

Die Maßanalyse.

Während die qualitative Analyse lediglich darüber Auskunft gibt, aus welchen Bestandteilen eine Substanz besteht, ist es die Aufgabe der quantitativen Analyse, festzustellen, in welchen Mengenverhältnissen die Komponenten einer Substanz vorhanden sind. Die Beantwortung dieser Frage erfolgt entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maßanalytischem Wege. Bei der Gewichtsanalyse führt man die zu bestimmenden Körper meist in unlösliche, ihrer Zusammensetzung nach bekannte Verbindungen über und berechnet aus dem Gewicht derselben die Mengen der ersteren. Bei der Maßanalyse benützt man Flüssigkeiten von bekanntem, vorher festgestelltem Gehalt (Probeflüssigkeiten) und berechnet die Resultate nach dem Volumen der verbrauchten Probeflüssigkeit. Aus diesen beiden Umständen ergibt sich, daß, um auf maßanalytischem Wege gute Resultate zu erreichen, neben den erforderlichen Kenntnissen und der Uebung im Arbeiten zwei Erfordernisse nötig sind, nämlich: genaue Meßapparate und Probeflüssigkeiten von genau bestimmtem Gehalt. Im übrigen gründen sich die maßanalytischen Arbeiten durchaus auf die uns bekannt gewordenen chemischen Vorgänge, so daß, deren Kenntnis vorausgesetzt, das Verständnis für die Maßanalyse in leichter Weise gewonnen werden kann. Wir werden uns bemühen, im nachfolgenden alles Geheimnisvolle von der Maßanalyse abzustreifen.

Apparate zur Maßanalyse.

Die für die Maßanalyse gebräuchlichsten Meßapparate sind Büretten, Pipetten, Kolben und Zylinder.

Die Büretten sind Glasröhren, an deren Außenseite eine geätzte Teilung angebracht ist. An ihrem unteren Ende besitzen sie eine Vorrichtung, welche gestattet, die Probeflüssigkeit sowohl in starkem Strahle als auch tropfenweise ausfließen zu lassen (Ausflußbüretten). Dies wird erreicht, indem man über den unteren, stark verengerten Teil der Bürette einen Kautschukschlauch zieht, welcher ein zur feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen trägt. Der Kautschukschlauch wird durch einen Quetschhahn (Fig. 39) geschlossen, welcher bequemes Austreten der Flüssig-

keit erlaubt. Diese sonst recht praktischen Apparate haben den Nachteil, daß man sie für Flüssigkeiten, welche von organischen Substanzen (Kautschuk) zersetzt werden, z. B. Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Jodlösung, nicht gut benützen kann. Der eben erwähnte Zweck kann aber auch dadurch erreicht werden, daß man das untere Ende der geteilten Röhre in einen Glashahn endigen läßt. Diese sog. Glashahnbüretten (Fig. 40) sind zwar etwas teurer, haben aber den Vorzug, daß sie für alle Probeflüssigkeiten ohne Ausnahme verwendet werden können.

Fig. 39.

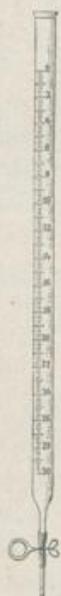


Fig. 40.



Ausflußbüretten.

Fig. 41.



Ausgußbüretten.

Fig. 42.



Neben diesen beiden Sorten von Büretten, welche als Ausflußbüretten bezeichnet werden, hat man noch die sog. Ausgußbüretten (Fig. 41 und 42). Dieselben sind nur aus Glas gefertigt und daher namentlich zum Arbeiten mit gegen organische Substanzen empfindlichen Lösungen bestimmt (also ein Ersatz der Glashahnbüretten). Eine der gebräuchlichsten ist die in vorstehender Fig. 41 abgebildete. Bei ihrem Gebrauche faßt man die gefüllte Bürette mit der rechten Hand so, daß die weitere Oeffnung durch den Daumen verschlossen wird, und läßt die Flüssigkeit durch sanftes Neigen aus der Ausflußöffnung austreten. Je nachdem man den Daumen lüftet oder aufsetzt, kann man einen zusammenhängenden Strahl oder aber einzelne Tropfen ausfließen lassen.

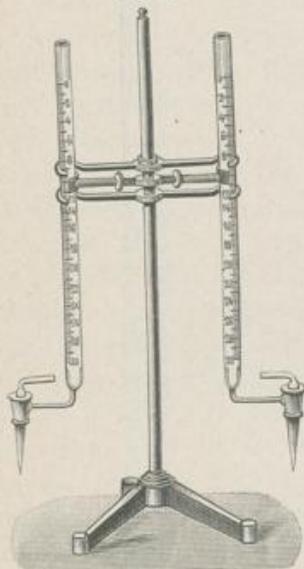
Am gebräuchlichsten sind 50 ccm fassende Büretten mit Einteilung in ganze und in $\frac{1}{10}$ ccm, auch solche von 30 ccm Fassungsraum mit Ein-

teilung in $\frac{1}{20}$ ccm. Nicht unwesentlich bei einer Bürette ist das Verhältnis der Dimensionen zueinander. Zu empfehlen sind diejenigen 50 ccm haltenden Büretten, deren lichter Durchmesser etwa 12 mm beträgt.

Zum Befestigen der Büretten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen, z. B. eiserner Stative (Fig. 43) oder hölzerner Gestelle. Welche Einrichtungen man auch haben möge, von Wichtigkeit ist nur, daß die Bürette fest und möglichst lotrecht angebracht ist.

Bevor man neue Büretten (und Meßapparate überhaupt) in Gebrauch nimmt, hat man sich stets zu überzeugen, daß dieselben richtig geteilt sind. Das kann auf zweierlei Weise geschehen.

Fig. 43.



Am genauesten ist es, wenn man in ein vorher genau gewogenes Gefäß Kubikzentimeter für Kubikzentimeter aus der mit zweifach destilliertem Wasser von 15° C. gefüllten Bürette ablaufen läßt und das jedesmal abgelassene Quantum durch die Wage kontrolliert. Dazu muß man eine empfindliche (chemische) Wage besitzen, außerdem aber muß die angegebene Temperatur (15° C.) sorgfältig innegehalten werden. Ein anderes, nicht so genaues, aber in den meisten Fällen genügendes Verfahren besteht darin, daß man seine Meßgefäße untereinander vergleicht. Zu diesem Zwecke läßt man Kubikzentimeter für Kubikzentimeter einer Flüssigkeit (Wasser) von einer Bürette in die andere abfließen und beobachtet, ob die Teilungen richtig sind. Ebenso läßt man seine Pipetten in die Büretten ablaufen und sieht

zu, ob die Volumenzunahme in denselben genau dem angegebenen Inhalt entspricht. Die Meßkolben prüft man in der Regel mit Hilfe der Pipetten. Man läßt z. B. in einen Literkolben zehnmal den Inhalt der 100 ccm-Pipette abfließen; die Flüssigkeit muß dann genau über der Marke stehen.

Pipetten nennt man schlanke, zylindrische Meßapparate, die sich nach beiden Enden hin verjüngen; von den verschiedenen Formen sind die in den Figuren 44—46 angegebenen die gebräuchlichsten. Man unterscheidet Vollpipetten und Teilpipetten.

Die Vollpipetten (Fig. 44 und 45) fassen nur ein ganz bestimmtes Volumen, z. B. 1, 5, 10, 15, 25, 50 ccm u. s. w. Besitzen sie nur an ihrem oberen Ende eine Marke, so muß man die bis zu dieser aufgefüllte Flüssigkeit vollkommen frei ablaufen lassen, der letzte in der feinen Spitze sich sammelnde Tropfen, der durch sanftes Klopfen an die Gefäßwandung nicht abfließt, darf meist nicht durch Einblasen in die Pipette zum Ausfluß gebracht werden, denn er gehört meist nicht zu dem an-

gegebenen Flüssigkeitsquantum. Uebrigens hat man sich durch den Versuch davon zu überzeugen, ob die Pipetten in dieser Weise geeicht sind. — Genauer wie diese Art sind solche Pipetten, welche außer der Marke an ihrem oberen Ende noch eine Marke an dem unteren Ende besitzen (Fig. 45). Diese werden in der Weise entleert, daß man nur das zwischen diesen beiden Marken liegende Volumen ablaufen läßt; der unterhalb der Marke stehende Flüssigkeitsrest gehört nicht mehr zu dem angegebenen Volumen.

Teilpipetten sind eigentlich nichts anderes als Büretten, welche zum bequemen Handgebrauch an beiden Enden verjüngt sind (Fig. 46). Sie besitzen wie die Büretten eine eingezätzte Graduierung in ganzen Kubik-

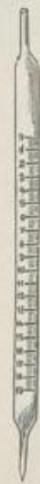
Fig. 44.



Fig. 45.



Fig. 46.



zentimetern und Teilen derselben. Mit Hilfe dieser Teilpipetten kann man jedes beliebige Flüssigkeitsquantum, für welches diese überhaupt eingerichtet sind, abmessen. Man benützt dieselben zur Abmessung von Flüssigkeiten, bei denen es nicht gerade auf absolute Genauigkeit ankommt, also z. B. um ein Quantum Säure oder Alkali, mit denen eine Flüssigkeit zu neutralisieren ist, oder aber ein ungefähr nötiges Volumen einer Indikatorflüssigkeit abzumessen.

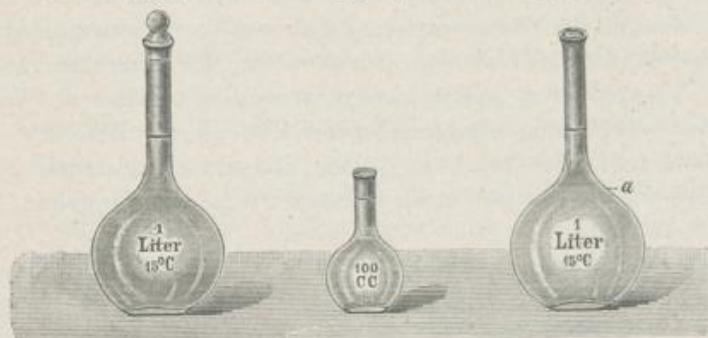
Meßkolben sind wie die gewöhnlichen Kochkolben (Stehkolben) geformt, nur besitzen sie meist einen etwas längeren Hals als diese. Eine am Halse befindliche Marke zeigt an, bis wohin aufgefüllt werden muß, um das angegebene Volumen zu erreichen. Die Marke muß sich zweckmäßig in der Mitte des Halses befinden, nicht etwa in dem weiteren Teile des Halsendes (Fig. 49a), weil dadurch das Messen an Genauigkeit einbüßen würde; auch soll der Hals weder zu eng noch zu weit sein. Die Meßkolben sind entweder offene (Fig. 48 und 49) oder mit Glasstöpseln versehene (Fig. 47); letztere sind im allgemeinen vorzuziehen, da man in

ihnen bequem Flüssigkeiten mischen kann, während die offenen Kolben beim Aufsetzen von Korken leicht zerbrechen. Man benützt die Meß-

Fig. 47.

Fig. 48.

Fig. 49.



kolben meist, um Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Maß aufzufüllen. Man wolle z. B. 0,5 g Schwefelsäure abwägen, und glaube, daß die zu benützende Wage nicht empfindlich genug sei. In diesem Falle wägt man die zehnfache Menge, also 5 g, ab, verdünnt sie in einem 100 ccm Kölbchen mit Wasser bis zur Marke und entnimmt davon mit der Pipette 10 ccm. Das Resultat fällt dann bei weitem genauer aus, als wenn man 0,5 g Schwefelsäure gewogen hätte. —

Fig. 50.

Fig. 51.



In gleicher Weise kann man mit festen Körpern, falls sie löslich sind, verfahren. Die Meßkolben werden meist in Größen von 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt angewendet.

Die Meßzylinder sind hohe zylindrische Glasgefäße mit Fuß und eingezähter Teilung. Sie sind entweder offen (Fig. 50) oder mit eingeschlifften Glasstöpseln verschlossen (Fig. 51) und enthalten meist größere Volumina, z. B. 100, 250, 500, 1000

und mehr ccm; sie werden aber stets nur zu größeren Messungen benützt. Die mit Glasstopfen versehenen wendet man namentlich dann an, wenn zwei Flüssigkeiten in bestimmten Maßverhältnissen zusammengießeln und zu mischen sind.

Ueber den Gebrauch der Maßapparate.

Alle Maßapparate sind stets nur in wohlgereinigtem Zustande zu benützen. Bei neu angeschafften genügt in den meisten Fällen zur Reinigung eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges wiederholtes Ausspülen mit destilliertem Wasser. Ein reines Maßgefäß netzt nicht, d. h. die Flüssigkeit läuft aus demselben glatt ab, ohne

daß an den verschiedenen Teilen des Gefäßes Tropfen stehen bleiben. Dieser Umstand, der zu Fehlern Veranlassung gibt, tritt ein, wenn die Gefäße auch nur ganz wenig fettig sind. Um ihn zu beseitigen, reinigt man dieselben mit einer dünnen Sodalösung und falls dies erfolglos sein sollte, läßt man längere Zeit eine Mischung von Schwefelsäure und gesättigter Kaliumdichromatlösung darin stehen. Letzteres Mittel hilft stets radikal.

In Betreff des Füllens der Apparate ist es allgemeiner Grundsatz, eine Probeflüssigkeit niemals ohne weiteres, selbst nicht in ganz trockene Maßgefäße einzufüllen, sondern dieselben vorher stets zweimal mit kleinen Mengen der einzufüllenden Flüssigkeit auszuspülen. Ist das Gefäß nicht völlig trocken, so spült man dreimal aus.

Das Füllen der Büretten geschieht am besten mit Hilfe eines Trichters, dessen Ausflußrohr man an die Bürettenwandung anlehnt. Die Bürette wird nun bis über den Nullpunkt hinaus gefüllt. Luftblasen, welche entweder an den Wandungen der Bürette oder aber an der Oberfläche der Flüssigkeit sitzen können, entfernt man durch sanftes Klopfen mit dem Finger. Hierauf läßt man die Flüssigkeit kurze Zeit in starkem Strahle austreten, um die im unteren Teile der Bürette etwa befindlichen Luftblasen zu entfernen. Bei Glashahnbüretten lehrt der Augenschein sehr leicht, ob dieser Zweck erreicht ist, bei Quetschhahnbüretten überzeugt man sich davon, indem man den Kautschukschlauch zusammendrückt und sanft von unten nach oben hinaufstreift.

Um die Pipetten zu füllen, bringt man deren fein ausgezogenes Ende in die betreffende Flüssigkeit und saugt, indem man das obere Ende in den Mund nimmt, die Pipette langsam voll. Steht die Flüssigkeit ein Stück über der Marke, so nimmt man die Pipette rasch aus dem Munde, verschließt ihre obere Oeffnung mit dem Zeigefinger und läßt den Ueberschuß der Flüssigkeit durch vorsichtiges Lüften des Fingers abtropfen. Beim Gebrauch der Pipetten hat man sich vorzusehen, daß man die aufzusaugende Flüssigkeit nicht in den Mund bekommt. Bei scharfen Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Alkalien, oder bei ekelhaften Substanzen, z. B. Urin, vermeidet man dies dadurch, daß man die Pipette durch Anbringung eines Gummischlauches gleichsam verlängert, oder zwischen Pipette und dem Saugrohr eine Woulfsc'sche Flasche (leere Spritzflasche) einschaltet. Darüber, ob man die letzten, stets zurückbleibenden Tropfen aus Vollpipetten herausblasen muß oder nicht, erhält man bei der Vergleichung derselben mit den Büretten oder Kolben Aufschluß. Niemals aber ist ein Maßgefäß so geeicht, daß man die letzten, den Glaswandungen adhärierenden Anteile der Probeflüssigkeiten etwa durch Nachspülen mit Wasser gewinnen müßte.

Zum Füllen der Meßkolben gießt man die Flüssigkeit bis nahe unterhalb der Marke ein und fügt den Rest mit Hilfe einer Pipette hinzu. In derselben Weise besorgt man auch das Füllen der Meßzylinder.

Die im vorstehenden beschriebenen Apparate zur Maßanalyse werden zur Eichung durch die Kaiserliche Normaleichungskommission zugelassen.

Das Ablesen.

In engen Gefäßen bildet die Oberfläche von Flüssigkeiten keine ebene, sondern stets eine gekrümmte Fläche. Bei den hier für uns in Frage kommenden Flüssigkeiten ist die Krümmung der Oberfläche eine konkave, bei Quecksilber dagegen eine konvexe. Es rührt dies daher, daß bei wäßrigen Flüssigkeiten die Anziehungskraft des Glases (Adhäsion) auf die Wasserteilchen die Kohäsionskraft, mit der die Wassermoleküle zusammengehalten werden, überwiegt. Diese Anziehung wird sich naturgemäß am kräftigsten an den der Glaswandung zunächst liegenden Schichten geltend machen, weshalb diese am meisten emporgehoben werden. Man erhält daher eine konkav gekrümmte Oberfläche. Umgekehrt zeigt das Quecksilber eine konvex gekrümmte Oberfläche, weil in

Fig. 52.

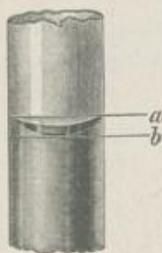
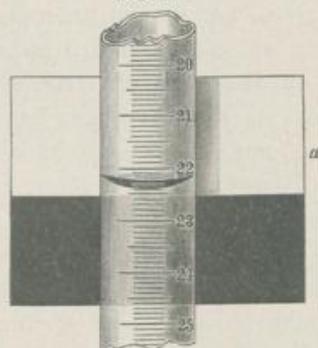


Fig. 53.



der Mitte der Flüssigkeitssäule die Kohäsionskraft des Quecksilbers am kräftigsten zur Geltung kommt.

Dieses Verhalten von Flüssigkeiten in engen Röhren ist nun für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Meßgefäßen etwas störend und erfordert daher, um bei maßanalytischen Arbeiten genaue Resultate zu erzielen, eine planmäßige Schulung im Ablesen.

In Fig. 52 zeigt uns die Flüssigkeitssäule an ihrer Oberfläche die oben erwähnte konkave Krümmung. Ein Blick auf die Figur lehrt uns, daß wir zwei Punkte für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes benutzen können, nämlich die obere Flüssigkeitsgrenze *a* (den oberen Meniskus) und den tiefsten Punkt des konkaven Bogens *b* (den unteren Meniskus). Man hat sich nun ziemlich allgemein dahin verständigt, bei allen wasserhellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten stets den unteren Meniskus *b* zum Ablesen zu benutzen, und nur bei starkgefärbten und deshalb wenig durchsichtigen Flüssigkeiten,

z. B. Chamäleonlösung, Jodlösung u. a., den oberen Rand *a* als Marke zu betrachten. Wie sich jedoch auch der einzelne zu dieser Frage verhalten sollte, absolut notwendig ist es, daß in jedem einzelnen Falle die Ablesungen in der gleichen Weise vorgenommen werden, daß man also in einer Operation nicht etwa einmal den oberen, das andere Mal den unteren Meniskus zum Ablesen benützt. Von Wichtigkeit ist ferner die Stellung, welche das Auge der Flüssigkeitsoberfläche gegenüber einnimmt. Alle Ablesungen, bei denen sich das Auge nicht in gleicher



Fig. 54.

Ebene mit der Flüssigkeitsoberfläche befindet, sind ungenau. Man muß daher bei allen Ablesungen das Auge oder die Bürette so einstellen, daß das Auge möglichst horizontal dem Niveau der Flüssigkeit sich befindet. Sehr zweckmäßig für genaue Ablesungen ist folgende Einrichtung: Man klebt auf einen Streifen weißes Papier einen etwa halb so großen Streifen schwarzes Glanzpapier. Bringt man nun die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiß, das Schwarz nach unten, bis gegen 2—3 mm Entfernung von dem untersten Punkte der Flüssigkeitsoberfläche hinter die Bürette, so spiegelt sich die Oberfläche kohlschwarz gegen den weißen Hintergrund und man hat das genaueste Ablesen. Fig. 53. — Eine andere Erleichterung für das richtige Ablesen sind die sog. Schwimmer (Fig. 54). Dies sind zylindrische, hohle Glaskörper, welche, um ein stets

senkrecht einstellen derselben zu ermöglichen, an ihrem unteren Ende eine mit Quecksilber gefüllte Kugel tragen. In der Mitte des Glaskörpers ist ein horizontaler Kreis eingeritzt. Diesen Kreis benützt man beim Ablesen als Marke, ohne die über demselben stehende Flüssigkeit zu berücksichtigen. Die Schwimmer ermöglichen ein bequemes Ablesen, indessen zeigen sie manche Uebelstände. Sind sie nämlich nicht ganz sorgfältig den Dimensionen der Büretten angepaßt, so können sie zu groben Irrtümern führen. In zu engen Büretten klemmen sie sich, in zu weiten Büretten legen sie sich oft schief oder an die Gefäßwänden an und zeigen dann nicht mehr richtig, bisweilen auch sinken sie, namentlich beim schnellen Ablassen der Flüssigkeit, nicht gleichmäßig mit dieser nieder, und man muß daher stets eine kurze Zeit verstreichen lassen, ehe man den Stand der Flüssigkeit definitiv notiert. Aus allen diesen Gründen wird der Gebrauch dieser Schwimmer immer mehr verlassen.

Was soeben von den Büretten bezüglich des Ablesens gesagt wurde, gilt auch von den Pipetten, Kolben und Maßzylindern. Die Flüssigkeit wird in diese stets so eingefüllt, daß ihr unterer Meniskus bei der Marke einsteht (Fig. 55). In Betreff der Meßkolben ist noch zu erwähnen, daß



Fig. 55.

diese in der Regel auf Eingießen geeicht sind, d. h. daß das Gefäß bis zur Marke wohl das angegebene Volumen faßt, daß man das gleiche Volumen aber nicht wieder erhält, wenn man den Kolben entleert, da geringe Flüssigkeitsmengen stets in den Gefäßen zurückbleiben. Ganz feine Meßkolben besitzen Marken, von denen die untere auf Eingießen, die obere auf Ausgießen geeicht ist.

Volumetrische Lösungen.

Man kann innerhalb gewisser Grenzen zu maßanalytischen Arbeiten jede Flüssigkeit benutzen, deren Gehalt genau bekannt ist, es kommt eben weniger darauf an, wieviel die betreffende Flüssigkeit enthält, wenn man nur diesen Gehalt möglichst genau festgestellt hat. Indessen erfordern solche empirisch dargestellte Lösungen für die verschiedenen Bestimmungen recht langweilige Berechnungen, welche man sich bei Anwendung sog. Normallösungen erspart. Unter letzterem Namen versteht man solche Flüssigkeiten, deren Gehalt an gelösten Substanzen zu dem Atomgewicht bzw. dem Molekulargewicht derselben in einem einfachen Verhältnis steht. — Das Atomgewicht des Jods beispielsweise ist 126,85; eine Normaljodlösung ist eine solche, welche im Liter 126,85 g Jod enthält. Eine Zehntelnormaljodlösung enthält im Liter nur den zehnten Teil dieser Jodmenge, also 12,685 g. — Das Molekulargewicht der Salzsäure (HCl) ist 36,46. Wir werden also als Normalsalzsäure eine solche bezeichnen müssen, welche in einem Liter 36,46 g gasförmiger Salzsäure enthält. — Kaliumhydrat (KOH) hat das Molekulargewicht von 56,16, mithin enthält eine Normalkaliumhydratlösung im Liter 56,16 g festes Kaliumhydrat. Ebenso wie bei der Salzsäure ist die im Liter der Normallösungen enthaltene Menge bei allen anderen einbasischen Säuren gleich dem Molekulargewicht, also bei der Salpetersäure (NO_3H) = 63,05, bei der Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) = 60,04. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse bei den mehrbasischen Säuren; die Normallösungen derselben enthalten im Liter nicht das Molekulargewicht, sondern das auf die einbasischen Säuren bezogene Aequivalentgewicht der ersteren.

Da bisher die Ausdrücke „Aequivalent“ und „Aequivalentgewicht“ mit voller Absicht sorgfältig vermieden worden sind, weil der Anfänger Atomgewicht, Molekulargewicht und Aequivalentgewicht erfahrungsmäßig nicht recht auseinanderhalten kann, so ist es nötig, diesen Begriff hier zu definieren.

Versetzen wir eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Salzsäure, so können wir mit einiger Sorgfalt zu einem Punkte gelangen, wo alles Kaliumhydroxyd durch die Salzsäure in Kaliumchlorid verwandelt ist. Der Prozeß erfolgt nach der Gleichung $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$. Die Lösung von Kaliumhydroxyd, welche ursprünglich den roten Lackmus-

farbstoff bläute, tut dies nach dem Sättigen mit Salzsäure nicht mehr, und falls wir vorsichtig operieren und jeden Ueberschuß an Säure vermeiden, kann es uns gelingen, eine Lösung zu erhalten, welche gegen Lackmusfarbstoff überhaupt indifferent (d. h. neutral) ist. Die Gewichtsmengen, in denen wir Kaliumhydroxyd und Salzsäure zur Erzielung einer neutralen Flüssigkeit zusammenbringen müssen, lassen sich mit Einfachheit aus der oben angeführten Gleichung ersehen; wir brauchen dazu 56,16 Tl. reines festes Kaliumhydroxyd und 36,46 Tl. gasförmige Salzsäure



(oder 145,84 Tl. — das ist $4 \times 36,46$ Tl. — der 25%igen officinellen Salzsäure). — Wir wissen nun aus Erfahrung, daß wir eine Base mit einer beliebigen Säure neutralisieren können, nur sind von den verschiedenen Säuren verschiedene Gewichtsmengen für diesen Zweck erforderlich. Fassen wir zunächst die Schwefelsäure ins Auge. Dieselbe ist eine zweibasische Säure und setzt sich mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung um:



Wir brauchen also zur Neutralisierung von 2 Mol. Kaliumhydroxyd 1 Mol. Schwefelsäure oder nach Gewichtsteilen berechnet 112,32 Tl. Kaliumhydroxyd und 98,08 Tl. Schwefelsäure. — Für ein Molekül Kaliumhydroxyd (= 56,16 Gewichtsteilen) würde nur die Hälfte der Schwefelsäure, also 49,04 Tl. Schwefelsäure, erforderlich sein. Wir würden also die Sättigung von 56,16 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd erreichen können entweder durch 36,46 Gewichtsteile gasförmiger Salzsäure oder aber durch 49,04 Gewichtsteile Schwefelsäure. Mithin sind 36,46 Tl. gasförmiger Salzsäure äquivalent (d. i. gleichwertig) mit 49,04 Tl. Schwefelsäure, d. i. der Hälfte des Molekulargewichtes der Schwefelsäure.

Unter dem Aequivalent im weiteren Sinne verstehen wir überhaupt diejenige Menge eines Körpers, welche im stande ist, eine bestimmte Quantität eines anderen Körpers zu ersetzen; unter dem Aequivalent oder Aequivalentgewicht im Sinne der Maßanalyse aber ist diejenige Menge eines Körpers zu verstehen, welche im stande ist, ein H-Atom (bezw. ein anderes einwertiges Atom) zu ersetzen.

Alle Normalflüssigkeiten enthalten also im Liter ein Aequivalent der betreffenden Substanzen, und da die Aequivalentgewichte zu den Atom- bzw. Molekulargewichten aller chemischen Substanzen in einem einfachen Verhältnisse stehen, so erfahren die maßanalytischen Berechnungen bei Benützung dieses Verfahrens eine ungemeine Vereinfachung.

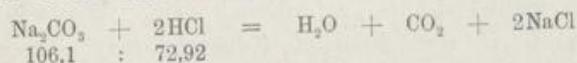
Die maßanalytischen Lösungen sind durchweg und trotz der sorgfältigsten Aufbewahrung größeren oder geringeren Veränderungen aus-

gesetzt. Ihr Gehalt wird dadurch verändert, und die mit ihnen ausgeführten Bestimmungen würden bei Vernachlässigung dieses Umstandes häufig ungenaue Resultate ergeben. Es ist daher notwendig, von Zeit zu Zeit die Maßflüssigkeiten zu kontrollieren. Im nachstehenden sollen die von dem Arzneibuche angeführten Maßanalysen eingeteilt werden in Sättigungsanalysen, Jodometrische Analysen und Fällungsanalysen.

I. Sättigungsanalysen.

Dieselben gründen sich darauf, daß Säuren von Alkalien und umgekehrt Alkalien von Säuren gesättigt werden. Sie sind acidimetrische Analysen, wenn eine zu untersuchende Säure durch eine alkalische Probenflüssigkeit, alkalimetrische, wenn ein zu untersuchendes Alkali durch eine saure Probenflüssigkeit bestimmt wird; erstere sind die häufiger vorkommenden. Das Arzneibuch läßt alle Sättigungsanalysen durch zwei Probenflüssigkeiten, das Acidum hydrochloricum volumetricum und den Liquor Kalii hydrici volumetricus, ausführen.

Acidum hydrochloricum volumetricum, Normalsalzsäure, soll im Liter 36,46 g gasförmiger Salzsäure (Chlorwasserstoff HCl) enthalten. Man erhält diese Flüssigkeit, indem man 145,84 g ($4 \times 36,46$ g) der officinellen 25%igen Salzsäure auf 1 Liter auffüllt. Der vorschriftsmäßige Gehalt wird daran erkannt, daß 18,85 ccm der Säure genau 1 g frischgeglühtes reines Natriumkarbonat neutralisieren.

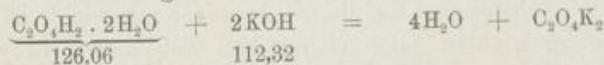


Daraus ergibt sich, daß 1 g Natriumkarbonat sättigen kann 0,6873 g Salzsäure, nämlich

$$\begin{array}{l} 106,1 : 72,92 = 1 : x \\ x = 0,6873. \end{array}$$

Da diese Menge Chlorwasserstoff (0,6873 g) in 18,85 ccm enthalten sein soll, so ergibt sich, daß 1 ccm = 0,03646 g HCl enthält.

Liquor Kalii caustici volumetricus, Normalkalilauge. 56,16 g reines, kohlenstofffreies Aetzkali werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Der richtige Gehalt ergibt sich daraus, daß zur Sättigung von 1 g kristallisierter Oxalsäure 15,87 ccm dieser Flüssigkeit erforderlich sind. Denn die Sättigung der Oxalsäure durch Aetzkali erfolgt nach der Gleichung



Demnach erhält man diejenige Menge Kalihydrat, welche zur Sättigung von 1 g Oxalsäure erforderlich ist, durch nachstehende Rechnung:

$$\begin{array}{l} 126,06 : 112,32 = 1 : x \\ x = 0,891. \end{array}$$

Da diese Menge (0,891 g KOH) aber in 15,87 ccm der Normalkalilauge enthalten sein soll, so ergibt sich, daß 1 ccm = 0,05616 g KOH enthält.

Die soeben besprochenen beiden Probeflüssigkeiten sind Normallösungen, denn sie enthalten im Liter je ein Aequivalent von Chlorwasserstoff bezw. Kalihydrat. Sind die Lösungen richtig eingestellt, so neutralisiert 1 ccm der Kalilauge = 1 ccm der Salzsäure, gerade so wie die ganzen je in 1 Liter enthaltenen Mengen von Salzsäure und Kalihydrat sich gegenseitig sättigen.

Für die praktische Ausführung dieser Analysen ist es nun von Wichtigkeit zu wissen, wann die Sättigung von Basen durch Säuren oder umgekehrt erreicht ist, denn den meist farblosen Reaktionsflüssigkeiten kann man dies nicht ohne weiteres ansehen. Allerdings haben wir in den Reagenspapieren ein Mittel, ungefähr zu bestimmen, ob eine Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagiert, indessen der Gebrauch derselben zu diesem Zwecke ist unbequem und gibt zu Fehlern Veranlassung, weil selbst die geringen Mengen Flüssigkeit, welche bei der Prüfung mit Reagenspapier verbraucht werden, in Rechnung gezogen werden müssen. Es war daher ein sehr glücklicher Gedanke, den zu titrierenden Flüssigkeiten selbst solche Substanzen zuzusetzen, welche durch eine auffallende Veränderung anzeigen, ob eine Sättigung erfolgt ist oder nicht. Derartige Substanzen nennt man Indikatoren. Im vorliegenden Falle sind es durchweg Farbstoffe, welche durch ihr verschiedenes Verhalten in saurer oder alkalischer Lösung die Beendigung einer Reaktion anzeigen. Die für die Bestimmungen des Arzneibuches gebrauchten Indikatoren sind namentlich folgende:

1. Phenolphthaleïn, wie der Name andeutet ein Derivat des Phenols und der Phthalsäure, ist in saurer Lösung farblos, durch die geringsten Mengen von freiem Alkali wird seine Lösung jedoch schön violettrot gefärbt. Dieser sonst sehr brauchbare Indikator kann nicht benützt werden bei Anwesenheit von Ammoniakverbindungen; auch freie Kohlensäure, die sich z. B. bei Bestimmung kohlenaurer Salze stets entwickelt, stört seine Anwendbarkeit. Man benützt eine 1%ige Lösung des Phenolphthaleïns in verdünntem Weingeist namentlich zur Bestimmung der Säuren und setzt eine gleiche Anzahl von Tropfen den zu bestimmenden Flüssigkeiten zu. Vergl. S. 450.

2. Jodeosin, ein Verwandter des Phenolphthaleïns, siehe S. 451, ist in saurer Flüssigkeit gelb und wird alsdann von Aether gelöst. In alkalischer Flüssigkeit prachtvoll rot gefärbt und in Wasser löslich. Dient als Indikator für die Titration vieler Alkaloide. Man benützt die alkoholische Lösung.

3. Hämatoxylin. $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ wird aus dem Campecheholzextrakt durch Aether extrahiert. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die wäßrige Lösung des Hämatoxylins wird mit Alkalien violett, mit Säuren gelb. Dient zur Titration einiger Alkaloide. Man benützt die frisch bereitete alkoholische Lösung.

4. Cochenilletinktur, durch Mazeration von 3 Th. Coccionella mit 50 Th. Spiritus und 200 Th. Wasser zu erhalten. Der Farbstoff der Cochenilletinktur ist in neutraler und saurer Flüssigkeit gelbrot, in alkalischer dagegen rotviolett. Da der

Farbenübergang ein ziemlich scharfer ist, auch durch freie Kohlensäure nicht sehr beeinträchtigt wird, so ist dieser Indikator namentlich zur Bestimmung der kohlen-sauren Alkalien zu benützen. Unbrauchbar erweist er sich bei Anwesenheit von essigsäuren Salzen, welche gleichfalls schon eine violette Färbung desselben bedingen, und von Eisen und von Tonerdeverbindungen, welche mit dem Farbstoff unlösliche Lacke geben.

5. Lackmus. Einer der wichtigsten Indikatoren war früher der Lackmusfarbstoff in der Form der Lackmustinktur. Derselbe hat die wertvolle Eigenschaft, sowohl mit Alkalien (blau) als auch mit Säuren (rot) charakteristische Färbungen zu geben, ferner auch für Ammoniakverbindungen brauchbar zu sein. Dagegen besitzt er den Uebelstand, daß der Uebergang von Rot in Blau und umgekehrt kein schneller ist, sondern durch ein violettes Stadium hindurchgeht, ferner, daß der Farbstoff auch durch freie Kohlensäure gerötet wird. Aus diesem Grunde muß etwa gebildete Kohlen-säure bei seiner Benützung durch Kochen entfernt werden.

6. Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$. Mit diesem Namen bezeichnet man einen Farbstoff (Korallin), welcher erhalten wird, wenn man 1 Tl. Phenol mit 0,66 Tl. konz. Schwefel-säure längere Zeit im Dampfbade erhitzt, alsdann 0,7 Tl. entwässerte Oxalsäure zufügt und auf 125–130° C. erhitzt. Spröde amorphe, rote Massen mit grünem Metallreflex. Von phenolartigem Charakter, d. h. mit ätzenden Basen Salze bildend.

Als Indikator wird eine Lösung von 1 Tl. Rosolsäure in 100 Tl. Weingeist verwendet. Bringt man etwas von derselben zu einer neutralen oder sauren Flüssigkeit, so wird diese gelb gefärbt; durch Alkalien geht die Färbung in Rot über.

7. Methylorange. Man benützt eine Lösung 1:200 in verdünntem Alkohol. Dieser Indikator ist in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit gelb, in mineral-saurer Flüssigkeit rot. Man benützt ihn namentlich zur Bestimmung der Alkalien durch starke Säuren (HCl, H_2SO_4). Der besondere Vorteil dieses Indikators besteht darin, daß er durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, auch durch Ammoniak-salze nicht beeinflusst wird, also auch zur Bestimmung von Alkalikarbonaten benützt werden kann.

8. Kongo. Man benützt die wäßrige, mit etwas Alkohol versetzte Lösung wie das Methylorange. Der Indikator ist in neutraler Lösung violett, in saurer Lösung blau, durch Alkali geht diese Färbung in ein leuchtendes Rot über.

Die Ausführung der maßanalytischen Arbeiten erfolgt in der Weise, daß man die zu bestimmende Flüssigkeit in ein Kölbchen (Erlenmeyer) bringt, eine stets gleiche Menge des für den einzelnen Fall passenden Indikators hinzufügt und nun, indem man in der linken Hand das Kölbchen hält, mit der rechten Hand aber den Hahn der Bürette dirigiert, so viel von der Flüssigkeit zuträufeln läßt, bis die gewünschte Reaktion eintritt. Das Kölbchen ist dabei sanft zu bewegen. In vielen Fällen zieht man den Gebrauch eines Becherglases dem der Kolben vor und bewirkt dann die Mischung der Flüssigkeit durch Rühren mit einem dünnen Glasstabe. Vor Beginn jeder Operation und ebenso nach Beendigung derselben hat man den Stand der Probenflüssigkeit in der Bürette genau zu notieren; man darf sich in dieser Beziehung nicht auf sein Gedächtnis verlassen, da dieses nur zu oft versagt. Niemals ferner darf man sich mit einer Bestimmung begnügen; man darf vielmehr die Aufgabe erst dann als gelöst betrachten, wenn mindestens zwei aufeinanderfolgende Bestimmungen das gleiche Resultat geben. Bei geringen Abweichungen nimmt man als Resultat das Mittel der gefundenen Zahlen an.

Bei der Berechnung der gefundenen Zahlen ist zu beachten, daß das Arzneibuch bei Flüssigkeiten die zu titrierenden Mengen gewöhn-

lich abmessen läßt. Es ist daher zur Berechnung des Prozentgehaltes in diesen Fällen noch eine Umrechnung unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich.

a) Acidimetrische Analysen.

Essigsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Probeflüssigkeit: *Normalkalilauge*. 1 ccm = 0,05616 g KOH.

Indikator: *Phenolphthalein*.

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Essigsäure findet nach folgender Gleichung und in den unter die Formeln gesetzten Gewichtsverhältnissen statt.



Daraus ergibt sich, daß je 1 ccm der Normalkalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, genau 0,06004 g Essigsäure sättigen wird.

1. *Acetum*. 10 ccm sollen zur Neutralisation = 10 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$10 \times 0,06004 = 0,6004.$$

Die in 10 ccm enthaltene Menge Essigsäure ist also = 0,6004 g, für 100 ccm ergibt sich die Zahl 6,004 g. Der Essig ist also, weil sein spez. Gewicht demjenigen des Wassers etwa gleichkommt, rund 6%ig.

2. *Acetum pyrolignosum crudum*. 10 ccm sollen zur Neutralisation mindestens 10 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen; der rohe Holzessig soll also mindestens 6% Essigsäure enthalten. Siehe *Acetum*.

3. *Acetum pyrolignosum rectificatum*. 10 ccm sollen zur Sättigung nicht weniger als 8,4 und nicht mehr als 9 ccm Normalkalilauge verbrauchen.

$$\begin{array}{l} 8,4 \times 0,06004 = 0,504336 \\ 9 \times 0,06004 = 0,54036. \end{array}$$

Der rektifizierte Holzessig soll also rund 5,0–5,4% Essigsäure enthalten.

4. *Acetum Scillae*. 10 ccm sollen 8,0–8,5 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$\begin{array}{l} 8,0 \times 0,06004 = 0,48032 \\ 8,5 \times 0,06004 = 0,51034. \end{array}$$

Es enthalten 100 ccm *Acetum Scillae* also 4,8032–5,1034 g Essigsäure.

5. *Acidum aceticum*. 5 ccm einer Mischung aus 1 Tl. Essigsäure und 9 Tl. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge neutralisieren.

$$8 \times 0,06004 \text{ g} = 0,48032 \text{ g.}$$

0,5 g der officinellen Essigsäure enthält also 0,48032 g wasserfreier Essigsäure (CH_3COOH), mithin enthalten 100 g davon 96,064 g, die officinelle Essigsäure ist also rund 96%ig.

6. *Acidum aceticum dilutum*. 5 ccm sollen zur Sättigung = 26 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$26 \times 0,06004 \text{ g} = 1,56104 \text{ g Essigsäure.}$$

Diese 1,56104 g Essigsäure sind unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes 1,041 für die verdünnte Essigsäure in 5,205 g der letzteren enthalten.

$$5,205 : 1,56104 = 100 : x \quad x = 29,99.$$

Daher enthalten 100 g Acidum aceticum dilutum = 29,99 g Essigsäure. Mit anderen Worten: Die verdünnte Essigsäure ist rund 30%ig.

Acidum trichloraceticum. Zum Neutralisieren von 1 g zuvor getrockneter Trichloressigsäure sollen nicht mehr als 6,1 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Die Neutralisation erfolgt nach der Gleichung



1 ccm Normalkalilauge sättigt demnach 0,16336 g Trichloressigsäure. Da $6,1 \times 0,16336 \text{ g} = 0,996496 \text{ g}$ sind, so soll etwa die theoretische Zahl zur Neutralisation verbraucht werden. Würde das Präparat Monochloressigsäure enthalten, so würde eine größere Menge Kalilauge verbraucht werden, da 1 g Monochloressigsäure = 10,58 ccm Normal-Kalilauge neutralisiert.

Ameisensäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Sättigung von Ameisensäure durch Kaliumhydroxyd erfolgt nach der nachstehenden Gleichung mit den angegebenen Gewichtsverhältnissen.



1 ccm der Normalkalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, sättigt also 0,04602 g Ameisensäure.

Acidum formicicum. 5 ccm der officinellen Ameisensäure sollen zur Sättigung 28–29 ccm der volum. Kalilauge erfordern. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$\begin{array}{l} 28 \times 0,04602 \text{ g} = 1,28856 \text{ g} \\ 29 \times 0,04602 \text{ g} = 1,33458 \text{ g} \end{array}$$

Unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes 1,060–1,063 sind diese Mengen aber in rund 5,3 g Acidum formicicum enthalten, mit anderen Worten: die Ameisensäure des Arzneibuches ist rund 25%ig.

Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Neutralisation der Salzsäure durch Kaliumhydroxyd geht nach der folgenden Formel und den beigesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich:



Es entspricht daher je ein ccm der Normalkalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, stets 0,03646 g gasförmiger Salzsäure (HCl).

Acidum hydrochloricum. 5 ccm sollen zur Sättigung 38,5 ccm Normal-Kalilauge erfordern. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$38,5 \times 0,03646 = 1,40371.$$

Diese 1,40371 g HCl sind in 5 ccm = 5,62 g Acidum hydrochloricum enthalten, daher ist die Salzsäure des Arzneibuches 24,98%ig oder rund 25%ig.

Bromwasserstoff enthaltende Flüssigkeiten.

Die Neutralisation des Bromwasserstoffs durch Kaliumhydroxyd geht nach der folgenden Formel und den beigesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich:



Es entspricht daher je ein ccm der Normal-Kalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, stets 0,08097 g Bromwasserstoff HBr.

Acidum hydrobromicum. 5 ccm sollen zur Sättigung = 18,7 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$18,7 \times 0,08097 = 1,514139.$$

Diese 1,514139 g HBr sind in 5 ccm, d. i. = 6,04 g Bromwasserstoffsäure enthalten, daher enthält die Bromwasserstoffsäure des Arzneibuches = 25,06% HBr.

Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Salpetersäure erfolgt nach nachstehender Gleichung und den darunter gesetzten Gewichtsverhältnissen:



1 ccm der volum. Kalilauge entspricht daher 0,06305 g wasserfreier Salpetersäure (HNO₃). Indikator: Phenolphthaleïn.

Acidum nitricum. 5 ccm Salpetersäure sollen zur Neutralisation 22,9 ccm Normal-Kalilauge erfordern.

$$22,9 \times 0,06305 = 1,443845.$$

Diese Menge von 1,443845 g HNO₃ ist in 5 ccm = 5,765 g Acidum nitricum enthalten, daher ist das letztere 25,06%ig.

Kampfersäure enthaltende Substanz.

Da die Kampfersäure (s. S. 462) eine zweibasische Säure ist, so erfolgt die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Kampfersäure nach folgender Gleichung in den darunter gesetzten Gewichtsverhältnissen:



1 ccm der volumetrischen Kalilauge, welcher 0,05616 g Kaliumhydroxyd enthält, sättigt daher 0,10008 g Kampfersäure.

Acidum camphoricum. 1 g Kampfersäure soll 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$10 \times 0,10008 = 1,0008 \text{ g.}$$

Daraus ergibt sich, daß die Kampfersäure des Arzneibuches 100,08%ig, d. h. völlig rein sein soll.

b) Alkalimetrische Analysen.

Probeflüssigkeit: *Normalsalzsäure*. 1 ccm = 0,03646 g HCl.
Indikator: Methylorange.

Bei den im nachstehenden zu besprechenden alkalimetrischen Bestimmungen bedient man sich mit Vorteil des Methylorange als Indikator. Man fügt zu der alkalischen Flüssigkeit 5–6 Tropfen einer 1%igen alkoholischen MethylorangeLösung und fügt in der Kälte Salzsäure unter Umschwenken hinzu, bis die gelbe Färbung eben in Nelkenrot übergeht. Das Methylorange hat den Vorteil, daß es von Kohlensäure nicht beeinflusst wird, man braucht sich also bei der Bestimmung von Alkalikarbonaten durch die entweichende Kohlensäure nicht stören zu lassen. Wichtig ist nur, daß in der Kälte titriert wird, in heißen Lösungen ist der Indikator unbrauchbar. Durch schwache Säuren wie Essigsäure, Oxalsäure u. dergl., auch durch Schwefelwasserstoff, wird Methylorange nicht gerötet.

1. *Aqua Calcariae*. 100 ccm Kalkwasser sollen nicht weniger als 4,0 und nicht mehr als 4,5 ccm Normal-Salzsäure zur Neutralisation verbrauchen. Indikator: Methylorange. Da die Reaktion zwischen Calciumhydroxyd und Salzsäure wie folgt verläuft,

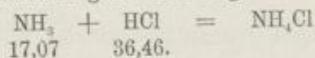


so entspricht 1 ccm der volum. Salzsäure = 0,03701 g Calciumhydroxyd. Es entsprechen daher die verbrauchten 4 ccm Salzsäure = 0,14804 g die verbrauchten 4,5 ccm = 0,166545 g Calciumhydroxyd, denn

$$\begin{array}{l} 4,0 \times 0,03701 = 0,14804 \\ 4,5 \times 0,03701 = 0,166545 \end{array}$$

100 ccm Kalkwasser sollen daher 0,14804–0,166545 g Calciumhydroxyd enthalten.

2. *Liquor Ammonii caustici*. 5 ccm desselben sollen zur Sättigung 28 bis 28,2 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen. Indikator: Methylorange. Die Reaktion zwischen Ammoniak und Salzsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



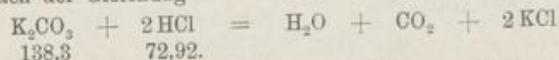
Daraus ergibt sich, daß 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,01707 g gasförmiges Ammoniak (NH₃) sättigen wird.

Den zu verbrauchenden 28 ccm entsprechen daher 0,47796 g, den zu verbrauchenden 28,2 ccm aber entsprechen 0,481374 g NH₃

$$\begin{array}{l} 28,0 \times 0,01707 = 0,47796 \text{ g} \\ 28,2 \times 0,01707 = 0,481374 \text{ g} \end{array}$$

gasförmiges Ammoniak. Da diese Menge in 5 ccm = 4,8 g des Präparates enthalten sein soll, so findet man den Gehalt der off. Ammoniakflüssigkeit an gasförmigem Ammoniak zu 9,958–10,02%, also zu rund 10%.

3. *Kalium carbonicum*. Die Umsetzung zwischen Kaliumkarbonat und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung



Daraus ergibt sich, daß 1 ccm der Normal-Salzsäure 0,06915 g reines Kaliumkarbonat sättigt. Indikator: Methylorange.

Das Arzneibuch schreibt vor, daß 1 g des reinen Kaliumkarbonats mindestens 13,7 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung verbrauchen solle.

$$13,7 \times 0,06915 = 0,947355.$$

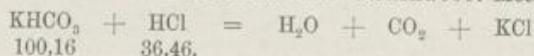
Daher enthält Kalium carbonicum mindestens 94,7355% (rund 95%) K_2CO_3 .

4. Kalium carbonicum crudum. 1 g desselben soll zur Sättigung mindestens 13 ccm der Normal-Salzsäure verbrauchen. Indikator: Methylorange.

$$13 \times 0,06915 = 0,89895 \text{ g.}$$

Daraus ergibt sich, daß die Pottasche mindestens 89,895% (rund 90%) K_2CO_3 enthalten soll.

5. Kalium bicarbonicum. Zur Neutralisation von 1 g Kaliumbikarbonat sollen 10 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein. Indikator: Methylorange.



Daraus ergibt sich, daß 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,10016 g Kaliumbikarbonat sättigt. 10 ccm Normal-Salzsäure sättigen 1,0016 g Kaliumbikarbonat. Das Kaliumbikarbonat soll also 100,16%ig, d. h. rund 100%ig sein.

6. Kali causticum fusum. Zum Neutralisieren von 10 ccm einer Lösung von 5,6 g Kaliumhydroxyd zu 100 ccm Wasser sollen mindestens 9 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein. Indikator: Methylorange.

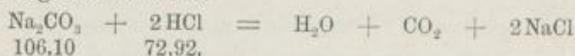
Nach der Gleichung



neutralisiert 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,05616 g Kaliumhydroxyd. 9 ccm neutralisieren ($9 \times 0,05616 = 0,50544$) also = 0,50544 g KOH. Da diese Menge in 0,56 g des Präparates enthalten sein soll, so ergibt sich für dieses ein Mindestgehalt von 90,26% KOH.

7. Natrium carbonicum. 1 g Natriumkarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7 ccm Normal-Salzsäure erfordern.

Da die Umsetzung zwischen wasserfreiem Natriumkarbonat und Salzsäure nach folgender Gleichung sich vollzieht:



so sättigt 1 ccm Normal-Salzsäure, welcher 0,03646 g HCl enthält, 0,05305 g Na_2CO_3 .

Den zur Sättigung von 1 g Natriumkarbonat zu verbrauchenden 7 ccm Normal-Salzsäure entsprechen daher

$$7 \times 0,05305 = 0,37135 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Da diese Menge in 1 g Natrium carbonicum enthalten ist, so enthält dasselbe 37,135% (rund 37%) wasserfreies Natriumkarbonat Na_2CO_3 .

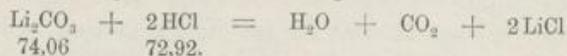
8. Natrium carbonicum siccum. 1 g desselben soll zur Sättigung nicht weniger als 14 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen.

$$14 \times 0,05305 = 0,7427.$$

D. h. Natrium carbonicum siccum soll nicht weniger als 74,27% wasserfreies Natriumkarbonat Na_2CO_3 enthalten.

9. Lithium carbonicum. 0,5 g des bei 100° C. getrockneten Salzes sollen nicht weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung erfordern.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



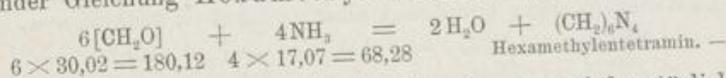
Daher sättigt 1 ccm Normal-Salzsäure, welcher 0,03646 g HCl enthält, 0,03703 g Li_2CO_3 .

$$13,4 \times 0,03703 = 0,496202 \text{ g } \text{Li}_2\text{CO}_3.$$

D. h. Lithiumkarbonat soll = 99,2404%, also rund 99% Li_2CO_3 enthalten. Würden weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, so wäre dies ein Zeichen, daß das Lithiumkarbonat durch Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat verunreinigt ist, denn um 0,03646 g Salzsäure zu sättigen, bedarf man nur 0,03703 g Li_2CO_3 , dagegen 0,05305 g Na_2CO_3 oder 0,06915 g K_2CO_3 .

Gehaltsbestimmung der Formaldehydlösung.

Formaldehydum solutum. Bringt man die wäßrige Lösung des Formaldehyds mit wäßrigem Ammoniak zusammen, so entsteht nach folgender Gleichung Hexamethylentetramin (s. S. 337):



Ist Ammoniak im Ueberschuß vorhanden, so wird natürlich nur die zur Bildung des Hexamethylentetramins erforderliche Menge Ammoniak verbraucht werden, der Rest bleibt als freies Ammoniak vorhanden. Kennt man die Menge des ursprünglich zugegebenen Ammoniaks, so wird sich die Menge des gebildeten Hexamethylentetramins und damit die Menge des ursprünglich vorhanden gewesenen Formaldehyds berechnen lassen, wenn man die Menge des nach vollzogener Reaktion noch vorhandenen freien Ammoniaks bestimmen kann. Das Arzneibuch läßt die Bestimmung wie folgt ausführen:

„Werden 5 ccm Formaldehydlösung in ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eingetragen, und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen, so müssen, nach Zusatz von 20 ccm Normal-Salzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden.“

Wir müssen uns zum Verständnis dieser Bestimmung genau und ziffernmäßig klar machen, was wir mit diesen Operationen ausführen:

Wir mischen 20 ccm Wasser mit 5 ccm Formaldehydlösung, deren Gehalt wir nicht kennen und fügen 10 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu. Da diese das spez. Gewicht 0,96 und einen Gehalt von 10% NH_3 hat, so führen wir damit 0,96 g Ammoniak (NH_3) in unsere Bestimmung ein. Wir lassen die Flüssigkeit im wohl verstopften Glasstöpselglase 1 Stunde lang stehen, damit die oben angegebene Reaktion vollständig zu Ende geführt werden kann. Dann fügen wir 20 ccm Normalsalzsäure zu. Diese 20 ccm Normalsalzsäure enthalten 0,7292 g Chlorwasserstoff HCl. Durch diese Zugabe wird alles noch vorhandene freie Ammoniak neutralisiert und die Lösung enthält nunmehr einen Ueberschuß von freier Salzsäure, welcher nach Zugabe von Rosolsäure durch Normalkalilauge bestimmt wird. Bei Anwendung von Rosolsäure als Indikator (nicht aber auch bei anderen Indikatoren) braucht man auf das in der Lösung befindliche Hexamethylentetramin keine Rücksicht zu nehmen. Die an Hexamethylentetramin gebundene Salzsäure läßt sich (Rosolsäure als Indikator) so titrieren, als ob sie im freien Zustande gegenwärtig wäre.

Berechnung. Es wurden angewendet 5 ccm (= 5,4 g) Formaldehyd und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (= 9,6 g Ammoniakflüssigkeit oder 0,96 g NH₃).

Der Ueberschuß von Ammoniak wurde durch 20 ccm Normal-Salzsäure weggenommen, und der nunmehr vorhandene Ueberschuß von Salzsäure nach den Angaben des Arzneibuches mit 4 ccm Normal-Kalilauge neutralisiert. Wir können daher der Einfachheit halber für diese 4 ccm Normal-Kalilauge direkt 4 ccm Normal-Salzsäure in Abzug bringen und annehmen, wir hätten zur Bindung des freien Ammoniaks 16 ccm Normal-Salzsäure verbraucht.

16 ccm Normal-Salzsäure sättigen nach der Gleichung.

$$\begin{array}{r} \text{HCl} : \text{NH}_3 \\ 36,46 \quad 17,07 \\ 16 \times 0,01707 \text{ g NH}_3, \text{ d. i. } 0,27312 \text{ g NH}_3. \end{array}$$

Angewendet wurden 0,96 g NH₃ (siehe oben). Es sind also zur Bindung des Formaldehydes verbraucht worden 0,960 minus 0,27312 g, d. i. 0,68688 g NH₃.

Wir berechnen nunmehr, welcher Menge Formaldehyd dieses verbrauchte Ammoniak entspricht:

$$\begin{array}{r} 4 \text{ NH}_3 : 6 [\text{CH}_2\text{O}] = 0,68688 \text{ g} : x \quad x : 1,812 \text{ g} \\ 68,28 \quad 180,12 \end{array}$$

und finden 1,812 g Formaldehyd. Da diese Menge in 5,4 g Formaldehydlösung enthalten ist, so berechnet sich nach der Gleichung

$$5,4 : 1,812 = 100 : x \quad x = 33,55$$

der Gehalt dieser Lösung an Formaldehyd, CH₂O, zu **33,55%**.

II. Jodometrische Analysen.

Jodlösungen werden von Natriumthiosulfat entfärbt unter Bildung von Natriumjodid und tetrathionsaurem Natrium



oder zusammengezogen geschrieben



Da das Natriumthiosulfat mit 5 Mol. Wasser kristallisiert, so ergibt sich als Molekulargewicht für die Verbindung Na₂S₂O₃ + 5 H₂O die Zahl 248,32; das Jod hat das Atomgewicht 126,85. — Würde man also 496,64 g kristall. Natriumthiosulfat mit 253,7 g Jod zusammenbringen, so würden sich Natriumjodid und tetrathionsaures Natrium bilden, die Flüssigkeit würde nunmehr weder Natriumthiosulfat noch freies Jod enthalten, aber die geringste weiter zugesetzte Menge Jod würde nicht mehr gebunden werden, sondern könnte, da wir in der Stärkelösung ein vorzügliches Reagens auf freies Jod besitzen, mit großer Schärfe erkannt werden.

Wir besitzen aber in dieser Reaktion nicht nur eine sehr bequeme Methode, um freies Jod als solches zu bestimmen, vielmehr können wir mit ihrer Hilfe auch alle diejenigen Körper maßanalytisch bestimmen, welche aus Jodmetallen, z. B. Kaliumjodid, bestimmte Mengen von Jod zu entbinden vermögen. Dahin gehören Chlorwasser, Chlorkalk, Eisenoxydsalze und Kupfersalze u. a. m.

Liquor Jodi volumetricus. Zehntel-Normal-Jodlösung. 12,685 g reines trockenes Jod (siehe S. 45) werden in 20 g reinem Kaliumjodid und etwa 100 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird schließlich mit Wasser bis zu 1 Liter aufgefüllt. Zur Bereitung dieser Probeflüssigkeit darf nicht das officinelle Jod benützt werden, da dieses stets mit geringen Mengen Chlorjod verunreinigt ist. Reines Jod erhält man dadurch, daß man das officinelle Jod mit etwa dem gleichen Gewicht chlorfreiem Kaliumjodid zusammenreibt und die Mischung einer vorsichtigen Sublimation unterwirft. Das durch diese Sublimation gereinigte Jod wird über Schwefelsäure getrocknet. Siehe S. 45.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus. Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung. 24,832 g reines kristallisiertes Natriumthiosulfat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Die Richtigkeit der Lösung ergibt sich daraus, daß 0,3 g des nach vorstehend angegebener Methode gereinigten Jods in Kaliumjodid gelöst zur Entfärbung 23,65 ccm derselben verbrauchen.

1 ccm der Natriumthiosulfatlösung enthält 0,024832 g Natriumthiosulfat, es sind also in 23,65 ccm enthalten = 0,5872768 g Natriumthiosulfat. Die dieser Menge entsprechende Menge Jod wird durch folgende Rechnung gefunden:

$$496,64 : 253,7 = 0,5872768 : x \\ x = 0,3000.$$

also genau 0,3 g Jod.

Sind beide Lösungen richtig bereitet, so muß 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung gerade hinreichen, um 1 ccm der Jodlösung zu entfärben.

Liquor Amyli cum Zinco jodato. Jodzinkstärkelösung. Zur Darstellung werden 4 g Weizenstärke, 20 g Zinkchlorid und 100 g Wasser unter Ersetzung des verdampften Wassers so lange gekocht, bis die Stärke fast vollkommen gelöst ist. Hierauf setzt man 2 g reines trockenes Zinkjodid hinzu, verdünnt mit Wasser bis zu 1 Liter und filtriert. — Diese Lösung dient an Stelle einer gewöhnlichen Stärkelösung als Indikator für die mit Jodlösung auszuführenden Analysen. Ihre Anwendung beruht darauf, daß Stärkelösung schon mit den geringsten Mengen Jod eine blaue Färbung gibt (Jodstärke), daß die entstandene Blaufärbung aber verschwindet, wenn das Jod durch Natriumthiosulfat gebunden wird. — Der Zusatz von Zinkchlorid ist vorgeschrieben, um die Stärkelösung vor Verderben zu schützen, das zugesetzte Zinkjodid hat wohl den Zweck, etwa eingetretene Zersetzung sofort anzuzeigen.

Die praktische Ausführung der im nachstehenden angeführten Bestimmungen geschieht folgendermaßen:

Liegt zur Untersuchung Jod in Substanz vor, z. B. Jodum oder Tinctura Jodi, so bringt man dieses durch Zusatz von reinem Kaliumjodid und Wasser in Lösung; hierauf fügt man etwas Jodzinkstärkelösung hinzu und läßt von der volum. Natriumthiosulfatlösung so viel hinzulaufen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwindet. — Ist nicht Jod selbst, sondern eine Substanz zu untersuchen, welche aus Jodmetallen Jod entbindet, so setzt man derselben einen Ueberschuß von reinem jodsäurefreiem Kaliumjodid zu, verdünnt mit Wasser, fügt Jodzinkstärkelösung oder auch nur Stärkelösung hinzu und verfährt wie eben angegeben. Hervorzuheben ist, daß diese Bestimmungen ebensogut in neutraler wie in saurer Flüssigkeit ausgeführt werden können; in alkalischer Flüssigkeit sind sie jedoch nicht ausführbar. Ferner muß die Titrierung in der Kälte stattfinden, da die blaue Färbung der Jodstärke beim Erhitzen verschwindet. (Nach dem Erkalten tritt sie allerdings wieder auf.)

Jodum. 0,2 g Jod und 1,0 g Kaliumjodid werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit etwas Stärkelösung versetzt. Zum Verschwinden der entstandenen Blaufärbung sollen mindestens 15,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entspricht = 0,012685 g Jod.

$$15,6 \times 0,012685 = 0,197886 \text{ g Jod.}$$

Da diese Mengen in 0,2 g des officinellen Jods enthalten sein sollen, so ergibt sich für dieses ein geforderter Gehalt von 98,943% an reinem Jod.

Tinctura Jodi. 2,0 ccm Jodtinktur sollen nach Zusatz von 25 ccm Wasser, 0,5 g Kaliumjodid und etwas Stärkelösung zur Bindung des Jods nicht weniger als 12,1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

$$12,1 \times 0,012685 = 0,1534885 \text{ g Jod.}$$

Da diese Menge in 1,79—1,796 g Tinct. Jodi enthalten sein soll, so ergibt sich für diese ein Gehalt von 8,55—8,57% an Jod.

Aqua chlorata. Werden 25 g Chlorwasser in eine wäßrige Lösung von 1,00 g Kaliumjodid eingegossen und etwas Stärkelösung zugemischt, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. bis zum Verschwinden der Blaufärbung) 28,2—35,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung beruht darauf, daß aus Kaliumjodid durch Chlor in nachstehenden Verhältnissen Jod in Freiheit gesetzt wird.



Die den verbrauchten 28,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entsprechende Jodmenge beträgt 0,357717 g, die den verbrauchten 35,3 ccm entsprechende Jodmenge beträgt 0,4477805 g.

$$28,2 \times 0,012685 = 0,357717$$

$$35,3 \times 0,012685 = 0,4477805.$$

Die diesen Jodmengen entsprechende Quantität Chlor ergibt sich durch folgende Rechnung:

$$\begin{array}{l} 126,85 : 35,45 = 0,357717 : x \\ x = 0,099969 \text{ g Chlor.} \end{array} \quad \begin{array}{l} 126,85 : 35,45 = 0,4477805 : x \\ x = 0,1251385 \text{ g Chlor.} \end{array}$$

Indessen hat man gar nicht nötig, diese etwas komplizierte Rechnung anzustellen. Da 126,85 g Jod = 35,45 g Chlor entsprechen, so muß die von 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung zu bindende Menge von 0,012685 g Jod = 0,003545 g Chlor entsprechen. Dieses Gewicht mit der Zahl 28,2 bzw. 35,3 (den verbrauchten Kubikzentimetern) multipliziert, ergibt gleichfalls 0,099969—0,1251385 g Chlor.

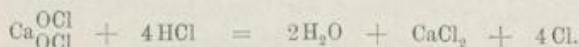
$$28,2 \times 0,003545 \text{ g} = 0,099969 \text{ g Chlor}$$

$$35,3 \times 0,003545 \text{ g} = 0,1251385 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Mengen in 25 g Chlorwasser enthalten sein sollen, so ergibt sich ein Gehalt von 3,99876—5,00554 g gasförmigem Chlor in 1000 g Chlorwasser.

Calcaria chlorata. Werden 0,5 g Chlorkalk mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert, so sollen nach Zusatz von etwas Stärkelösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. zum Verschwinden der Blaufärbung) mindestens 35,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Der Wert des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an unterchlorigsaurem Calcium. Nur dieses, nicht aber das gleichzeitig vorhandene Calciumchlorid gibt auf Zusatz von Salzsäure freies Chlor



In der Praxis berechnet man die gefundene Chlormenge nicht erst auf unterchlorigsaures Calcium, sondern gibt direkt die gefundene Menge „wirksamen Chlors“ in Prozenten an. Bei der Ausführung der Bestimmung hat man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches zu halten. Es darf nicht weniger Kaliumjodid und

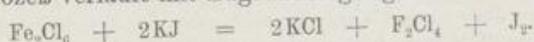
nicht mehr Salzsäure als vorgeschrieben angewendet werden. Ferner darf die Natriumthiosulfatlösung nicht zu rasch zugesetzt werden, damit sie von der vorhandenen Salzsäure nicht zersetzt wird ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2$), bevor sie mit dem Jod in Reaktion treten kann. Zur Berechnung kann man die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Natriumthiosulfatlösung aus den bei Aqua chlorata angegebenen Gründen direkt mit der 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechenden Chlormenge 0,003545 g multiplizieren.

$$35,2 \times 0,003545 \text{ g} = 0,124784 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 0,5 g Chlorkalk mindestens enthalten sein soll, so ergeben sich für diesen 24,9568% (oder rund 25%) an „wirksamem Chlor“ als Minimalgehalt.

Bestimmungen von Eisenpräparaten.

Eisenoxydsalze (Ferrisalze) machen aus Kaliumjodid gleichfalls Jod frei. Dieser Prozeß verläuft mit Zugrundelegung von Ferrichlorid wie folgt:



Da die Verbindung Fe_2Cl_6 das Vorhandensein von 2 Atomen Fe voraussetzt, so werden je 2 Atomen Jod auch 2 Atome metallisches Eisen, also 253,7 Tl. Jod demnach 112 Tl. Eisen entsprechen. — 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung bindet 0,012685 g Jod. Dieser Menge entsprechen nach der folgenden Berechnung 0,0056 g metallisches Eisen.

$$253,7 : 112 = 0,012685 : x \\ x = 0,0056.$$

Es entspricht daher jeder bei diesen Bestimmungen verbrauchte Kubikzentimeter der volum. Natriumthiosulfatlösung 0,0056 g metallischem Eisen.

Liegen zur Bestimmung Präparate vor, welche das Eisen schon im Zustande der Oxydreihe enthalten, so kann man dieselben direkt, event. nach Zufügung von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Kaliumjodid einwirken lassen. Ist das Eisen dagegen als Oxydul vorhanden, so muß es zunächst in die Oxydreihe übergeführt werden. Das Arzneibuch läßt dies durch Kaliumpermanganat ausführen, indem man von diesem so viel zufügt, bis die Flüssigkeit schwach rot tingiert erscheint, also ein sehr geringer Ueberschuß von Kaliumpermanganat vorhanden ist. Enthält das zu bestimmende Präparat leicht oxydierbare Bestandteile, z. B. Zucker, so wird von diesen der Ueberschuß des Permanganates reduziert. Ist dies nicht der Fall, so fügt man etwas Alkohol hinzu. Dieser reduziert wohl das Permanganat zu Manganoxydul, wirkt aber auf das gebildete Eisenoxyd nicht ein. Metallisches Eisen wird natürlich erst zu Oxydulsalzen gelöst, worauf diese, wie beschrieben, in Oxydsalze übergeführt werden. — Bei der Ueberführung der Oxydulsalze in Oxydsalze ist so zu verfahren, daß man zu den Oxydulsalzlösungen so lange Kaliumpermanganatlösung zufießen läßt, bis eine dauernde (oder bei zuckerhaltigen Substanzen) eine kurze Zeit beständige schwache, aber deutliche Rötung zu beobachten ist. Nachdem dieselbe entweder freiwillig oder nach Zu-

satz von Weingeist verschwunden ist, fügt man das Kaliumjodid zu u. s. w. Unter keinen Umständen darf das Kaliumjodid zu der noch rotgefärbten Flüssigkeit zugefügt werden, da sonst zu hohe Resultate erzielt werden würden, indem die durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jodmenge mitgemessen wird.

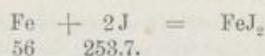
Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 200) bis zur schwachen bleibenden Rötung versetzt, hierauf fügt man einige Tropfen Weingeist und nach erfolgter Entfärbung 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt die Mischung 1 Stunde lang im geschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17,5 \times 0,0056 = 0,098 \text{ g Fe.}$$

Da diese Menge in 0,1 g Eisenpulver enthalten sein soll, so ergibt sich ein geforderter Mindestgehalt von 98% metallischem Eisen (Fe).

Ferrum reductum. Man wägt in ein 100 ccm-Kölbchen genau 0,3 g fein zerriebenes reduziertes Eisen ein, übergießt mit 10 ccm Kaliumjodidlösung (1 : 10) und fügt 1,5 g (genau gewogen) reines, trockenes und zerriebenes Jod hinzu. Sobald Eisen und Jod vollkommen gelöst sind, hat man Ferrojodid FeJ_2 und einen Ueberschuß von Jod in Lösung. Man füllt mit Wasser bis zu 100 ccm auf, mischt und läßt gut absetzen. Dann entnimmt man vorsichtig 50 ccm der Flüssigkeit und titriert das überschüssige Jod unter Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück. Es sollen nicht mehr als 10,3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Die Einwirkung des Jods auf das metallische Eisen erfolgt nach der Gleichung



Man hatte zu 0,3 g reduziertem Eisen = 1,5 g Jod hinzugegeben, damit war Jod im Ueberschuß vorhanden. Zur Bindung des Ueberschusses sollen für die Gesamtmenge der Flüssigkeit nicht mehr als 20,6 ccm (= $2 \times 10,3$ ccm) $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Diese entsprechen $20,6 \times 0,012685 \text{ g} = 0,261311 \text{ g}$ Jod. Mithin sind von dem Eisen gebunden worden $(1,50 \text{ g} - 0,261311 \text{ g}) = 1,238689 \text{ g}$ Jod.

Nach dem Ansatz $253,7 : 56 = 1,238689 : x$ $x = 0,27342 \text{ g}$ metall. Eisen findet man, daß in 0,3 g reduziertem Eisen = 0,27342 g oder mindestens 91,14% metallisches Eisen enthalten sein sollen.

Zu beachten ist, daß nach dieser Methode nur das in dem reduzierten Eisen enthaltene metallische Eisen, nicht aber der Gesamteisengehalt bestimmt wird.

Ferrum sulfuricum siccum. Die Lösung von 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure werde mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 200) bis zur bleibenden, schwachen Rötung versetzt. Nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz einiger Tropfen Weingeist herbeigeführt werden kann, werden 2 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen gelassen. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 10,8 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung das Vorhandensein von 0,0056 g metall. Eisen anzeigt, so entsprechen die verbrauchten 10,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung

$$10,8 \times 0,0056 \text{ g} = 0,06048 \text{ g metallisches Eisen (Fe).}$$

Da diese Menge in 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat enthalten sein soll, so berechnet sich nach der Gleichung:

$$0,2 : 0,06048 = 100 : x \quad x = 30,24$$

für dieses ein Gehalt von 30,24% an metallischem Eisen.

Zieht man es vor festzustellen, wie viel wasserfreies Ferrosulfat FeSO_4 das Präparat enthält, so würde man folgende Rechnung anzustellen haben:

$$\begin{array}{r} \text{Fe} : \text{FeSO}_4 = 56 : 152,06 \\ \phantom{\text{Fe}} : \phantom{\text{FeSO}_4} = 30,24 : x \qquad x = 82,1 \end{array}$$

Daraus ergibt sich, daß das Präparat aus 82,1% wasserfreiem Ferrosulfat und 17,9% Wasser besteht.

Ferrum carbonicum saccharatum. 1,0 g des Präparates werde ohne Anwendung von Wärme in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, hierauf mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 200) bis zur schwachen aber bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Die so vorbereitete Flüssigkeit wird in einem mit Glasstopfen verschließbaren Fläschchen 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit fügt man etwas von der volum. Stärkelösung hinzu und läßt nun Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung hinzulaufen. Es sollen hierzu 17–17,8 ccm verbraucht werden.

$$17 \times 0,0056 = 0,0952 \text{ g metall. Eisen.}$$

$$17,8 \times 0,0056 = 0,09968 \text{ g } \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Da diese Mengen in 1 g des Ferrum carbonicum saccharatum enthalten sind, so soll der Gehalt desselben an metallischem Eisen 9,52–9,968% betragen.

Ammonium chloratum ferratum. 1 g Eisensalmiak wird in 10 ccm Wasser unter Zusatz von 2 ccm Salzsäure gelöst. Man versetzt die Lösung mit 2 g Kaliumjodid und läßt sie bei gewöhnlicher Temperatur im Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 4,4–4,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$4,4 \times 0,0056 \text{ g} = 0,02464 \text{ g} \quad \text{ferner} \quad 4,6 \times 0,0056 \text{ g} = 0,02576 \text{ g Fe.}$$

Da diese Mengen in 1 g Eisensalmiak enthalten sein sollen, so berechnet sich für diesen ein Gehalt von 2,464–2,576% metall. Eisen (Fe).

Ferrum oxydatum saccharatum (solubile). 1,0 g des Präparates werde mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen. Nachdem Auflösung erfolgt und die rotbraune Farbe der Lösung in Gelb übergegangen ist, verdünnt man mit 20 ccm Wasser, gibt Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehenden Rötung und nach erfolgter Entfärbung 2,0 g Kaliumjodid hinzu und läßt im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wird das ausgeschiedene Jod gemessen. Es sollen zur Bindung desselben 5–5,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$\begin{array}{l} 5 \times 0,0056 = 0,028 \text{ g} \\ 5,3 \times 0,0056 = 0,02968 \text{ g} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5 \\ 5,3 \end{array}} \right\} \text{ metall. Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1,0 g Ferrum oxydatum saccharatum solubile enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen 2,8–2,968%.

Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Ferricitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 cm Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten setzt man 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17–18 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17 \times 0,0056 = 0,0952 \text{ g Fe}$$

$$18 \times 0,0056 = 0,1008 \text{ g Fe.}$$

Da diese Mengen in 0,5 g des Präparates enthalten sein sollen, so ergibt sich für dasselbe ein Gehalt von 19,04–20,16% metallischem Eisen (Fe).

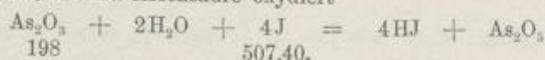
Extractum Ferri pomati. 1 g apfelsaures Eisenextrakt wird im Porzellantiegel eingäschert und das Eisen der Asche durch wiederholtes Eindunsten der letzteren mit wenig Salpetersäure und darauffolgendes Glühen vollständig in Ferrioxyd übergeführt. Man löse die Asche in 5 ccm (rauchender) heißer Salzsäure, verdünnt mit 20 ccm Wasser, fügt 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt 1 Stunde im Glasstopfen-

gefäße stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen mindestens 9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$9 \times 0,0056 \text{ g} = 0,0504 \text{ g metallisches Fe.}$$

Da diese Menge aus 1 g des Extraktes erhalten werden soll, so berechnet sich für dieses ein Mindestgehalt von 5,04% metallischem Eisen (Fe).

Arsenigsäureanhydrid. Arsenigsäureanhydrid wird unter bestimmten Bedingungen durch Chlor, Brom, Jod zu Arsensäure oxydiert



So lange also in einer Flüssigkeit Arsenigsäure vorhanden ist, wird zugesetztes Jod entfärbt werden und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärkelösung eine Blaufärbung nicht entstehen.

Dieselbe tritt erst ein, wenn alle Arsenigsäure in Arsensäure übergeführt ist. Aus der obigen Gleichung ergibt sich, daß 507,4 Tl. Jod genau 198 Tl. Arsenigsäureanhydrid zu oxydieren vermögen. Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,012685 g Jod enthält, so wird 1 ccm dieser Jodlösung

$$507,4 : 198 = 0,012685 : x \qquad x = 0,00495 \text{ g} = 0,00495 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

oxydieren. Diese Reaktion verläuft jedoch in saurer wie in neutraler Flüssigkeit nur wenig befriedigend, sehr rasch und exakt dagegen in alkalischer Lösung. — Nun sind aber ätzende und kohlen-saure Alkalien als Zusatz von vornherein ausgeschlossen, weil diese freies Jod binden, die Resultate also bei ihrer Anwendung zu hoch ausfallen würden. Dieser Uebelstand fällt jedoch weg, wenn man saure kohlen-saure Alkalien anwendet. Das Arzneibuch schreibt daher folgende Verfahren vor:

Acidum arsenicosum. 0,5 g Arsenigsäureanhydrid werden mit 3 g Natriumbikarbonat in 20 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung sollen 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entfärben.

$$10 \times 0,00495 = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

Da diese Menge in 0,05 g (der $\frac{1}{10}$ Tl. von 0,5 g) Arsenigsäure enthalten sein soll, so ergibt sich für die letztere ein Mindestgehalt von 99% As_2O_3 .

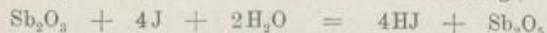
Liquor Kalii arsenicosi. 5,0 ccm Liquor Kalii arsenicosi werden mit einer kalt bereiteten Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser und wenigen Tropfen Stärkelösung gemischt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit 10 ccm der volum. Jodlösung hinzu, so soll dieselbe entfärbt werden, durch weiteren Zusatz von 0,10 ccm der Jodlösung aber soll dauernde Blaufärbung erzielt werden.

$$10 \times 0,00495 = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

Da diese Menge in 5 ccm des Liquor Kalii arsenicosi enthalten sein soll, so ergibt sich der für diesen geforderte Gehalt an As_2O_3 zu 0,99% (also annähernd 1%).

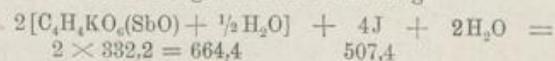
Antimonbestimmung. Tartarus stibiatus.

Das Antimonoxyd Sb_2O_3 verhält sich dem Jod gegenüber in alkalischer Lösung genau wie die arsenige Säure, d. h. es wird nach der Gleichung



zu Antimonpentoxyd oxydiert. Diese Bestimmung muß unbedingt in einer Flüssigkeit erfolgen, welche einen Ueberschuß von Alkalibikarbonat enthält.

Man löst 0,2 g Brechweinstein und 0,2 Weinsäure (dieser Zusatz erfolgt, um das Ausfallen von basischem Antimonsalz zu verhindern) in 100 ccm Wasser, fügt 2 g Natriumbikarbonat und etwas Stärkelösung hinzu und titriert bis zur Blaufärbung. Es sollen hiezu 12 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung erforderlich sein. Die Einwirkung des Jods auf den Brechweinstein erfolgt nach der Gleichung



$$2 \times 332,2 = 664,4 \qquad \qquad \qquad 507,4$$

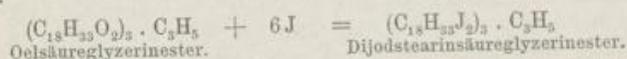


Hiernach berechnet sich, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welcher 0,012685 g Jod enthält = 0,01661 g Brechweinstein oxydieren wird. Den zu verbrauchenden 12 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung entsprechen demnach ($12 \times 0,01661$) = 0,19932 g Brechweinstein, d. h. es wird für den Brechweinstein eine Reinheit von 99,66% gefordert.

X Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit der Fette und Oele.

Wie S. 382 ausgeführt worden ist, bestehen die Fette und Oele aus den Estern von verschiedenen (Fett-)Säuren mit Glycerin. Unter den Säuren sind nicht nur die gesättigten Fettsäuren der Methanreihe, sondern auch ungesättigte Säuren, z. B. Oelsäure, Leinölsäure u. s. w. vertreten (s. S. 354).

Diese ungesättigten Säuren sowohl wie auch ihre Glycerinester addieren unter günstigen Bedingungen Jod, indem sie in die Jodderivate gesättigter Säuren übergehen. Um ein Beispiel zu wählen, so nimmt das Oelsäure-Glycerinester Jod auf unter Uebergang in Dijod-Stearinsäure-Glycerinester.



Es ist klar, daß ein Fett oder Oel umsomehr Jod addieren wird, je reicher es an Oelsäureglycerinester ist. Ferner werden diejenigen Fettsäuren verhältnismäßig viel Jod aufnehmen, welche, wie die Leinölsäure, mehrere doppelte Bindungen im Molekül enthalten.

Nicht jede Jodlösung eignet sich für diese Versuche, es ist vielmehr nach den Versuchen von *Hübls* eine alkoholische, Mercurichlorid enthaltende Jodlösung anzuwenden. Man hat nach dem Arzneibuche folgende Lösungen anzuwenden:

A. Weingeistige Jodlösung. 25 g Jod werden in 500 ccm Weingeist gelöst. Nach den ausgeführten Versuchen waren in 25 ccm dieser Lösung = 1,2233302 g Jod enthalten.

B. Weingeistige Quecksilberchloridlösung. 30 g Mercurichlorid werden in 500 ccm Weingeist gelöst.

C. $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Die auf S. 540 angegebene Lösung. 1 ccm enthält 0,024832 g Natriumthiosulfat und entfärbt 0,012685 g Jod.

Da die Jodaufnahmefähigkeit der einzelnen Fette und Oele verschieden ist, aber stets ein Ueberschuß von Jod einwirken muß, so wendet man gewöhnlich eine stets gleiche Menge Jodlösung, dagegen verschiedene Mengen des zu untersuchenden Oeles etc. an. Von festen Fetten, welche stets eine niedrige Jodzahl haben, wendet man 0,5—1,0 g an, von nicht trocknenden Oelen, welche eine mittlere Jodzahl haben, 0,3—0,5 g, von trocknenden Oelen, deren Jodzahlen die höchsten sind, 0,1—0,15 g. Die Mengen sind bis auf die vierte Dezimale genau abzuwägen. Bei festen Fetten ist die Absorption zwar innerhalb 4 Stunden beendet, bei Oelen aber läßt man die Einwirkung mindestens 12 Stunden andauern.

Die praktische Ausführung des Versuches soll in einem und zwar mit Schweineschmalz ausgeführten Beispiel beschrieben werden:

In ein dünnwandiges Jodabsorptionsgefäß nach B. Fischer wurden 1,2279 g geschmolzenes Schweineschmalz genau abgewogen. Man löste das Schmalz in 15 ccm Chloroform, gab 25 ccm weingeistige Jodlösung, ferner 25 ccm weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu, setzte den Glasstopfen auf und stellte die Mischung während 4 Stunden an einen dunklen Ort¹⁾.

Nach dieser Zeit wurden hinzugefügt 3 g Kaliumjodid (die vom Arzneibuch vorgeschriebenen 1,5 g sind unzureichend, um das beim Zusatz des Wassers ausfallende Merkurijodid HgJ_2 in Lösung zu bringen), ferner 100 ccm Wasser. Man spülte Stopfen und Hals mit Wasser sorgfältig ab und ließ $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zulaufen, bis die Flüssigkeit nur noch weingelb gefärbt war. Dann gab man etwas Stärkelösung hinzu und titrierte mit der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung bis zur eben eintretenden Farblosigkeit. Hierzu wurden gebraucht 33,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung. Schweineschmalz angewendet	1,2279 g.
Zugegeben 25 ccm Jodlösung, enthaltend	1,2233302 g Jod
Zurücktitriert 33,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, enthaltend	0,4262160
Mithin absorbiert	0,7971142

Da diese Menge (von 0,7971142 g) Jod von 1,2279 g Schweineschmalz absorbiert worden ist, so findet man das Absorptionsvermögen von 100 g Schweineschmalz nach folgendem Ansatz:

$$1,2279 : 0,7971142 = 100 : x \quad x = 64,92.$$

D. h. 100 Th. Schweineschmalz absorbieren 64,92 Th. Jod oder die Jodzahl des Schweineschmalzes ist zu 64,92 gefunden worden.

Unter Jodzahl oder Jodabsorptionsvermögen der Fette und Oele ist die Zahl zu verstehen, welche angibt, wie viel Prozente Jod von einem Fette oder Oele (d. h. wie viel Teile Jod von 100 Teilen eines Fettes oder Oeles) absorbiert werden.

III. Fällungsanalysen.

Unter diesem Namen werden diejenigen Analysen zusammengefaßt, bei welchen durch die Reaktion zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Probeflüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Die Beendigung der Reaktionen erkennt man bei diesen Bestimmungen entweder daran, daß das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, und dies sind die unbequemerer Fälle — oder man benützt Indikatoren, welche durch auffallende Erscheinungen, z. B. durch einen Farbenwechsel, den „Endpunkt der Reaktion“ anzeigen.

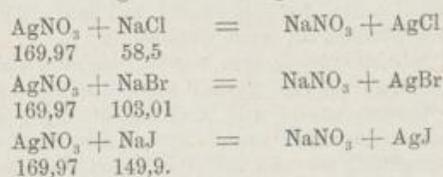
¹⁾ Gleichzeitig wurde ein sog. blinder Versuch angesetzt, d. h. 15 ccm Chloroform, 25 ccm weingeistige Jodlösung und 25 ccm weingeistige Quecksilberchloridlösung (ohne Fett) wurden unter den gleichen Bedingungen angesetzt. Nach 4 Stunden wurde unter Zugabe von 3 g Kaliumjodid und 100 ccm Wasser mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Ergebnis war, daß in 25 ccm der Jodlösung = 1,2233302 g Jod enthalten waren.

Fig. 56.

Jodabsorptionsgefäß
nach B. Fischer.

Bestimmungen durch Silbernitrat und Kochsalzlösung mit Kaliumchromat als Indikator.

In einer Silbernitratlösung werden durch lösliche Chloride, Bromide oder Jodide unlösliche Halogenverbindungen des Silbers erzeugt.



Würde man also eine Lösung von 169,97 g reinem Silbernitrat mit 58,5 g Natriumchlorid oder 103,01 g Natriumbromid oder 149,9 g Natriumjodid (in Wasser gelöst) versetzen, so würden diese Lösungen aufeinander so einwirken, daß weder Silbernitrat noch die Halogenalkalien mehr vorhanden wären, sondern die unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers und die Nitrate der Alkalien. Es würde daher das Filtrat eines solchen Reaktionsgemisches weder mit Silbernitrat noch mit Natriumchloridlösung einen Niederschlag erzeugen. In der Praxis aber wäre es recht schwierig, auf solchem Wege bei einer unbekanntem Substanz mit Genauigkeit zu entscheiden, wann der Punkt der vollkommenen Umsetzung zwischen der Silberlösung und den Halogenderivaten erreicht ist, wenn wir nicht in dem neutralen Kaliumchromat (K_2CrO_4) einen für diesen Zweck vorzüglich geeigneten Indikator besäßen. Die Anwendung desselben beruht darauf, daß in neutralen Flüssigkeiten, welche neben Kaliumchromat lösliche Salze der Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) oder der Cyanwasserstoffsäure (HCN) enthalten, durch zugefügtes Silbernitrat nicht eher das durch seine rote Farbe leicht erkennbare Silberchromat Ag_2CrO_4 entsteht, bevor nicht die Halogenwasserstoffsäuren vollständig als unlösliche Silberverbindungen ausgefällt sind. Die dauernde Bildung von rotem Silberchromat zeigt also an, daß eine Flüssigkeit die angeführten Säuren (HCl, HBr, HI, HCN) nicht mehr in Lösung enthält. Wesentlich für das Gelingen der Bestimmungen ist, daß die Flüssigkeiten neutral sind, denn das Silberchromat wird durch Basen und noch mehr durch Säuren zersetzt bzw. gelöst.

Die Probelösungen, welche das Arzneibuch zur Ausführung der nachfolgenden Analysen vorschreibt, sind sog. $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, d. h. sie enthalten im Liter nicht die Äquivalentgewichte des Natriumchlorids (58,5 g) und des Silbernitrates, sondern nur den zehnten Teil derselben, nämlich 5,85 g Natriumchlorid bzw. 16,997 g Silbernitrat.

Liquor Argenti nitrici volumetricus. Zehntelnormalsilbernitratlösung. 16,997 g geschmolzenes reines Silbernitrat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Da das Silbernitrat des Handels fast durchweg ein reines ist, so kann diese Lösung, richtige Wägung und Messung vorausgesetzt, ohne weitere Prüfung

ihres Gehaltes verwendet werden bez. zur Einstellung der Natriumchloridlösung benützt werden.

Um der volum. Silbernitratlösung ihren Gehalt zu bewahren, ist es nötig, dieselbe vor Staub und Licht möglichst geschützt aufzubewahren.

Liquor Natrii chlorati volumetricus. Zehntelnormalnatriumchloridlösung. 5,85 g reines, trockenes Natriumchlorid (Ueber die Gewinnung desselben s. S. 157) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. Der Gehalt dieser Maßflüssigkeit ist der richtige, wenn 10 ccm derselben unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung gerade 10 ccm der volum. Silbernitratlösung zur Hervorrufung einer schwachroten Färbung bedürfen.

Kaliumchromatlösung. 1 Tl. Kalium chromicum flavum wird in 9 Tl. Wasser gelöst. Von dieser Lösung setzt man stets die gleiche Tropfenzahl (2 bis 3 Tropfen) hinzu.

Die Ausführung der nachstehenden Bestimmungen mit diesen Lösungen geschieht in der Weise, daß man die von dem Arzneibuche vorgeschriebene Substanzmenge in Wasser auflöst und nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung so lange von der volum. Silbernitratlösung zufließen läßt, bis schwache, aber dauernde Rotfärbung eintritt. Die Operation wird am besten unter Umrühren mit einem Glasstabe in einem Becherglase vorgenommen, welches auf einer weißen Unterlage (weißes Papier) steht. Jeder einfallende Tropfen Silbernitrat erzeugt eine kleine weiße Wolke, die von einer roten, beim Umrühren verschwindenden Zone umgeben ist. Gegen das Ende der Operation verschwindet dieselbe etwas langsamer, bis die Flüssigkeit endlich dauernd schwach rot gefärbt bleibt.

1. Ammonium bromatum. Man bereite eine Lösung, welche in 100 ccm = 3 g des scharf getrockneten Salzes enthält. 10 ccm dieser Lösung sollen nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 30,9 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen. — Die Reaktion zwischen Silbernitrat und Ammoniumbromid erfolgt nach der Gleichung



169,97 98,04.

Da 1 ccm der volum. Silbernitratlösung 0,016997 g Silbernitrat enthält, so wird je 1 ccm derselben die Menge von 0,009804 g Ammoniumbromid entsprechen. Die verbrauchten 30,9 ccm werden demnach

$$30,9 \times 0,009804 \text{ g} = 0,3029436 \text{ g NH}_4\text{Br}$$

ergeben. Auf Procente berechnet würde dies, da nur der zehnte Teil der abgewogenen 3 g — also 0,3 g — zur Bestimmung gelangte, einem Gehalt von 100,98% Ammoniumbromid entsprechen.

$$0,3 : 0,3029436 = 100 : x$$

$$x = 100,98.$$

Eine solche Zahl aber wäre nicht erhältlich, wenn reines Ammoniumbromid vorliegt. Die Differenz erklärt sich dadurch, daß das Arzneibuch einen geringen Gehalt an Ammoniumchlorid zuläßt. Die eben besprochene Bestimmung richtet sich nämlich gegen einen zu hohen Gehalt an Chlorverbindungen. Wären diese in größerer Menge vorhanden, so würde, da 169,97 Tl. Silbernitrat sich schon mit 53,53 Tl. Ammoniumchlorid umsetzen, eine erheblich größere Anzahl von Kubikzentimetern der Silberlösung verbraucht werden.

2. Kalium bromatum. 3,0 g des getrockneten Salzes werden in Wasser gelöst und bis zu 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 25,4 ccm der volum. Silbernitrat-

lösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen. Da die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumbromid wie folgt verläuft:



so entspricht jedem Kubikzentimeter der volum. Silbernitratlösung eine Menge von 0,011911 g Kaliumbromid

$$25,4 \times 0,011911 \text{ g} = 0,3025394.$$

Da diese Menge in 0,3 g Kaliumbromid gefunden wurde, so würde sich nach dem Ansatz

$$\begin{array}{l} 0,3 : 0,3025394 = 100 : x \\ x = 100,84 \end{array}$$

für dieses ein Gehalt von 100,84% ergeben.

Diese Zahl wäre, falls reines Kaliumbromid vorläge, unmöglich zu erhalten, denn 100 Tl. Kaliumbromid können sich durch die Analyse nicht auf 100,84 Tl. vermehren. Es gilt daher auch hier das bei Ammoniumbromid Erwähnte, nämlich daß das Arzneibuch eine geringe Menge Kaliumchlorid als Verunreinigung des Präparates zuläßt. Bei Anwesenheit erheblicher Mengen Kaliumchlorid würde, da von diesem schon 74,6 Tl. zur Bindung von 169,97 Tl. Silbernitrat genügen, eine beträchtlich größere Anzahl von Kubikzentimetern der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht werden.

3. Natrium bromatum. 3,0 g scharf getrocknetes Natriumbromid werden in Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung, mit 2–3 Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, sollen nicht mehr als 29,3 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen.

Die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumbromid erfolgt nach der Gleichung:



Es werden demnach 1 ccm der volum. Silbernitratlösung — in welchem 0,016997 g AgNO_3 enthalten sind = 0,010301 g Natriumbromid entsprechen.

$$29,3 \times 0,010301 = 0,3018193 \text{ g NaBr.}$$

Da diese Menge in 0,3 g des officinellen Präparates enthalten sein soll, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 100,60% an reinem Natriumbromid. Läge eine erheblichere Verunreinigung durch Chlor vor, so würde eine beträchtlich größere Anzahl von Kubikzentimetern der volum. Silbernitratlösung verbraucht werden.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumchloridlösung versetzt, so sollen nach Zusatz von 3–4 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 0,5–1,00 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbraucht werden. — Das Arzneibuch läßt mit den 20 ccm Natriumchloridlösung einen kleinen Ueberschuß von Natriumchlorid zufügen und mißt denselben mit der Silbernitratlösung zurück. Es muß daher bei der Berechnung die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitratlösung von der Natriumchloridlösung abgezogen werden.

Dies ergäbe dann 19–19,5 ccm Natriumchloridlösung.



Da 1 ccm Natriumchloridlösung 0,00585 g NaCl enthält, so entsprechen jedem verbrauchten Kubikzentimeter derselben 0,016997 g Silbernitrat.

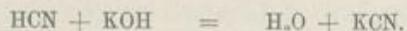
$$\begin{array}{l} 19 \times 0,016997 = 0,322943 \text{ g } \text{AgNO}_3 \\ 19,5 \times 0,016997 = 0,3314415 \text{ g } \end{array}$$

Da diese Mengen in 1,0 g des Präparates enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an Silbernitrat (AgNO_3) 32,29–33,14%.

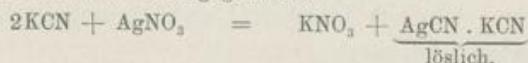
Aqua Amygdalarum amararum. 25 ccm Bittermandelwasser werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 1 ccm Kalilauge versetzt. Man läßt nun unter

dauerndem Bewegen der Flüssigkeit so lange $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende weißliche Trübung eingetreten ist. Hierzu sollen mindestens 4,5 ccm und höchstens 4,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung erforderlich sein.

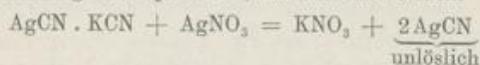
Diese Bestimmung beruht auf folgenden Tatsachen: Durch den Zusatz der Kalilauge zu dem Bittermandelwasser wird die Cyanwasserstoffsäure desselben zu Cyankalium gebunden.



Das Cyankalium ist zunächst in einem gewissen Ueberschuß vorhanden. Läßt man nun tropfenweise $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, so bildet sich allerdings weißes unlösliches Silbercyanid AgCN , aber dasselbe wird, so lange ein Ueberschuß von Cyankalium vorhanden ist, unter Bildung des löslichen Doppelsalzes Silbercyanid-cyankalium $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ in Lösung gehalten.

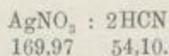


Sobald alle vorhandene Cyanwasserstoffsäure zur Bildung dieses löslichen Doppelsalzes verbraucht ist, erzeugt eine weitere zufließende Menge von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Cyansilber, der nun nicht mehr

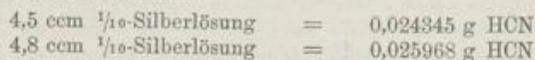


in Lösung gebracht werden kann, weil kein ungebundenes Cyankalium mehr da ist. Dieser Punkt, wo also eine bleibende Trübung auftritt, wird als Endreaktion angenommen. — Ein Ueberschuß von Kalilauge schadet übrigens nichts.

Für die Berechnung ist wesentlich die Tatsache, daß 1 Mol. $\text{AgNO}_3 = 2$ Mol. HCN entspricht



Daher zeigt 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung = 0,00541 g Cyanwasserstoff HCN an. Es entsprechen demnach:



Da diese Mengen in 25 ccm Bittermandelwasser enthalten sein sollen, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 0,09738—0,103872 g in 100 ccm oder unter Berücksichtigung des spez. Gewichts von 0,970—0,980 ein Gehalt von rund 0,1 % HCN.

Bestimmungen durch Silbernitrat bzw. Rhodansalzlösungen in salpetersaurer Flüssigkeit nach Volhard.

Die Halogenbestimmung durch Titrieren mit Silbernitrat ist bei Benützung von Kaliumchromat als Indikator nur in neutraler Flüssigkeit möglich. Aus diesem Grunde ist die Anwendung dieser Methode einigermaßen beschränkt.

Die Volhardsche Methode zur Bestimmung der Halogene wird in salpetersaurer Lösung ausgeführt. Sie beruht darauf, daß in salpetersaurer Lösung das Silbernitrat durch Rhodanammonium (Ammoniumsulfocyanid) als weißes Silberrhodanid ausgefällt wird. Fügt man also zu einer freien Salpetersäure enthaltenden Silbernitratlösung etwas Eisensulfat (als Indikator), so tritt auf Zusatz von Ammoniumrhodanid nicht eher die für das Ferrirhodanid charakteristische Rotfärbung ein, als bis alles Silber in der Form von Silberrhodanid ausgefällt ist und nunmehr eine kleine

Menge Ammoniumrhodanid unzersetzt in der Flüssigkeit vorhanden ist. Eigentlich bestimmt man also bei der Volhardschen Methode immer das überschüssig vorhandene Silber.

Hat man also z. B. ein Chlorid zu bestimmen, so fügt man zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eine gemessene, überschüssige Menge Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt zu. Es scheidet sich nunmehr Silberchlorid unlöslich ab und man bestimmt das noch vorhandene Silbernitrat, indem man Ferrisulfat zufügt und Ammoniumrhodanidlösung (von bekanntem Gehalt) bis zur Rotfärbung zuzufügen läßt.

Die Reaktion zwischen Silbernitrat und Ammoniumrhodanid verläuft nach der folgenden Gleichung



Man benützt daher zur Ausführung der Methode folgende Lösungen:

1. $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung. Dieselbe Lösung wie bei der Titrierung mit Kaliumchromat als Indikator, 16,997 g Silbernitrat in 1 Liter enthaltend.
2. $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung. In 1 Liter = 7,618 g Ammoniumrhodanid $\text{CNS} \cdot \text{NH}_4$ enthaltend.
3. Ferriammoniumsulfatlösung. 1 Tl. des Salzes $\text{Fe} \cdot \text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ wird in einer Mischung von 8 Tl. Wasser und 1 Tl. verdünnter Schwefelsäure gelöst.

Das Arzneibuch läßt mit Hilfe der Volhardschen Methode nicht Halogene bestimmen, sondern benützt die Methode zur maßanalytischen Bestimmung einiger Schwefelpräparate, nämlich der Senfölpräparate.

Oleum Sinapis. Man stellt zunächst eine Lösung von 1 Tl. Senföl in 49 Tl. Spiritus (also Spiritus Sinapis) dar. 5 ccm dieser Lösung bringt man in einen 100 ccm-Meßkolben, fügt 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung sowie 10 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu und läßt im verschlossenen Gefäße unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen. — Es entsteht nunmehr durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Senföl (Allylsulfocyanid) zunächst Thiosinamin, s. S. 414.



Letzteres wird durch Einwirkung von Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung in Allylcyanamid und Schwefelwasserstoff gespalten.



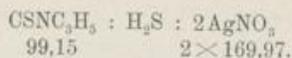
Der Schwefelwasserstoff aber verbindet sich mit dem gegenwärtigen Silbersalz zu unlöslichem Silbersulfid Ag_2S . Man findet die Menge des als Schwefelsilber ausgefallenen Silbers, indem man die Menge des noch in der Lösung befindlichen Silbers bestimmt. Zu diesem Zwecke verfährt man wie folgt:

Man füllt nach 24stündigem Stehen mit Wasser bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter, entnimmt 50 ccm des klaren Filtrats, fügt 6 ccm Salpetersäure sowie 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung hinzu und titriert mit der $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung. Es sollen hiezu 16,6—17,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung erforderlich sein.

Für die Berechnung ist folgendes zu überlegen: Man hatte nur die Hälfte der Reaktionsflüssigkeit entnommen. Für die gesamte Menge von 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung wurden 33,2—34,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung verbraucht. Es sind daher zur Bildung von Silbersulfid 16,8—15,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht worden.

Aus den obigen Gleichungen aber geht hervor, daß 1 Mol. Allylsulfocyanid =

1 Mol. Schwefelwasserstoff liefert und daß dieses hinreicht, um 2 Mol. Silbernitrat in Silbersulfid überzuführen.



Hieraus ergibt sich, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung (welcher 0,016997 g Silbernitrat enthält) = 0,0049575 g Allylsulfocyanid entspricht.

$$\begin{array}{r} 16,8 \times 0,0049575 \text{ g} = 0,083286 \text{ g Allylsulfocyanid} \\ 15,6 \times 0,0049575 \text{ g} = 0,077337 \text{ g Allylsulfocyanid.} \end{array}$$

Die Lösung von 1 Tl. Senföl in 49 Tl. Spiritus hat ein spez. Gewicht von 0,840. Die in Arbeit genommenen 5 ccm der Mischung wiegen also 4,2 g und sollen 0,084 g Senföl enthalten. — Es berechnet sich hienach, daß durch das Arzneibuch ein Gehalt von 92,6—99,7% Allylsulfocyanid für das Senföl gefordert wird.

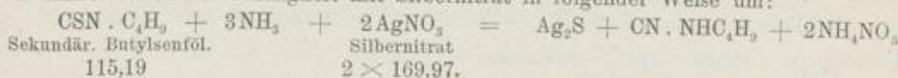
Spiritus Sinapis. Die Bestimmung ist die gleiche wie die für das Senföl angegebene, da der Unterschied nur darin besteht, daß beim Senföl mit ad hoc hergestelltem Senfsspiritus gearbeitet wird.

Charta sinapisata. Man bringt 100 qcm in kleine Streifen zerschnittenes Senfpapier in einen Kolben, übergießt mit 50 ccm Wasser von 20—25°, läßt zur Entwicklung des Senföles 10 Minuten lang stehen, gibt 10 ccm Weingeist und 2 ccm Olivenöl zu und destilliert 20—30 ccm in einen 100 ccm-Kolben ab, der mit 10 ccm Ammoniak beschickt ist. Man fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung zu, fällt mit Wasser bis zur Marke auf und läßt unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen. Dann entnimmt man 50 ccm des klaren Filtrates, fügt 6 ccm Salpetersäure und 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung. Von dieser sollen zum Eintritt der Rotfärbung nicht mehr als 3,8 ccm erforderlich sein.

Da nur die Hälfte des Filtrates benützt wurde, so würden für die Gesamtflüssigkeit 7,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden. Zur Bildung von Silbersulfid sind demnach 2,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung verbraucht worden. Wie oben begründet worden ist, zeigt 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung, = 0,0049575 g Allylsulfocyanid an.

Den mindestens zu verbrauchenden 2,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung entsprechen demnach $2,4 \times 0,0049575 \text{ g}$ oder 0,011898 g Allylsulfocyanid, d. h. aus 100 qcm Senfpapier sollen mindestens 0,011898 g Allylsulfocyanid entwickelt werden.

Spiritus Cochleariae. Der wirksame Bestandteil des Löffelkrautöles bezw. des Löffelkrautspiritus ist das sekundäre Butylsenföl $\text{CSN} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. Dieses setzt sich in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Silbernitrat in folgender Weise um:



Nach dieser Gleichung entspricht 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung, welcher 0,016997 g Silbernitrat enthält = 0,0057595 g sekundärem Butylsenföl.

Ausführung. Man bringt in einen 100 ccm-Kolben 50 ccm Löffelkrautspiritus, sowie 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit und läßt 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Dann füllt man zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 50 ccm des Filtrates versetzt man mit 3 ccm Salpetersäure, sowie 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung. Hierzu sollen 2,2—2,5 ccm der $\frac{1}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung erforderlich sein.

Da nur die Hälfte des Filtrates verarbeitet worden ist, würden für die Gesamtflüssigkeit 4,4—5 ccm verbraucht werden, d. h. zur Bildung von Silbersulfid sind 5—5,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht worden. — Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,0057595 g sekundäres Butylsenföl anzeigt, so entsprechen den 5 bezw. 5,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung folgende Mengen:

$$\begin{array}{r} 5 \times 0,0057595 \text{ g} = 0,0287975 \text{ g sekundäres Butylsenföl} \\ 5,6 \times 0,0057595 \text{ g} = 0,0322532 \text{ g sekundäres Butylsenföl.} \end{array}$$

Da diese Mengen in 50 ccm Löffelkrautspiritus enthalten sein sollen, so berechnet sich für diesen ein Gehalt von 0,057595—0,0645064 g sekundärem Butylsenföl in 100 ccm.