die gewichtsanalytische Bestimmung beträchtlich höhere Werte gibt als die maßanalytische. In einer diesbezüglichen Untersuchung haben Gadamer und M. Kuntze[5]) dies bestätigt und sodann gefunden, daß der Grund hierfür der ist, daß die Senföle mit Alkoholen in Thiourethane übergehen[6]), z. B.:

$$S{=}C{=}N{-}C_3H_5 + C_2H_5OH \;=\; S{=}C\begin{cases}OC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases},$$

welche (unter Umlagerung) schwerlösliche, farblose Silbersalze zu bilden vermögen:

$$Ag{-}S{-}C\begin{cases}OC_2H_5\\NC_3H_5\end{cases}.$$

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 erwärmt[7]). 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0302-4 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0303-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0304-6
DFG

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,

$$S:C:N.CH_2.CH:CH_2 \ (99{,}12).$$

Das aus schwarzem Senf gewonnene Senföl enthält neben Allylsenföl Schwefelkohlenstoff und Allylcyanid[1]) in geringer Menge, vielleicht auch Spuren Rhodanallyl.

5,0 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Senföl (genau) in 49 g Alkohol[2]) (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 $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ n-Rhodanammonlösung zum Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats verbrauchen. Es seien 16,7 ccm gebraucht worden, dann haben 25,0 — 16,7 = 8,3 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat mit dem Senföl reagiert. 1 Liter $^1/_{10}$ n-Silbernitrat $= {}^1/_{10} \frac{\text{Senföl}}{2} = 4{,}956$ g Senföl. Jene 8,3 ccm entsprechen also $0{,}004956 . 8{,}3 = 0{,}0411$ 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 $^1/_{10}$ 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 löst[3]) 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. Ensgraber.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0305-1
DFG

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°. Man erhitzt hierzu 50 ccm der alkoholischen Lösung mit 5 ccm Ammoniak einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, verdampft dann zur Trockene uud kristallisiert aus absolutem Alkohol um, Gadamer.

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 $^1/_{10}$ n-Rhodanammon 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° und läßt 2 Stunden in einem verschlossenen Kochkolben stehen (?); dann fügt man 20 ccm Alkohol und 2 ccm Olivenöl[1]) 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat verfährt man wie oben. 50,0 ccm Filtrat sollen nicht mehr als 6,5 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodanammon zum Zurücktitrieren verbrauchen. 3,5 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitrat entsprechen 0,0173 g Senföl, welche in 2,5 g Senfsamen enthalten sind, demnach 0,69 g in 100 g[2]).

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 qcm[3]) werden mit 50 ccm Wasser bei 20—25° 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 $^1/_{10}$ n-Silbernitrat verfährt man wie immer. 50,0 ccm sollen nicht mehr als 3,8 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodanammon verbrauchen. 1,2 ccm $^1/_{10}$ 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.

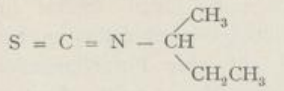
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0306-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0307-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0308-8
DFG

Holz[1]) 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, Gadamer und Feist[2]).

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, $PO_4(UO_2)H$. (Was ist Uranyl? Wie viel wertig ist das Uran im Uranyl? Was ist ein Uranat?) Sind Ammonsalze vorhanden, so besteht der Niederschlag aus Uranylammoniumphosphat, $PO_4(UO_2)(NH_4)$. 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 Uranylnitrat unter Zusatz von 10 g Natriumacetat zum Liter lösen.

2. Natriumphosphatlösung. Man löst 10,086 g kristallisiertes, nicht verwittertes $PO_4Na_2H \cdot 12H_2O$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0309-7
DFG

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 $^1/_{10}$ 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0310-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0311-4
DFG

Ermittlung des Titers der Uranylacetatlösung.

Man mißt 200 ccm der Phosphorsäurelösung 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 einer Porzellanscheibe gebracht an der Berührungsstelle eine braune Zone bildet. Man erhitzt dann von neuem zum Sieden und beobachtet, ob die braune Zone wieder auftritt. Man wird etwa 15—20 ccm Uranlösung brauchen. Dadurch ist die Flüssigkeit suspendierte Uranylphosphat reagiert wieder 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 sofort, wie viel g P_2O_5 1,0 ccm der Uranlösung anzeigt.

Man bestimmt die Phosphorsäure in Phosphorsäure-Ch. indem man etwa 1,5 g auf 250 ccm löst und 20 bis 50 ccm dieser Lösung 10 ccm Acetatlösung setzt. Ueberhaupt muß bei den Bestimmungen eine ähnliche Konzentration der Phosphorsäure hergestellt werden, wie bei der Eichung.

Will man die Phosphorsäure im Calciumphosphat auf diese Weise titrieren, so muß die Uranlösung mit einer Calciumphosphatlösung eingestellt werden. Siehe Treadwell, Quant. Analy. Classen, Ausgew. Meth. II, S. 516.

Die gewichtsanalytischen Phosphorsäure-Bestimmungsmethoden haben diese weniger genaue massanalytische meistens verdrängt.

A. Gawalowski führt Phosphorsäurelösungen bei Gegenwart von Salpetersäure mit Ammoniummolybdat unter Zusatz von Leim.

Molybdänsäure Bestimmungsmethode der Phosphorsäure. Sie ist auf der Bildung eines Niederschlags des gelben Ammoniumphosphormolybdänats gegründet. v. F. Ammonn[1]).

Bestimmung von Zucker.

K. B. Lehmann[2]) hat seine Zuckerbestimmungen in der Art ausgeführt, daß er einerseits den Kupfergehalt der bei einer Zuckerbestimmung angewandten Menge Kupferlösung und andererseits das vom Zucker nicht reduzierte Kupfer jodometrisch bestimmte. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten ccm 1/20 n-Thiosulfat ergab sich die Menge Kupfer, die der Zucker reduziert hatte. Man kann auch nach Lehmann die Menge des abgeschiedenen Kupferoxydulsulfids jodometrisch bestimmen, indem man es in Salpetersäure löst und ganz 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. 40, 1, 1901.
3) Arch. f. Hygiene 58, 108, 1906; Z. anal. Chem. 47, 10, 1908.

Schoorl[1]), Rupp und Lehmann[2]) 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 $CuSO_4 . 5H_2O$ 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 1/10 n-Thiosulfat und Stärkelösung auf milchweiß. 1,0 ccm 1/10 n-Thiosulfat zeigt 6,36 mg Cu an; 10,0 ccm Kupferlösung Nr. 1 verbrauchen etwa 27,7 ccm 1/10 n-Thiosulfat. Bei der Zuckerbestimmung verfährt man genau, wie es für die betreffende Zuckerart vorgeschrieben ist[3]), 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 1/10 n-Thiosulfat.

Beim Urin[4]) verfährt man folgendermaßen: Der Zuckergehalt des Urins[5]) soll nicht höher als 1 % sein. Harne 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 1/10 n-Thiosulfat und Stärkelösung. 15,0 ccm Fehling'sche Lösung Nr. 1 verbrauchen etwa 41,5 ccm 1/10 n-Thiosulfat. Von dieser Zahl zieht man die bei der Zurücktitration verbrauchten ccm 1/10 n-Thiosulfat ab und erhält die Anzahl ccm 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 1/10 n-Thiosulfat entsprechen:

ccm 1/10 n-Thiosulfat	mg Glykose	ccm 1/10 n-Thiosulfat	mg Glykose				
3	10,54			22	71,23		
		0,1 ccm =	0,32 mg			0,1 ccm =	0,33 mg
4	13,70			23	74,50		
		0,1 » =	0,32 »			0,1 » =	0,33 »

1) Z. angew. Chem. **1899**, 633. 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).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0313-6 DFG

ccm 1/10 n-Thiosulfat	mg Glykose	ccm 1/10 n-Thiosulfat	mg Glykose
5	16,90		
		0,1 ccm = 0,31 mg	
6	19,97		
		0,1 » = 0,32 »	
7	23,15		
		0,1 » = 0,32 »	
8	26,33		
		0,1 » = 0,31 »	
9	29,40		
		0,1 » = 0,32 »	
10	32,58		
		0,1 » = 0,32 »	
11	35,76		
		0,1 » = 0,32 »	
12	38,94		
		0,1 » = 0,32 »	
13	42,12		
		0,1 » = 0,33 »	
14	45,40		
		0,1 » = 0,32 »	
15	48,59		
		0,1 » = 0,32 »	
16	51,75		
		0,1 » = 0,33 »	
17	55,04		
		0,1 » = 0,32 »	
18	58,26		
		0,1 » = 0,32 »	
19	61,49		
		0,1 » = 0,33 »	
20	64,77		
		0,1 » = 0,32 »	
21	67,95		
		0,1 » = 0,33	
24	77,78		
		0,1 ccm = 0,33 mg	
25	81,16		
		0,1 » = 0,33 »	
26	84,44		
		0,1 » = 0,33 »	
27	87,72		
		0,1 » = 0,34 »	
28	91,10		
		0,1 » = 0,33 »	
29	94,38		
		0,1 » = 0,33 »	
30	97,65		
		0,1 » = 0,34 »	
31	101,03		
		0,1 » = 0,34 »	
32	104,41		
		0,1 » = 0,34 »	
33	107,79		
		0,1 » = 0,34 »	
34	111,17		
		0,1 » = 0,34 »	
35	114,55		
		0,1 » = 0,34 »	
36	117,91		
		0,1 » = 0,34 »	
37	121,30		
		0,1 » = 0,34 »	
38	124,74		
		0,1 » = 0,33 »	
39	128,06		
		0,1 » = 0,35 »	
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 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0314-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0315-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0316-3
DFG

Register.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0317-8
DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0318-4
DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0319-3
DFG

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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0320-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0321-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0322-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0324-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-22407-p0325-2
DFG