

Einführung in die chemische und physikalisch-chemische Prüfung der Arzneistoffe.

Von H. Thoms.

I. Grundzüge der chemischen Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Arzneibuchmethoden.

Die chemische Analyse bezweckt die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Körper und beschäftigt sich daher mit der chemischen Zerlegung dieser in einfache Bestandteile. Handelt es sich hierbei nur um den Nachweis dieser, so spricht man von qualitativer Analyse, während die quantitative Analyse die Bestandteile der betreffenden Körper nach Gewicht oder Maß bestimmt.

Die qualitative Analyse zerfällt in eine Prüfung der Körper auf trockenem und in eine solche auf nassem Wege. Die Prüfung auf trockenem Wege wird zweckmäßig zuerst vorgenommen und daher auch Vorprüfung genannt. Sie bezweckt eine Orientierung, um welche Bestandteile es sich handeln kann; nach dem Ausfall der Vorprüfung wählt man das Lösungsmittel zur Überführung der festen Körper in Lösungen.

Vorprüfung.

Flammenreaktionen.

Als Heizquelle für chemische Operationen benutzt man die Flamme eines Bunsenbrenners oder einer Spirituslampe, ein Wasserbad, Dampfbad, Ölbad, in chemischen Laboratorien auch elektrische Heizplatten und -röhren.

An jeder Flamme unterscheidet man drei Teile. Abb. 1 gibt den Längsschnitt einer Kerzenflamme wieder, Abb. 2 den Querschnitt einer solchen. Der innere dunkle Teil *a* ist der nicht leuchtende Kern, welcher unverbrannte Gase enthält; der mittlere Teil *b* ist die stark leuchtende Hülle, in welcher zufolge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs starke Erhöhung der Temperatur und teilweise Zersetzung der Gase unter Abscheidung von

weißglühendem Kohlenstoff stattfindet. Die äußere Hülle *c* ist weniger leuchtend, da der von allen Seiten zugängliche atmosphärische Sauerstoff die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs bewirkt.

Die einzelnen Teile der leuchtenden Flamme wirken ihrer verschiedenen Zusammensetzung zufolge auch chemisch verschieden auf die Körper ein. Sauerstoffhaltige Körper werden durch den mittleren, leuchtenden, weißglühenden Kohlenstoff enthaltenden Teil *b* reduziert, d. h. es wird ihnen Sauerstoff entzogen. Man nennt daher diesen Teil der leuchtenden Flamme die Reduktionsflamme.

Durch den zu dem äußeren Teil *c* allseitig hinzutretenden Sauerstoff und die hierdurch bewirkte starke Temperaturerhöhung werden oxydierbare Körper oxydiert. Der äußere Teil der leuchtenden Flamme heißt daher Oxydationsflamme.



Abb. 1.
Längsschnitt
einer
Kerzenflamme.

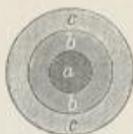


Abb. 2.
Querschnitt
einer
Kerzenflamme.

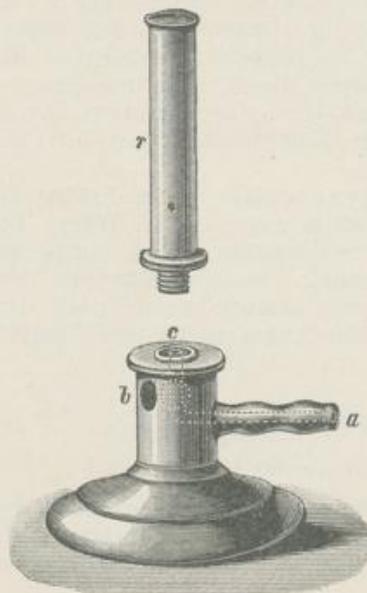


Abb. 3. Einfache Form eines Bunsenbrenners.

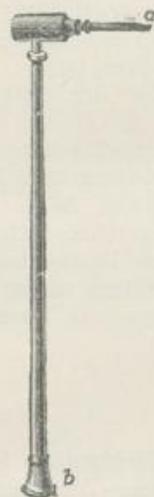


Abb. 4. Lötrohr.

Eine nicht leuchtende Flamme erzielt man, indem man in den inneren Teil der Flamme einen Luftstrom eintreten läßt, wodurch bei dem somit bewirkten Sauerstoffreichtum Kohlenstoff sich nicht mehr im weißglühenden Zustand abscheiden kann, sondern verbrennt. Eine solche nicht leuchtende Flamme wird in dem

Bunsenbrenner erzeugt. Abb. 3 erläutert eine einfache Form des Bunsenbrenners. Bei *a* tritt der Gasstrom ein, und gelangt bei *c* durch drei feine, sternförmig gruppierte Spalten in das Rohr *r*. Durch die infolge des Ausströmens des Gases bei *c* bewirkte Bewegung wird durch die im äußeren Mantel bei *b* befindliche Öffnung atmosphärische Luft eingesaugt, die sich im Rohr *r* mit dem Leuchtgase vermischt und die völlige Verbrennung des Kohlenstoffs veranlaßt. Wird die Öffnung bei *b* geschlossen, so wird die Flamme in demselben Augenblick wieder leuchtend.

Im Handel sind sehr verschiedene Formen des Bunsenbrenners erhältlich.

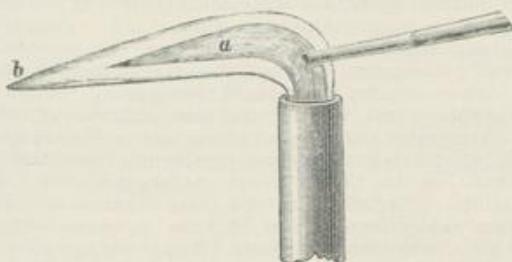


Abb. 5. Blasen mittels eines Lötrohres in die Flamme eines Bunsenbrenners.

Die nicht leuchtende Flamme besitzt zufolge der beschleunigten Verbrennung eine höhere Temperatur als die leuchtende Flamme. Höhere Hitzegrade dieser kann man auch durch direktes Einblasen eines starken Luftstromes mittels des Lötrohres erzielen.

Das Lötrohr ist ein meist aus drei Teilen bestehendes rechtwinkeliges Metallrohr (s. Abb. 4), das im Winkel ausgebaucht ist. Bläst man mittels des Lötrohres in den Kern einer leuchtenden Flamme (s. Abb. 5), so wird diese seitlich abgelenkt und spitzt sich zu. Die hohe Temperatur wird hierbei auf einen kleinen Querschnitt verdichtet. Auch in der Lötrohrflamme ist der innere Flammenkegel *a* der reduzierende, der äußere *b* der oxydierende Teil.

Erhitzen der Körper im Glasröhrchen.

Die beim Erhitzen vieler Körper eintretenden Veränderungen und Erscheinungen lassen sich gut beobachten, wenn man eine kleine Menge der Substanz in einem engen, dünnwandigen, an einem Ende zugeschmolzenen, gegen 10 cm langen Röhrchen anfangs gelinde, dann stärker erhitzt.

Das Arzneibuch schreibt das Erhitzen von Substanzen zwecks Beobachtung der dabei sich zeigenden Veränderungen in Probierrohren von ungefähr 20 mm Weite vor.

Die beim Erhitzen im Glasröhrchen auftretenden Erscheinungen sind:

1. Die Abgabe von Wasser,

2. Das Auftreten von Gasen (Kohlensäure, Sauerstoff, rotbraune Dämpfe von Untersalpetersäure, violette Dämpfe von Jod, Ammoniak, Cyan, schweflige Säure),
3. Abscheidung von Kohle (organische Substanzen),
4. Bildung von Sublimaten (Quecksilberverbindungen, arsenige Säure, Ammoniumsalze, Schwefel, Jod usw.).

Das Arzneibuch läßt das Verhalten beim Erhitzen bei den folgenden Körpern feststellen:

Acidum arsenicosum: die kristallinische Säure verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen und gibt ein weißes, in glasglänzenden Oktaëdern und Tetraëdern kristallisierendes Sublimat. Die amorphe Säure verflüchtigt sich in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes, so daß man ein beginnendes Schmelzen wahrnehmen kann.

Acidum benzoicum: zuerst zu einer gelblichen bis schwach bräunlichen Flüssigkeit schmelzend, dann vollständig sublimierend oder mit Hinterlassung eines geringen, braunen Rückstandes.

Calcium hypophosphorosum: verknistert beim Erhitzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung eines selbstentzündlichen Gases, das mit hellleuchtender Flamme verbrennt. Gleichzeitig schlägt sich im kälteren Teil des Probierrohres gelber und roter Phosphor nieder. Der weißliche Glührückstand wird beim Erkalten rötlich braun.

Coffeinum-Natrium salicylicum: beim Erhitzen in einem engen Probierrohr weiße, nach Carbonsäure riechende Dämpfe entwickelnd.

Hydrargyrum: vollständig flüchtig.

Hydrargyrum bichloratum: schmilzt und verflüchtigt sich vollständig.

Hydrargyrum bijodatatum: wird gelb, schmilzt dann und verflüchtigt sich schließlich vollständig, indem sich ein gelbes Sublimat bildet, das allmählich wieder rot wird.

Hydrargyrum chloratum: ohne zu schmelzen flüchtig.

Hydrargyrum cyanatum: beim Erhitzen gleicher Teile Quecksilbercyanid und Jod entsteht zuerst ein gelbes, später rot werdendes Sublimat aus Quecksilberjodid, darüber ein weißes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Sublimat aus Quecksilbercyanid.

Hydrargyrum oxydatum: unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig.

Hydrargyrum praecipitatum album: unter Zersetzung, ohne zu schmelzen, flüchtig.

Hydrargyrum salicylicum: in einem sehr engen Probierrohre unter Beifügung eines Körnchens Jod erhitzt, bildet sich ein Sublimat von Quecksilberjodid.

Jodum: bildet violette Dämpfe.

Natrium aceticum: schmilzt bei 58° in seinem Kristallwasser, das wasserfreie Salz erst bei 315°.

Natrium arsenicum: verkohlt und unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches entsteht an dem kalten Teile des Probierrohres ein dunkler, glänzender Beschlag von Arsen.

Natrium salicylicum: entwickelt weiße, nach Phenol riechende Dämpfe.

Pyrogallolum: sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Resorcinum: verflüchtigt sich.

Stibium sulfuratatum aurantiacum: Schwefel sublimiert, und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück.

Taleum: verändert sich äußerlich nicht.

Terpinum hydratum: sublimiert in feinen Nadeln.

Erhitzen der Körper am Platindraht.

Man bringt eine kleine Menge der mit Wasser oder Salzsäure angefeuchteten Substanz an die kleine Schlinge eines frisch ausgeglühten dünnen Platindrahtes und beobachtet, ob beim Einführen

der Substanz in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners Färbungen auftreten:

- Gelbfärbung** der Flamme (Natriumverbindungen),
- Karminrotfärbung** (Strontium, Lithium),
- Gelbgrünfärbung** (Baryum),
- Grünfärbung** (Kupferverbindungen, Borsäure),
- Bläulichfärbung** (Arsen, Antimon, Blei, Quecksilber),
- Violett färbung** (Kalium, Rubidium, Caesium),
- Gelbrotfärbung** (Calcium).

Das Arzneibuch läßt die Flammenfärbung prüfen bei den

- Kaliumverbindungen:** (Kal. bromat, carbon., jodat., nitric., sulfuric., tartar.). Die Flamme muß von Anfang an violett gefärbt sein, anderenfalls die Kaliumsalze Natriumverbindungen enthalten.
- Lithium carbonicum:** karminrote Färbung.
- Natriumverbindungen:** (Natr. bicarbon., bromat., carbon., chlorat., jodat., nitric., phosphoric., sulfuricum, thiosulfuric.). Gelbfärbung. Durch ein Kobaltglas betrachtet, darf die Flamme höchstens vorübergehend rot gefärbt erscheinen (Kaliumsalze).

Erhitzen der Körper auf dem Platinblech.

Nach dem Arzneibuch:

- Acidum boricum:** beim Erhitzen auf ungefähr 70° bildet sich Metaborsäure; bei höherer Temperatur (160°) entsteht eine glasig geschmolzene Masse, die sich bei starkem Erhitzen aufbläht und in Borsäureanhydrid übergeht.
- Acidum citricum:** schmilzt auf dem Platinblech und verkohlt dann unter Bildung stechend riechender Dämpfe.
- Acidum lacticum:** Milchsäure verbrennt mit schwach leuchtender Flamme.
- Acidum tartaricum:** unter Verbreitung von Caramelgeruch verkohlend.
- Acidum trichloroaceticum:** ohne Rückstand sich verflüchtigend.
- Alumen:** wird Alaun auf dem Platinblech erhitzt, so schmilzt er leicht, bläht sich dann stark auf und läßt eine schaumige Masse zurück.
- Ammonium bromatum:** beim Erhitzen flüchtiges Pulver.
(Ebenso Ammon. carbon., Ammon. chloratum.)
- Bismutum nitricum:** Kristalle, die sich beim Erhitzen anfangs verflüssigen und darauf unter Entwicklung von gelbroten Dämpfen zersetzen.
- Bismutum subgallium:** verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und hinterläßt beim Glühen einen graugelben Rückstand.
- Bismutum subnitricum:** entwickelt beim Erhitzen gelbrote Dämpfe.
- Bismutum subsalicyclicum:** verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und hinterläßt beim Glühen einen gelben Rückstand.
- Borax:** schmilzt im Kristallwasser, verliert nach und nach unter Aufblähen das Kristallwasser und geht bei stärkerem Erhitzen in eine glasige Masse über.
- Carbo Ligni pulveratus:** ohne Flamme verbrennbar.
- Hexamethylentetramin:** verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen.
- Natrium bicarbonicum:** gibt Kohlensäure und Wasser ab und hinterläßt einen Rückstand, dessen wässrige Lösung durch Phenolphthaleinlösung stark gerötet wird.
- Sulfur:** verbrennt mit wenig leuchtender blauer Flamme unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases (SO₂).
- Tartarus depuratus:** verkohlt unter Verbreitung von Caramelgeruch zu einer grauschwarzen Masse.
(Ebenso Tartarus natronatus und Tartarus stibiatus.)

Zincum chloratum: schmilzt, zersetzt sich dabei unter Ausstoßung weißer Dämpfe und hinterläßt einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weiß werdenden Rückstand.

Zincum oxydatum: färbt sich gelb, beim Erkalten wieder weiß.

Erhitzen der Körper auf der Kohle vor dem Lötrohr.

In der Aushöhlung eines flachen Stückes Holzkohle wird ein mit Wasser zu einem Teige angefeuchtetes Gemisch von entwässertem Natriumkarbonat und der Substanz mittels des Lötrohres stark erhitzt. Mehrere Metallverbindungen werden hierbei reduziert: aus der Schmelze lassen sich nach dem Abschlämmen mit Wasser Metallkörner auffinden von

Blei, weiß, zerdrückbar,
Wismut, weiß, spröde,
Zinn, weiß, zerdrückbar,
Silber, desgleichen,
Kupfer, rot,
Gold, gelb.

Vielfach ist in der Nähe oder an entfernterer Stelle von der Schmelze auf der Kohle ein „Beschlag“ entstanden, der aus den Oxyden der Metalle besteht.

Weißer Beschlag geben: Zinn, Antimon, Zink,

gelber Beschlag: Blei, Wismut,

braunroten Beschlag: Cadmium.

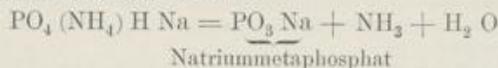
Betupft man den Zinkbeschlag mit Kobaltnitratlösung und glüht stark, so färbt sich der Rückstand grün (Rinmanns Grün, ein Kobaltozinkat). Zinnoxid liefert hierbei eine blaugrüne Färbung.

Wird die Schmelze selbst mit Kobaltnitratlösung betupft und abermals stark erhitzt, so deutet das Entstehen einer blauen Farbe auf Aluminiumverbindungen oder Phosphate, Silikate, Borate oder Arsenate.

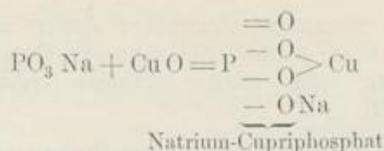
Arsenverbindungen verbreiten, auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, einen knoblauchartigen Geruch.

Erhitzen der Körper in der Phosphorsalzperle.

Bringt man in die erhitzte Schlinge eines Platindrahtes ein Stückchen Phosphorsalz (Natrium-Ammoniumphosphat), so schmilzt dieses und fließt unter Abgabe von Wasser und Ammoniak zu einem farblosen Glase von Natriummetaphosphat zusammen, welches die Schlinge des Platindrahtes ausfüllt:



Das Natriummetaphosphat hat die Fähigkeit, Metalloxyde unter bestimmten Färbungen zu lösen, indem ein Natrium-Metallsalz der Orthophosphorsäure hierbei gebildet wird, z. B.



So liefern:

Kupfer und Chrom in der Oxydationsflamme grüne Perlen,
 Kobalt färbt die Perle blau,
 Mangan violett, Eisenoxyd in der Hitze rotgelb, in der
 Kälte gelb bis farblos.
 In der Reduktionsflamme erteilt Kupfer der Perle eine trübe
 Rotfärbung.

Schmelzen der Körper auf Platinblech mit Soda und
 Salpeter.

Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech
 können Chrom und Mangan nachgewiesen werden. Chromhaltige
 Körper werden hierdurch in Chromat (chromsaures Salz) übergeführt,
 das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von
 Essigsäure und Bleiacetatlösung eine Fällung von gelbem Bleichromat
 gibt. Ist Mangan vorhanden, so bildet sich eine blaugrüne Mangan-
 schmelze, deren wässrige Lösung infolge der Bildung von Permanganat
 eine Rotviolett färbung annimmt.

Prüfung der in Lösung gebrachten Körper.

Die Kennzeichnung der Körper wird durch Abscheidung solcher
 oder ihrer Bestandteile aus Lösungen bewirkt. Handelt es sich bei
 der Prüfung um den Nachweis eines Anions (s. Ionentheorie, II. Band,
 Chemischer Teil der Schule der Pharmazie), so ist im Arzneibuch
 der Name der betreffenden Säure in Klammern hinzugesetzt; bei
 dem Nachweis eines Kations ist der deutsche Name des Elementes
 mit dem Zusatz „salze“ oder „verbindungen“ gewählt.

Zur Herstellung von Lösungen für chemisch-analytische Zwecke
 benutzt man Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform oder Säuren (Salz-
 säure, Salpetersäure, Königswasser) oder schmilzt die Substanz mit
 Alkali und löst nun erst in Wasser oder Säuren. Sollten selbst dann
 noch unlösliche Rückstände verbleiben, so „schließt“ man diese auf
 verschiedene Weise auf: entweder mit Flußsäure (Silikate wie Feld-
 spat) oder Glühen mit Barythydrat, Schmelzen mit Natriumkarbonat
 unter Zusatz von Kaliumchlorat (Schwefel- und Arsenmetalle; Kupfer-
 kies, Schwefelkies, Speiskobalt) oder durch Schmelzen mit Kalium-
 karbonat und Schwefel (Zinnoxid, Antimonoxid) usw.

Man beobachtet nunmehr die auf Zusatz von Reagenzien
 eintretenden Veränderungen (Reaktionen), die in bestimmten Fär-
 bungen, in Niederschlägen, in der Entwicklung von Gasen usw. be-
 stehen können.

Einer Anzahl Metallen gegenüber äußern gewisse Reagenzien ein gleiches Verhalten, so daß mit ihnen die Metalle in Gruppen zerlegt werden können. Ein solches wichtiges Gruppenreagenz ist der Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung (d. h. durch Mineralsäure sauer gemachter Lösung):

Cadmium, Kupfer, Wismut, Blei, Quecksilber, Silber, ferner Zinn, Antimon, Arsen, Gold

als Sulfide. Von diesen werden die vier letztgenannten beim Behandeln mit Schwefelammon gelöst. Die übrigen Sulfide bleiben ungelöst.

Aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung werden durch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammon:

Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt

gefällt. Ungefällt bleiben die Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Caesium) und die Erdalkalimetalle (Baryum, Strontium, Calcium), sowie Magnesium.

Nach Trennung der Metalle in Gruppen tritt man an die weitere Trennung der einen und derselben Gruppe angehörenden Metalle heran, wofür zahlreiche Methoden ausgearbeitet sind, an deren Vervollkommnung die analytische Chemie unausgesetzt tätig ist. Ein näheres Eingehen auf diese Methoden in der vorliegenden Warenkunde ist nicht beabsichtigt. Es sollen in dieser nur diejenigen Methoden eine Erläuterung finden, die zum Nachweis und zur Bestimmung der chemischen Bestandteile der Arzneistoffe benutzt werden. Man unterscheidet hier wie auch in der allgemeinen chemischen Analyse zwischen qualitativen und quantitativen Bestimmungen. Die letzteren werden unter Zuhilfenahme der chemischen Wage ausgeführt und heißen alsdann gewichtsanalytische Bestimmungen zum Unterschied von der Maßanalyse oder volumetrischen Analyse, nach welcher quantitative Bestimmungen nach Maß (Volum) vorgenommen werden.

Außerdem bedient man sich gewisser Hilfsmittel, durch deren Ausführung die Charakterisierung von Körpern erleichtert und die chemische Reinheit von Körpern auf einfache Weise oft festgestellt werden kann. Hierher gehören die Bestimmung von spezifischem Gewicht, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Erstarrungspunkt, Prüfung des polarimetrischen Verhaltens, die Feststellung der sauren, alkalischen oder neutralen Reaktion durch Reagenzpapiere, die Ausführung der Elaidinreaktion bei den fetten Ölen, die Untersuchung von Substanzen auf oxydierbare Körper, die Bestimmung des Säuregrades, der Säure-, Ester-, Verseifungs-, Jodzahl der Fette, die Ausführung der Diazo-reaktion. Diese Hilfsmittel der Analyse sollen in nachfolgendem kurz erläutert werden.

Spezifisches Gewicht.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes siehe Teil I und III dieses Buches.

Da es sich bei den Arzneimitteln meist um die Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten handelt, so finden vorzugsweise Senkspindeln (Aräometer) und die Mohr'sche Wage zu diesem Zwecke Verwendung. Man kann sich aber auch der Pyknometer mit bestem Erfolge bedienen.

Das spezifische Gewicht wird ermittelt,

a) um den Konzentrationsgrad von Flüssigkeiten festzustellen, so z. B. bei

Acid. acetic., -aceticum dilutum, -carbolicum liquefactum, -formicum, -hydrochloricum, -hydrochloricum dilutum, -lacticum, -nitricum, -nitricum crudum, -nitricum fumans, -phosphoricum, -sulfuricum, -sulfuricum crudum, -sulfuricum dilutum, Alcohol absolutus, Formaldehyd solut., Glycerinum, Liquor Aluminium acetici, Liquor Aluminium acetico-tartarici, Liquor Ammonii caustici, Liquor Cresoli saponatus, Liquor Ferri oxychlorati dialysati, Liquor Ferri sesquichlorati, Liquor Kali caustici, Liquor Kali acetici, Liquor Kali carbonici, Liquor Natri caustici, Liquor Natrii silicii, Liquor Plumbi subacetici, Spiritus und Spirituspräparate:

b) um die Reinheit von Flüssigkeiten bzw. festen Körpern festzustellen, so z. B. bei

Balsam. Copaivae, Balsam. Peruvian., Bromum, Cera alba, Cera flava, Cetaceum, Oleum Anisi, -Arachidis, -Calami, -Carvi, -Caryophyllorum, -Cinnamomi, -Citri, -Crotonis, -Foeniculi, Jecoris Aselli, -Juniperi, -Lavandulae, -Lini, -Macedis, Menthae piper., -Olivar., -Ricini, -Rosae, -Rosmarini, -Santali, -Sesami, -Sinapis, -Terebinthinae, -Thymi, Paraffin. liquid.:

c) als Mittel zur Identifizierung, so z. B. bei

Aether, Aether aceticus, Aether bromatus, Amylen, hydratum, Amylium nitrosum, Benzaldehyd, Benzol, Petrolei, Bromoform., Chloroform., Paraldehyd.

Schmelzpunkt.

Über die Bestimmung des Schmelzpunktes sind im chemischen Teil (Band II) dieses Werkes nähere Angaben enthalten.

Das Arzneibuch (Ausgabe V) enthält hierüber die folgenden Bestimmungen:

a) Bei allen Stoffen, ausgenommen Fette und fettähnliche Stoffe, wird die Bestimmung des Schmelzpunktes in einem dünnwandigen, am unteren Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen von höchstens 1 mm lichter Weite ausgeführt. In dieses bringt man so viel von der feingepulverten, vorher in einem Exsikkator über Schwefelsäure und, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, wenigstens 24 Stunden lang getrockneten Substanz, daß sich nach dem Zusammenrütteln eine auf dem Boden des Röhrchens 2 bis höchstens 3 mm hoch stehende Schicht bildet. Das Röhrchen wird hierauf an einem geeigneten Thermometer derart befestigt, daß die Substanz sich in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergefäße des Thermometers befindet. Darauf wird das Ganze in ein 15 mm weites und etwa 30 cm langes Probierrohr

gebracht, in dem sich eine etwa 5 cm hohe Schwefelsäureschicht befindet. Das obere, offene Ende des Schmelzröhrchens muß aus der Schwefelsäureschicht herausragen. Das Probierröhr setzt man in einen Rundkolben ein, dessen Hals etwa 3 cm weit und 20 cm lang ist und dessen Kugel einen Rauminhalt von etwa 80 bis 100 ccm hat. Die Kugel enthält soviel Schwefelsäure, daß nach dem Einbringen des Probierröhrs die Schwefelsäure etwa zwei Drittel des Halses anfüllt. Die Schwefelsäure wird ohne Verwendung eines Drahtnetzes¹⁾ erwärmt und die Temperatur von 10° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes ab so langsam gesteigert, daß zur Erhöhung um 1° mindestens eine halbe Minute erforderlich ist. Die Temperatur, bei der die undurchsichtige Substanz durchsichtig wird und zu durchsichtigen Tröpfchen zusammenfließt, ist als der Schmelzpunkt anzusehen.

b) Zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette und fettähnlichen Stoffe wird das geschmolzene Fett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen von $\frac{1}{2}$ bis 1 mm lichter Weite von U-Form aufgesaugt, so daß die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das mit dem Fett beschickte Glasröhrchen wird 2 Stunden lang auf Eis oder 24 Stunden lang bei 10° liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Darauf wird es an einem geeigneten Thermometer derart befestigt, daß das Fettsäulchen sich in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergefaße des Thermometers befindet. Das Ganze wird in ein etwa 3 mm weites Probierröhr, in dem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (ein Gemisch von Glycerin und Wasser zu gleichen Teilen) befindet, hingebraucht und die Flüssigkeit erwärmt. Die oberen, offenen Enden des Schmelzröhrchens müssen aus der Flüssigkeitsschicht herausragen. Das Erwärmen muß, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr langsam vorgenommen werden. Die Temperatur, bei der das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, ist als der Schmelzpunkt anzusehen.

Das Arzneibuch gibt für eine Anzahl von Arzneikörpern Schmelzpunkte an:

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Schmp. | Schmp. |
| Acetanilid 113–114°. | Anaesthesin 90–91°. |
| Acid. acetosalicylicum etwa 135°. | Arecolin. hydrobromic. 170–171°. |
| Acid. camphoric. 186°. | Atropin. 115,5°. |
| Acid. diaethylbarbituricum 190 bis 191°. | Camphora 175–179°. |
| Acid. salicylic 157°. | Cera alba 64–65°. |
| Acid. trichloracetic. ungefähr 55°. | Cera flava 63,5–64,5°. |
| Adeps Lanae anhydricus ungefähr 40°. | Cetaceum 45–54°. |
| Adeps suillus 36–46°. | Chloralformamid 114–115°. |
| Aethylmorphinum hydrochlori- cum, sintert bei 119° und ist bei 122–123° völlig geschmolzen. | Chloralhydrat sintert bei 49°, bei 53° völlig geschmolzen. |
| Agaricin ungefähr 140°. | Cocain hydrochloric. 183°. |
| | Coffein. 234–235°. |
| | Diacetylmorphinum hydrochlori- cum, etwa 230°. |

¹⁾ Ich empfehle dringend, ein Drahtnetz zu benutzen.

Schmp.
 Guajacolum carbonicum 86–88°.
 Homatropinum hydrobromicum
 annähernd 214°.
 Hydrastinum hydrochloric. an-
 nähernd 210°.
 Jodoformium annähernd 120°.
 Lactylphenetidinum, 117–118°.
 Mentholum 44°.
 Methylsulfonalum 76°.
 Naphthalinum 80°.
 β -Naphtholum 122°.
 Novocain 156°.
 Oleum Cacao 30–34°.
 Oleum Lauri etwa 40°.
 Oleum Nucistae 45–51°.
 Paraffin. solidum 68–72°.
 Phenacetin 134–135°.
 Phenolphthaleinum ungefähr 260.
 Phenylum salicylic. annähernd 42°.
 Phosphorus 44°.
 Physostigminum salicylicum an-
 nähernd 180°.

Schmp.
 Pilocarpin. hydrochloric. annä-
 hernd 200°.
 Pyramidon 108°.
 Pyrazolon. phenyldimethylie. 110
 bis 112°.
 Pyrazolon. phenyldimethylie. sali-
 cylic. 91–92°.
 Pyrogallol 131–132°.
 Resorein 110–111°.
 Santonin 170°.
 Scopolamin. hydrobrom. gegen 190°.
 Sebum ovile 45–50°.
 Stovaine 175°.
 Sulfonalum 125–126°.
 Terpinhydrat 116°.
 Theophyllum 264–265°.
 Tropicocainum hydrochlorium
 271° unter Zersetzung.
 Vaselineum album 35° bis 40°.
 Vaselineum flavum 35° bis 40°.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes dient zur Ermittlung der Reinheit eines Körpers. Unreinigkeiten bzw. Fremdkörper, setzen den Schmelzpunkt der chemischen Verbindungen herab. Die Bestimmung des Schmelzpunktes kann aber auch zu einer Identifizierung der Körper dienen. Hält man z. B. einen bei 113° schmelzenden Körper für Antipyrin (Pyrazolonum phenyldimethylieum), so kann durch Bestimmung des Schmelzpunktes einer Mischprobe dieses mit nachweislich echtem Antipyrin die Identität beider Körper erbracht werden. Der Schmelzpunkt des Gemisches darf keine Erniedrigung (Schmelzpunktdepression) zeigen, anderenfalls die beiden gemischten nicht identisch sind.

Siedepunkt.

Über die Bestimmung des Siedepunktes sind im chemischen Teil (Band II) dieses Werkes nähere Anweisungen gegeben.

Das Arzneibuch läßt den Siedepunkt nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmen:

a) Soll durch die Untersuchung lediglich die Identität eines Arzneimittels festgestellt werden, so bedient man sich des zur Bestimmung des Schmelzpunktes beschriebenen Apparats, indem man an dem Thermometer in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, ein dünnwandiges, an einem Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite befestigt und in dieses 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit sowie — zur Verhütung des Siedeverzugs — ein unten offenes Kapillarröhrchen gibt, das in einer Entfernung von 2 mm vom eintauchenden Ende eine zugeschmolzene Stelle besitzt. Man verfährt alsdann weiter wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes. Die Temperatur, bei der aus der Flüssigkeit eine ununterbrochene Reihe von Bläschen aufzusteigen beginnt, ist als der Siedepunkt anzusehen.

b) Soll durch die Bestimmung des Siedepunkts der Reinheitsgrad eines Stoffes festgestellt werden, so sind wenigstens 50 ccm des Stoffes aus einem Siedekölbchen von 75 bis 80 ccm Rauminhalt zu destillieren. Das Quecksilbergefäß des Thermometers muß sich 1 cm unterhalb des Abfußrohrs befinden. In die Flüssigkeit ist zur Verhütung des Siedeverzugs vor dem Erhitzen ein kleines Stück eines Tonscherbens zu geben; das Erhitzen ist in einem Luftbade vorzunehmen. Fast die gesamte Flüssigkeit muß innerhalb der im Einzelfall aufgestellten Temperaturgrenze überdestillieren; Vorlauf und Rückstand dürfen nur ganz gering sein.

Es werden für die folgenden Arzneikörper Siedepunkte im Arzneibuch angegeben:

| Sdp. | Sdp. |
|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| Acidum carbolic. 178—182°. | Benzin. Petrolei 50—75°. |
| " trichloracetic. ungefähr | Bromoformium 148—150°. |
| 195°. | Chloroformium 60—62°. |
| Aether 35°. | Cresolum crudum 199—204°. |
| Aether acetic. 74—77°. | Kreosotum 200—220°. |
| Aether bromatus 38—40°. | Oleum Terebinthinae 155—165°. |
| Aether chloratus 12—12,5°. | " Terebinthinae rectificatum 155—162°. |
| Alcohol absolutus 78—79°. | Paraffin. liquidum bei 360° noch nicht siedend. |
| Amylen. hydratum 99—103°. | Paraldehydum 123—125°. |
| Amylium nitrosum 95—97°. | |
| Benzaldehyd 177—179°. | |

Durch die Bestimmung des Siedepunktes eines Körpers wird dessen Reinheit festgestellt; Fremdkörper enthaltende Flüssigkeiten zeigen eine Erhöhung des Siedepunktes.

Erstarrungspunkt.

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes werden etwa 10 g des zu untersuchenden Stoffes in einem Probirrohr, in dem sich ein geeignetes Thermometer befindet, vorsichtig geschmolzen. Durch Eintauchen in Wasser, dessen Temperatur etwa 5° niedriger als der zu erwartende Erstarrungspunkt ist, wird die Schmelze auf etwa 2° unter dem Erstarrungspunkt abgekühlt und darauf durch Rühren mit dem Thermometer, nötigenfalls durch Einimpfen eines kleinen Kristalls des zu untersuchenden Stoffes, zum Erstarren gebracht. Der während des Erstarrens beobachtete höchste Stand der Quecksilbersäule ist als der Erstarrungspunkt anzusehen.

Der Erstarrungspunkt ist nach dem Arzneibuch bei:

| |
|---------------------------------------------------------------------------|
| Acidum aceticum nicht unter 9,5°. |
| " carbolicum 39° bis 41°. |
| Bromoformium 5° bis 6°. |
| Kreosotum bei —20° noch nicht erstarrend. |
| Oleum Amygdalarum, bei —10° noch keine festen Bestandteile abscheidend. |
| Oleum Anisi 15° bis 19°. |
| Oleum Lini, bei —16° noch flüssiges Öl. |
| Oleum Olivarum, bei ungefähr 10° sich trübend, bei 0° salbenartige Masse. |
| Oleum Ricini, bei 0° trübe, bei niedrigerer Temperatur butterartig. |

Oleum Rosae, bei 18°–20° scheiden sich aus dem Rosenöl Kriställchen ab, die schließlich die gesamte Flüssigkeit zum Erstarren bringen.
 Paraldehyd 6° bis 7°.
 Thymolum 49° bis 50°.

Saure, alkalische, neutrale Reaktion durch Reagenspapiere ermittelt.

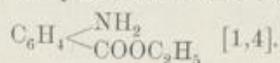
Man benutzt zur Feststellung der sauren, alkalischen und neutralen Reaktion von Flüssigkeiten oder festen Körpern Papiere, die mit blauer oder roter Lackmuslösung oder mit Kurkumatinktur getränkt sind. Über die Bereitung dieser Lösungen siehe den später folgenden Abschnitt „Verzeichnis der Reagenzien“.

Man macht von der Feststellung der sauren oder alkalischen oder neutralen Reaktion bei den Arzneimitteln Gebrauch erstens für Identitätsbestimmungen, zweitens für die Prüfung, indem eine große Zahl Arzneikörper durch Beimischung von Fremdkörpern oder infolge von eingetretenen Zersetzungen saure oder alkalische Reaktion zeigen können, die sie im reinen oder unzersetzten Zustande nicht besitzen.

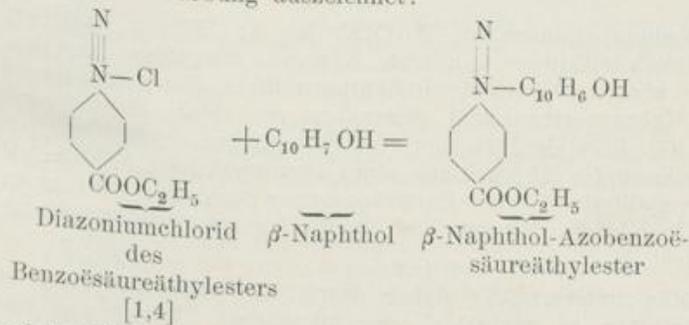
Diazoreaktion.

Von der „Diazoreaktion“ macht das Arzneibuch wiederholt Gebrauch, wo es sich um die Charakterisierung primärer Monamine der aromatischen Reihe handelt. Diese werden „diazotiert“ und die entstandenen Diazoverbindungen durch die Einwirkung von Phenolen in Azofarbstoffe umgewandelt.

Z. B. Anaesthesin, p-Aminobenzoësäureäthylester:



Man versetzt eine Lösung von 0,1 g Anaesthesin in 2 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Salzsäure mit 3 Tropfen Natriumnitritlösung, wodurch sich ein Diazoniumchlorid des Benzoësäureäthylesters bildet; wird die Lösung mit 2 Tropfen einer Lösung von 0,01 g β -Naphthol in 5 g verdünnter Natronlauge (1+2) versetzt, so entsteht ein β -Naphthol-(α)-azobenzoësäureäthylester, welcher sich durch eine dunkel orangerote Färbung auszeichnet:



Auch bei Novocain wird die Diazoreaktion in ähnlicher Weise ausgeführt.

Elaidin-Reaktion.

Zur Unterscheidung der trocknenden von den nicht trocknenden Ölen benutzt man die Eigenschaft der salpetrigen Säure, das flüssige Triolein in das isomere feste Elaidin zu verwandeln, während die Glyceride der Leinölsäure und ihrer Homologen flüssig bleiben.

Die Probe kann, wie folgt, ausgeführt werden:

Man löst 1 cem Quecksilber in 12 cem kalter Salpetersäure von 1,420 spez. Gew. und schüttelt 2 cem der frischen dunkelgrünen Lösung in einer weithalsigen Flasche mit 50 cem des zu prüfenden Öles durch zwei Stunden von zehn zu zehn Minuten gut durch. Man überläßt das Ganze dann 24 Stunden an einem kühlen Ort der Ruhe.

Olivenöl und Mandelöl geben hierbei eine harte Masse, Leinöl, Nußöl, Mohnöl bleiben flüssig, andere Öle liefern feste Ausscheidungen oder werden butterartig.

Das Arzneibuch läßt die Elaidinprobe, wie folgt, ausführen:

1 cem rauchende Salpetersäure, 1 cem Wasser und 2 cem des zu prüfenden Öles werden kräftig durchgeschüttelt. Das Gemisch wird je nach dem betreffenden Öl bei normaler Temperatur oder unter Abkühlung aufbewahrt und die Reaktion nach einigen Stunden (2 bis 6) oder 1 bis 2 Tagen beobachtet.

Oleum Amygdalarum und

Oleum Olivarum müssen, nach obigem Verfahren behandelt, eine feste Masse geben; bei

Oleum Crotonis und

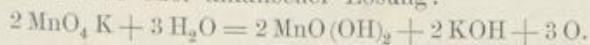
Oleum Jecoris Aselli, welche keine Elaidinreaktion geben dürfen, benutzt man dieses Verfahren zur Feststellung der Reinheit bzw. Unvermischtheit dieser Öle mit anderen.

Untersuchung von Substanzen auf oxydierbare Körper durch Kaliumpermanganat.

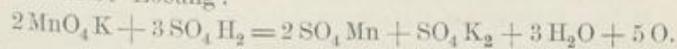
Kaliumpermanganat, MnO_4K , ist ein Körper, welcher starke Oxydationswirkungen anderen Körpern gegenüber ausüben kann. Diese wirken daher als Reduktionsmittel. Die Reduktionswirkung dem Kaliumpermanganat gegenüber gibt sich daran zu erkennen, daß die Rotviolett-färbung der Permanganatlösung beseitigt wird entweder unter Abscheidung eines braungefärbten Körpers (Mangan-superoxydhydrat) oder Entstehen einer farblosen Flüssigkeit, wenn die Reduktionswirkung sich bei Gegenwart einer Mineralsäure vollzieht.

Man unterscheidet daher durch Kaliumpermanganat bewirkte Oxydationen in neutraler oder alkalischer Lösung und in saurer Lösung. Die hierbei eintretende Zersetzung des Permanganats läßt sich durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

In neutraler oder alkalischer Lösung:



In saurer Lösung:



Obgleich, wie vorstehende Gleichungen zeigen, bei den Oxydationen in neutraler oder alkalischer Lösung weniger Sauerstoff disponibel wird (aus 2 Molekülen Permanganat 3 Atome Sauerstoff) als bei den Oxydationen in saurer Lösung (aus 2 Molekülen Permanganat 5 Atome Sauerstoff), pflegen jene doch weit energischer zu verlaufen als die Oxydationen mit Permanganat in saurer Lösung.

Das Arzneibuch macht in mannigfacher Richtung Gebrauch von der Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats:

1. Kaliumpermanganatlösung darf entweder gar nicht oder nur in beschränktem Maß durch Arzneikörper entfärbt werden.
2. Kaliumpermanganatlösung muß in bestimmter Menge durch die bestimmte Menge eines Arzneikörpers völlig reduziert werden.
3. Kaliumpermanganat wirkt auf Arzneikörper unter Bildung neuer chemischer Verbindungen ein, die an ihrem charakteristischen Geruch erkannt werden können. Es dient daher in diesem Sinne entweder zur Identitätsfeststellung oder zum Nachweis die Arzneikörper verunreinigender Verbindungen.
4. Kaliumpermanganat wird benutzt, um Eisensalze in die oxydische Form überzuführen.
5. Kaliumpermanganat dient als Reagens auf verschiedene Arzneimittel.

1. Arzneikörper, welche Kaliumpermanganatlösung entweder gar nicht oder nur beschränkt reduzieren dürfen.

Acidum aceticum. 1 cem Kaliumpermanganatlösung (1:1000) darf, mit einer Mischung aus 6 cem Essigsäure und 14 cem Wasser versetzt, die rote Farbe innerhalb einer Stunde nicht verlieren, andernfalls die Essigsäure reduzierend wirkende, sog. empyreumatische Substanzen enthält. In gleicher Weise wird auch Acidum aceticum dilutum geprüft, indem 1 cem Kaliumpermanganatlösung nach dem Vermischen mit 20 cem verdünnter Essigsäure die rote Farbe innerhalb einer Stunde nicht verlieren darf.

Acidum sulfuricum. 3 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, mit einem abgekühlten Gemisch von 2 cem Schwefelsäure und 10 cem Wasser versetzt, dürfen nicht sogleich entfärbt werden, andernfalls die Schwefelsäure Schwefeldioxyd oder salpetrige Säure enthält.

Adeps Lanae anhydricus. Wird Wollfett mit dem 5 fachen Wasser unter beständigem Umrühren im Wasserbade geschmolzen, und werden 10 cem der filtrierten, wässrigen Flüssigkeit mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muß die Rotfärbung mindestens 15 Minuten lang bestehen bleiben (Prüfung auf oxydierbare organische Verbindungen).

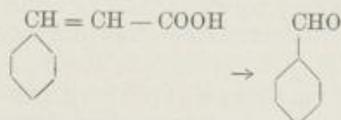
Alcohol absolutus. Die rote Farbe einer Mischung aus 10 cem absolutem Alkohol und 1 cem Kaliumpermanganatlösung darf nicht vor Ablauf

von 20 Minuten in Gelb übergehen: Prüfung auf einen Gehalt des Alkohols an Aldehyd und Methylalkohol.

Amylenum hydratum. 20 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) dürfen zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung innerhalb 10 Minuten nicht entfärben: Prüfung auf Gärungsamylalkohol und Amylen.

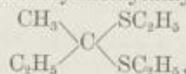
Aqua destillata. Werden 100 ccm destilliertes Wasser, nach Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure, bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt und 3 Minuten lang im Sieden erhalten, so darf die Flüssigkeit nicht entfärbt werden: Feststellung des Gehaltes an sog. „organischer Substanz“ und an salpetriger Säure im Wasser.

Cocaïnium hydrochloricum. 0,1 g Kokaïnhydrochlorid, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, muß eine Flüssigkeit liefern, welche durch 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung violett gefärbt wird: Prüfung auf Cinnamylecgoninmethylester; der Zinnsäureanteil desselben wird durch Permanganat zu Benzaldehyd oxydiert:



Gossypium depuratum. Die in 10 ccm eines mit siedendem Wasser bereiteten Auszuges der gereinigten Baumwolle (1 + 9), nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 3 Tropfen Kaliumpermanganatlösung entstehende Rotfärbung darf innerhalb 5 Minuten nicht verschwinden: Probe auf reduzierende Stoffe, z. B. Schwefeldioxyd bzw. Sulfit, welche zum Bleichen der Baumwolle benutzt werden und dem Präparat anhängend bleiben, falls es nicht sorgfältig ausgewaschen wurde.

Methylsulfonalum. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf nach dem Versetzen mit 10 ccm einer wässrigen Lösung von 1 g Methylsulfonal in 50 ccm siedendem Wasser nicht sofort entfärbt werden: Prüfung auf einen Gehalt an Dithioäthylmethyläthylmethan



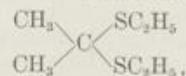
welches bei der Darstellung der Oxydation durch Kaliumpermanganat entgangen sein kann und dem Methylsulfonal anhängend bleibt.

Novocain. Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Novocain in 5 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so muß die violette Farbe des Permanganats sofort verschwinden (zum Unterschied von Kokaïnhydrochlorid).

Scopolaminum hydrobromicum. Werden 5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die rote Färbung innerhalb 5 Minuten nicht verschwinden (Prüfung auf Apotropin).

Spiritus. Die rote Farbe einer Mischung aus 10 ccm Weingeist und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung darf nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb übergehen (Prüfung auf Acetaldehyd und Methylalkohol).

Sulfonalum. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 ccm einer Lösung von 1 g Sulfonal in 50 ccm siedendem Wasser nicht sofort entfärbt werden: Prüfung auf einen Gehalt an Dithioäthylmethylmethan



welches bei der Darstellung der Oxydation durch Kaliumpermanganat entgangen sein kann und dem Sulfonal anhängend bleibt.

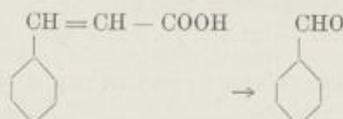
2. Arzneikörper, von welchen eine bestimmte Menge die bestimmte Menge Kaliumpermanganat reduzieren muß.

Acetum pyrolignosum rectificatum. 20 ccm Kaliumpermanganatlösung müssen, nach dem Versetzen mit einer Mischung aus 1 ccm gereinigtem Holzessig, 9 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure, die rote Farbe binnen 5 Minuten vollständig verlieren. Hierdurch wird die Reduktionsfähigkeit eines Empyreuma enthaltenden Holzessigs festgestellt, d. h. eines durch Rektifikation des Rohproduktes gewonnenen Präparates.

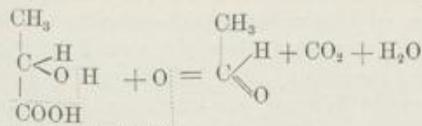
Acidum benzoicum. 0.1 g Benzoesäure muß mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben; diese Flüssigkeit scheidet, auf Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure, die Benzoesäure wieder aus; durch diese Mischung müssen 5 ccm Kaliumpermanganatlösung nach Verlauf von 4 Stunden fast vollständig entfärbt werden: Feststellung des Empyreumagehalts einer durch Sublimation gewonnenen Benzoesäure.

3. Bildung von charakteristisch riechenden Verbindungen bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf organische Körper.

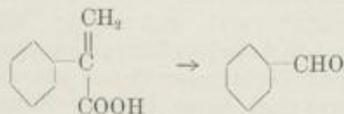
Acidum benzoicum. Eine Mischung aus 1 Teil Benzoesäure, 1 Teil Kaliumpermanganat und 10 Teilen Wasser, in einem lose verschlossenen Probierrohre einige Zeit auf 50° bis 60° erwärmt und dann abgekühlt, darf beim Öffnen des Probierrohres nicht nach Bittermandelöl riechen. Dies ist der Fall, wenn die Benzoesäure Zimtsäure enthält, die durch Permanganat zu Benzaldehyd oxydiert wird:



Acidum lacticum. Beim Erwärmen von Milchsäure mit Kaliumpermanganatlösung entwickelt sich der Geruch des Acetaldehyds:



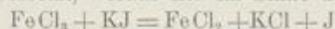
Atropinum sulfuricum. Spaltet man Atropin durch Schwefelsäure und fügt der mit Wasser versetzten Flüssigkeit einen kleinen Kristall Kaliumpermanganat hinzu, so riecht die Flüssigkeit nach Bittermandelöl. Identitätsreaktion für Atropasäure, welche durch Permanganat zu Benzaldehyd oxydiert wird:



Benzoë. 1 g feingepulverte, mit 0.1 g Kaliumpermanganat und 10 g Wasser erhitze Benzoë darf auch bei längerem Stehen einen Geruch nach Bittermandelöl nicht entwickeln: Prüfung der Siam-Benzoë auf zimsäurehaltige Sumatra-Benzoë (s. vorstehend: Acidum benzoicum).

4. Kaliumpermanganat zur Oxydation von Ferrosalz.

Ferrum carbonicum saccharatum, Ferrum oxydatum saccharatum, Ferrum pulveratum, Ferrum reductum, Ferrum sulfuricum siccum (s. die betreffenden Artikel) werden auf geeignete Weise durch Kaliumpermanganat oxydiert und die erhaltenen Eisenoxysalzlösungen mit Kaliumjodid versetzt, worauf sich im Sinne der Gleichung



Jod ausscheidet, das mittels $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

5. Kaliumpermanganat als Reagens auf verschiedene Arzneimittel.

Hydrogenium peroxydatum solutum. Versetzt man Wasserstoffsperoxydlösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und einigen cem Kaliumpermanganatlösung, so braust die Mischung auf (Sauerstoff), und die Farbe der Mischung verschwindet (es entsteht Mangansulfat).

Gewichtsanalytische Bestimmungen.

Das Arzneibuch macht von gewichtsanalytischen Bestimmungen nur wenig Gebrauch. Meist werden auf maÑanalytischem Wege quantitative Bestimmungen ausgeführt. Bei vielen organischen Arzneikörpern findet sich die Angabe, daß nach Verbrennen jener nur ein bestimmter Rückstand hinterbleiben darf. Die Menge dieses ist bei den einzelnen Arzneimitteln genau angegeben. Bei organischen Verbindungen beträgt der zulässige Verbrennungsrückstand meist 0,1^o/_o.

Durch Gewicht festgestellt werden soll bei einer größeren Anzahl von Arzneistoffen der Wassergehalt und der Aschengehalt.

Bestimmung des Wassergehaltes der Arzneikörper.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Austrocknen der Arzneikörper in passend zerkleinerter Form, wenn es sich um feste Körper handelt, entweder bei der Siedetemperatur des Wassers, also bei 100^o oder in einem auf 105^o geheizten geeigneten Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht des Rückstandes. Oft auch muß ein Glühen im Porzellan- oder Platintiegel vorgenommen werden, um die letzten Anteile Wasser auszutreiben.

Aschenbestimmungen.

Organisch-chemische Körper sind entweder leicht verbrennlich (Alkohol, Äther) oder schwer verbrennlich (Glyzerin) oder hinterlassen beim Verbrennen schwarze Kohle (Zucker), zu deren völliger Verbrennung oft starke und anhaltende Hitze erforderlich ist. Enthalten die organisch-chemischen Körper anorganische Verbindungen, so bleiben diese beim Verbrennen jener als sog. fixe Bestandteile zurück. Nicht immer sind diese in der Form in den organisch-chemischen Körpern enthalten, als welche sie beim Verbrennen solcher zurückbleiben. So werden z. B. die organisch-sauren Salze (Calciumoxalat, Kaliumbitartrat) beim Verbrennen in die kohlen-sauren Salze übergeführt, oder, wenn es sich um ein organisch-

saures Calciumsalz handelt, unter Fortgang von Kohlendioxyd in Calciumoxyd.

Die beim Verbrennen organisch-chemischer Körper zurückbleibenden, also unverbrennlichen Bestandteile werden als *Asche* bezeichnet.

Durch eine Aschenbestimmung in Arzneimitteln kann man etwaige Verunreinigungen solcher feststellen, oder aber man kann dadurch auch die ordnungsgemäße Beschaffenheit und Zusammensetzung eines Arzneimittels ermitteln, z. B. den richtigen Gehalt eines organisch-sauren Salzes an Metall (Bismut. subgallic., Bismut. subnitric., Bismut. subsalicyl.) usw.

Das Arzneibuch läßt den beim Verbrennen hinterbleibenden Rückstand in folgender Weise ermitteln:

Eine dem Einzelfall angemessene Menge Substanz wird in einem ausgeglühten und gewogenen Tiegel durch eine mäßig starke Flamme zunächst verkohlt und dann verascht. Um die Verbrennung der Hauptmenge der Kohle zu beschleunigen, wird die Flamme mehrmals für kurze Zeit unter dem Tiegel entfernt. Wird durch fortgesetztes mäßiges Erhitzen eine weitere oder völlige Veraschung nicht erreicht, so wird die Kohle mit heißem Wasser übergossen und der gesamte Tiegelinhalt durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt filtriert. Das Filter wird mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen, mit dem darauf verbliebenen Rückstand in den Tiegel gebracht, darin getrocknet und verascht. Sobald keine Kohle mehr sichtbar und der Tiegel erkaltet ist, wird das Filtrat und das zum Nachspülen des Filters benutzte Waschwasser in den Tiegel auf dem Wasserbade nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonatlösung eingedampft. Der nunmehr verbliebene Rückstand wird nochmals kurze Zeit schwach geglüht und nach dem Erkalten des Tiegels gewogen. Von dem ermittelten Gewicht ist der Aschengehalt des Filters abzuziehen.

Polarisation.

Die Feststellung des optischen Drehungsvermögens organischer Substanzen bietet uns vielfach eine Handhabe zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung solcher. Das Arzneibuch macht daher Angaben über das Verhalten gegenüber dem polarisierten Lichtstrahl bei Acidum camphoricum, Camphora, Saccharum, Saccharum lactis, Scopolaminhydrobromid und den ätherischen Ölen.

In dem physikalischen Teil der „Schule der Pharmazie“ sind das Wesen der Polarisation und die Polarisations-Apparate eingehend erörtert worden.

Den direkt abgelesenen Drehungswinkel bezeichnet man mit α , bezogen auf eine Länge des Beobachtungsrohres von 100 mm und bei gelbem Natriumlicht. Dieses wird mit *D* bezeichnet, weil die gelbe Linie im Spektrum des Natriumlichtes mit dem Buchstaben *D* des Spektrums zusammenfällt. Bei der Feststellung des Drehungswinkels ist die Temperatur von Einfluß. Sie muß also bei den Beobachtungen berücksichtigt werden.

Sagt das Arzneibuch z. B. bei Oleum Citri

$$\alpha_{D20^{\circ}} + 58^{\circ} \text{ bis } 65^{\circ}$$

so heißt das: Citronenöl dreht die Ebene des polarisierten Lichtes rechts und zwar beträgt der Drehungswinkel α bei Natriumlicht (D) und der Temperatur von 20° im 100 mm-Rohr beobachtet $+58^{\circ}$ bis $+65^{\circ}$.

Den Drehungswinkel α bestimmt man bei Flüssigkeiten, die keine einheitlichen chemischen Stoffe sind, wie z. B. die ätherischen Öle. Bei einheitlichen chemischen Körpern pflegt man die spezifische Drehung zu ermitteln, d. h. man berücksichtigt bei Feststellung des Drehungswinkels α neben Temperatur und der Rohrlänge auch das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bzw. die Konzentration der zur Polarisation verwendeten Lösung. Um zu kennzeichnen, daß die spezifische Drehung einer Flüssigkeit bestimmt wurde, setzt man den Drehungswinkel α in eine eckige Klammer.

Bei an und für sich aktiven Flüssigkeiten ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

wobei α der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge des Beobachtungsrohrs in Dezimetern und d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet.

Für Lösungen optisch aktiver Körper in indifferenten Lösungsmitteln ist.

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

wobei c die Anzahl Gramm aktiver Substanz in 100 cem Lösung (Konzentration) bedeutet oder

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

wobei p = Prozentgehalt an aktiver Substanz in 100 g der Lösung, indem $p \cdot d = c$ ist.

Nur bei einer geringen Zahl aktiver Körper z. B. Rohrzucker ist das spezifische Drehungsvermögen eine konstante Größe, meistens ändert es sich mit Änderung der Konzentration und der Art des Lösungsmittels.

Alkaloidbestimmungen.

Das Arzneibuch läßt Alkaloidbestimmungen in Drogen, Extrakten, Tinkturen meist auf titrimetrischem Wege ausführen. Bei den Präparaten

Coffeinum-Natrium salicylicum, *Theobromino-natrium salicylicum*, *Extractum Hydrastis fluidum* und bei *Rhizoma Hydrastis* wird die Menge des abgeschiedenen Alkaloids gewogen.

Volumetrische Analyse.

(Maßanalyse.)

Die Maßanalyse oder volumetrische Analyse bestimmt die Menge eines Körpers nach der verbrauchten Anzahl von Kubik-

zentimetern (ccm) eines Reagenzes, durch welches eine gewisse Erscheinung (Niederschlag, Farbenveränderung) bedingt und hierdurch der Endpunkt der Reaktion angezeigt wird. Vielfach sind es nicht die aufeinander reagierenden Körper, durch welche der Endpunkt der Reaktion bemerkbar wird, sondern man bedient sich hierzu eines dritten Körpers und nennt diesen Indikator.

Die bei diesen Bestimmungen gebräuchlichen Reagenzien bestehen in Lösungen von bestimmtem Gehalt und werden Probe-
flüssigkeiten, volumetrische Lösungen oder Maßflüssigkeiten genannt. Nach dem Namen Titerflüssigkeiten (abgeleitet von dem französischen titre, Gehalt) trägt die Maßanalyse auch die Bezeichnung Titriermethode.

Mittels dieser Methode bestimmt man:

1. Säuren nach der zur genauen Sättigung nötigen Menge eines titrierten Alkalis (Acidimetrie);
2. Alkalien, ätzende wie kohlensaure, nach der zur Sättigung nötigen Menge einer titrierten Säure (Alkalimetrie);
3. Oxydulsalze nach der zur höheren Oxydation erforderlichen Menge eines titrierten Oxydationsmittels, z. B. des Kaliumpermanganats (Oxydationsanalyse);
4. Körper, welche aus Kaliumjodid Jod frei machen (z. B. freies Chlor, Eisenoxydsalze), nach der Menge titrierter Natriumthiosulfatlösung, welche das frei werdende Jod bindet (Jodometrie);
5. Chloride, Bromide, Jodide, Cyanid nach der Menge titrierter Silbernitratlösung, welche zur vollständigen Fällung derselben nötig ist; in gleicher Weise das Silber durch die zur Ausfällung notwendige Menge titrierter Kochsalzlösung (Fällungsanalysen).

Acidimetrie und Alkalimetrie werden auch unter der Bezeichnung Sättigungsanalyse zusammengefaßt.

Für das maÑanalytische Arbeiten dienen als MaßgefäÑe bzw. Maßinstrumente:

Büretten, Pipetten, Kolben, Zylinder.

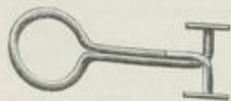


Abb. 6. Quetschhahn a.



Abb. 7. Quetschhahn b.

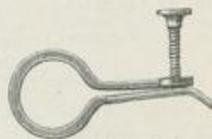


Abb. 8. Quetschhahn c.

Büretten.

Unter Büretten versteht man einseitig verschließbare, gegen 12 mm Durchmesser zeigende und in der Regel 50 bis 60 cm lange Glasröhre, welche eine in Kubikzentimeter (ccm) und $\frac{1}{10}$ Kubik-

zentimeter ($\frac{1}{10}$ cem) eingeteilte Skala tragen und zum Abmessen der in Reaktion tretenden volumetrischen Lösungen benutzt werden.



Abb. 9. Verschluss einer Bürette mittels eines Quetschhahnes.



Abb. 10. Quetschhahn-bürette ohne Quetschhahn.

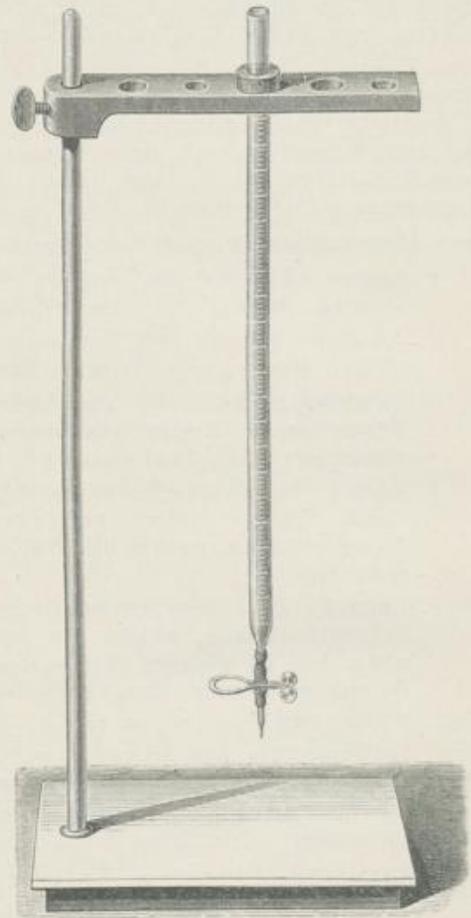


Abb. 11. Quetschhahnbürette an einem hölzernen Stativ.

Der Verschluss der Büretten wird entweder mittels Gummischlauchs und Quetschhahns (Quetschhahnbüretten) oder mittels Glashahns (Glashahnbüretten) bewirkt.

Abb. 6—8 zeigen verschiedene Formen der gebräuchlichen Quetschhähne, mit welchen der Gummischlauch, wie in Abb. 9, verschlossen wird.

Drückt man die beiden Knöpfe des Quetschhahns mit Daumen und Zeigefinger ein wenig zusammen, so öffnet sich der Gummischlauch, und der Inhalt der Bürette tropft aus dem unterhalb des

Gummischlauchs sich befindenden zugespitzten Glasrohr heraus. Durch Wiederentfernen der Knöpfe voneinander kann die Bürette augenblicklich geschlossen werden. Der in Abb. 8 abgebildete Quetschhahn ermöglicht ein Verschließen und Öffnen des Gummischlauchs durch ein Schraubengewinde. Abb. 10 zeigt eine Quetschhahnbürette ohne Quetschhahn, Abb. 11 eine solche mit Quetschhahn, welche an einem hölzernen Stativ befestigt ist.

Bei den Glashahnbüretten, welche ganz aus Glas bestehen und daher zu allen bei der Maßanalyse in Betracht kommenden Flüssig-



Abb. 12. Glashahnbürette.

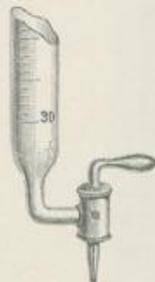


Abb. 13. Glashahnbürette mit seitlichem Hahn.

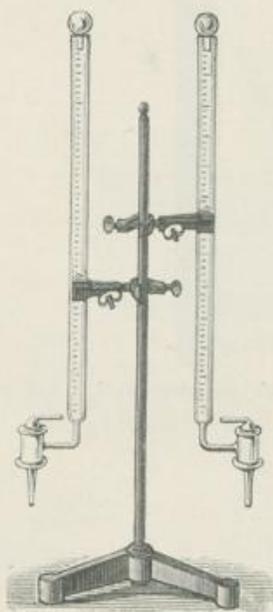


Abb. 14. Glashahnbüretten an einem eisernen Stativ.

keiten benutzt werden können, befindet sich der Glashahn entweder in der Verlängerung des Glasrohrs oder zur Seite desselben (Abb. 12 u. 13).

Zum Befestigen der Büretten verwendet man neuerdings mit Vorliebe eiserne Stativ, wie ein solches Abb. 14 mit zwei Glashahnbüretten veranschaulicht.

Neben den Ausflußbüretten sind auch Ausgußbüretten in Gebrauch, von welchen Abb. 15 und 16 zwei Formen wiedergeben.

Zweckmäßig befestigt man diese Ausgußbüretten auf einer hölzernen Unterlage.

Beim Gebrauch dieser Büretten neigt man die Form der Abb. 15 schwach seitlich und veranlaßt hierdurch ein Austropfen der Flüssigkeit aus dem dünneren Schenkel. Bei der Form der Abb. 16 ver-

schließt man die weitere, in der Zeichnung rechts befindliche Öffnung mit dem Finger, neigt das Rohr seitlich und bewirkt durch vorsichtiges Heben des Fingers ein Austropfen. —



Abb. 15. Ausgüßbürette *a*.



Abb. 16. Ausgüßbürette *b*.



Abb. 17. Füllen der Bürette mittels Glastrichters.

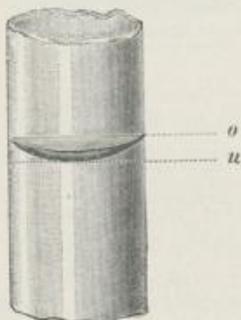


Abb. 18. Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

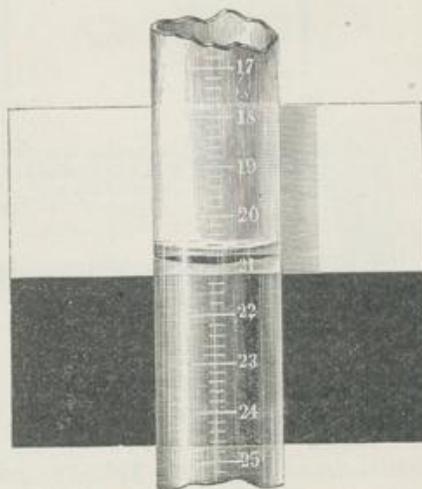


Abb. 19. Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

Das Füllen von Büretten geschieht mittels eines Trichterchens, dessen Ablaufende zweckmäßig etwas gekrümmt ist (Abb. 17), so

daß die einlaufende Flüssigkeit an der Wandung der Bürette herabläuft.

Hierdurch wird ein Spritzen und die Bildung von störenden Luftblasen vermieden. Vor dem Gebrauch der gefüllten Bürette hat man das Einfülltrichterchen zu entfernen und darauf zu achten, daß

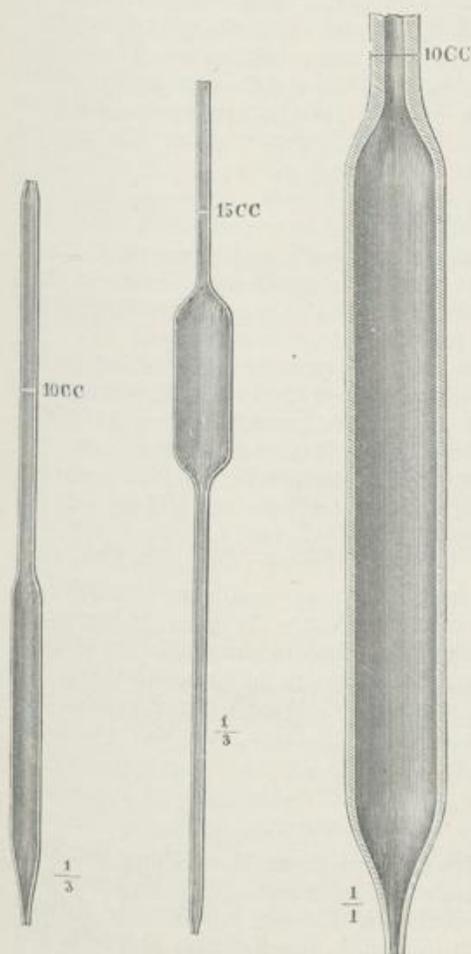


Abb. 20.
Pipette a.

Abb. 21.
Pipette b.

Abb. 22.
Pipette c.

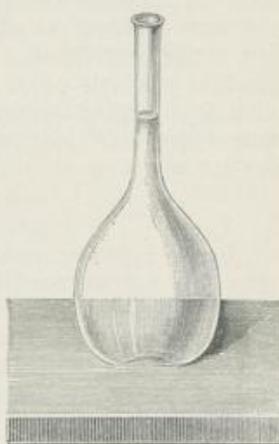


Abb. 23. Meßkolben.

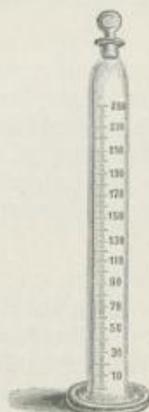


Abb. 24.
Meßzylinder.

die Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette durch nachlaufende Tropfen aus dem oberen, nicht gefüllten Teil nicht mehr verändert wird. Erst dann verzeichnet man den Stand der Flüssigkeit, den sie an der Skala einnimmt. Das Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette kann, da jene dem Auge zwei konkave Krümmungen (oben *o*, unten *u*, Abb. 18) darbietet, auf zweierlei Art geschehen. Man ist allgemein

dahin übereingekommen, dass man bei durchsichtigen Flüssigkeiten die untere konkave Krümmung u , den unteren Meniskus, zum Ablesen wählt, bei undurchsichtigen Flüssigkeiten hingegen, wie bei Kaliumpermanganat- und Jodlösung, den oberen Meniskus. Wichtig für ein richtiges Ablesen ist es, daß die Flüssigkeitsoberfläche und das Auge in der gleichen horizontalen Ebene sich befinden. Um ein schärferes Ablesen zu ermöglichen, benutzt man ein halb schwarzes, halb weißes Stück Papier (Abb. 19) und hält es so hinter der Flüssigkeitsschicht, daß die schwarze Hälfte sich wenige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Die untere konkave Krümmung derselben spiegelt sich dann auf der weißen Hinterwand schwarz ab.

Pipetten.

Unter Pipetten versteht man verschieden gestaltete, meist ausgebauchte zugespitzte Glasrohre, die mit einer Marke versehen sind, bis zu welcher eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Flüssigkeit aufgesogen werden kann (Abb. 20, 21, 22).

In der Neuzeit bringt man auch Pipetten in den Verkehr, die oberhalb der Ausbauchung und des Eichstriches noch eine kugelige Erweiterung tragen. Diese hat den Zweck zu verhindern, daß beim Aufsaugen der Flüssigkeiten diese in die Mundhöhle eintreten.

Zum Unterschiede von den soeben besprochenen Pipetten, den Vollpipetten, gibt es auch graduierte Pipetten, (Maßpipetten), das sind solche, die eine Teilung in ccm und $\frac{1}{10}$ ccm tragen.

Die Pipetten sind so geeicht, daß eine bestimmte Auslaufzeit der Flüssigkeit vorgesehen ist und der letzte Tropfen in dem zugespitzten Ende der Glasröhre hängen, also unberücksichtigt bleiben kann. Ein Ausblasen des letzten Tropfens ist daher unstatthaft. In jedem Falle ist es notwendig, vor dem Gebrauch der Pipetten und anderer Maßinstrumente durch Nachwägen sich von der richtigen Eichung zu überzeugen.

Kolben und Zylinder.

Die Maßkolben und Maßzylinder werden zur Herstellung größerer Mengen von Maßflüssigkeiten benutzt. Man bevorzugt hierzu besonders die Maßkolben (Abb. 23), da bei diesen die den Inhalt nach Kubikzentimetern angegebende Marke in dem Hals des Kolbens sich befindet. Die Flüssigkeitsoberfläche hat hierdurch einen geringeren Durchmesser als in dem Maßzylinder (Abb. 24) und gestattet daher ein schärferes Einstellen.

Neuerdings bringt man auch Maßkolben (Abb. 25) in den Handel, welche oberhalb der Marke eine kugelige Ausbauchung haben, um beim Durchmischen der Flüssigkeit dieser einen größeren Spielraum im Kolben zu gewähren.

Als Einheitsflüssigkeitsmaß gilt das Liter. Der Inhalt einer Literflasche oder eines Litergefäßes ist dem Gewicht der Wasser-

menge gleich, welche bei $+4^{\circ}$ C im luftleeren Raum gewogen, einen Würfel von $\frac{1}{10}$ Meter Seitenlänge anfüllt.

Da nun ein Abwägen und Einstellen von Flüssigkeiten bei $+4^{\circ}$ und im luftleeren Raume Unbequemlichkeiten und Schwierigkeiten zur Folge hat, schlug Friedrich Mohr, der sich um die Ausbildung der Maßanalyse große Verdienste erworben hat, vor, ein Abwägen der Flüssigkeitsmengen bei $17,5^{\circ}$ C vorzunehmen.

Verfährt man nach Mohr, so ist zu berücksichtigen, daß das Volum einer Flüssigkeit bei $17,5^{\circ}$ C ein anderes Gewicht besitzt als das gleiche Volum der gleichen Flüssigkeit bei $+4^{\circ}$ C. Bei Wasser z. B. sind 997,8 g diejenige Wassermenge von $17,5^{\circ}$ C, welche, in der Luft gewogen, denselben Raum einnehmen wie 1000 g Wasser von $+4^{\circ}$ C, im luftleeren Raum gewogen. Das Gewicht des Mohrschen Liters ist daher verschieden von dem des Normalliters.

Will man daher bei maßanalytischen Arbeiten keine Fehler begehen, so muß man darauf achten, daß nur Maßgefäße zur Verwendung gelangen, die sich entweder auf das Mohrsche Liter als Einheit oder das Normalliter als Einheit beziehen, die also einheitlich geeicht sind.

Es empfiehlt sich unter allen Umständen, vor dem Gebrauch der Maßinstrumente diese auf das genaueste auf ihre Richtigkeit zu prüfen (siehe oben!).

Herstellung der Maßflüssigkeiten.

Die Maßflüssigkeiten werden nach ihrem Gehalt an reaktionsfähiger Verbindung in solche mit empirischem Gehalt und in Normalflüssigkeiten (Normallösungen) unterschieden. Die Maßflüssigkeiten mit empirischem Gehalt enthalten eine bestimmte Menge des wirksamen Körpers, welche in bestimmte Beziehung zu der Menge des zu prüfenden Körpers gebracht ist, z. B. 1 ccm Maßflüssigkeit entspricht bei Anwendung von 10 g Untersuchungskörper 1% des betreffenden Wertes.

Die Normallösungen enthalten eine zum Atom- bzw. Molekulargewichte des wirksamen Körpers in einem einfachen Verhältnis stehende Menge, und zwar stellt man die Normallösungen derartig, daß im Liter (1000 ccm) das Grammgewicht eines Äquivalentes der Verbindung oder eines Teiles derselben $\left(\frac{1}{10}, \frac{1}{100}\right)$ enthalten ist. Im letzteren Falle heißt die Lösung Zehntel-Normal $\left(\frac{n}{10}\right)$ oder Hundertstel-Normal $\left(\frac{n}{100}\right)$.



Abb. 25. Maßkolben mit kugelförmiger Ausbauchung über der Marke.

Das Äquivalent der Salzsäure, HCl, ist gleich $1,01 + 35,46 = 36,47$. Unter Normal-Salzsäure wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 l 36,47 g HCl oder 145,88 g der officinellen 25proz. Salzsäure enthält. In 1 ccm der Normalsalzsäure $\left(\frac{n}{1} \text{HCl}\right)$ sind daher enthalten 0,03647 g HCl, in 1 ccm $\frac{n}{10} \text{HCl} = 0,003647 \text{ g HCl}$, in 1 ccm $\frac{n}{100} \text{HCl} = 0,0003647 \text{ g HCl}$.

Das Äquivalent des Kaliumhydroxyds, KOH, ist gleich $39,10 + 16 + 1,01 = 56,11$; unter Normal-Kalilauge wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 l 56,11 g Kaliumhydroxyd enthält. In 1 ccm der Normal-Kalilauge $\left(\frac{n}{1} \text{KOH}\right)$ sind daher enthalten 0,05611 g KOH, in 1 ccm $\frac{n}{10} \text{KOH} = 0,005611 \text{ g KOH}$, in 1 ccm $\frac{n}{100} \text{KOH} = 0,0005611 \text{ g KOH}$.

Das Molekulargew. des Silbernitrats NO_3Ag ist gleich $14,01 + 48 + 107,88 = 169,89$; unter Zehntel-Normal-Silberlösung $\left(\frac{n}{10} \text{NO}_3\text{Ag}\right)$ wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 l 16,989 g Silbernitrat enthält. In 1 ccm $\frac{n}{10} \text{NO}_3\text{Ag}$ sind daher enthalten 0,016989 g NO_3Ag .

Bringt man eine gleiche Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{1} \text{HCl}$ und $\frac{n}{1} \text{KOH}$ zusammen, so findet, da Salzsäure und Kaliumhydroxyd nach Äquivalentgewichten aufeinander einwirken:



eine völlige Sättigung statt.

Verwendet man an Stelle der Salzsäure Schwefelsäure zur Sättigung von Kaliumhydroxyd, so sind zur völligen Sättigung von 1 Molekül Schwefelsäure 2 Moleküle Kaliumhydroxyd erforderlich:



Man würde daher bei Verwendung einer Schwefelsäure, welche das Grammgewicht des Moleküls $\text{SO}_4\text{H}_2 = 32,07 + 64 + 2,02 = 98,09$ im Liter Flüssigkeit enthält, zur völligen Sättigung das doppelte Volum einer $\frac{n}{1} \text{KOH}$ gebrauchen. Man verwendet aus Bequemlich-

keitsrücksichten bei zweibasischen Säuren daher zur Herstellung einer Normallösung nur das halbe Äquivalent, also bei der Schwefelsäure $\frac{98,09}{2} = 49,045 \text{ g SO}_4\text{H}_2$ auf 1 l Flüssigkeit. Es werden dann

10 ccm $\frac{n}{1} \text{SO}_4\text{H}_2$ auch 10 ccm $\frac{n}{1} \text{KOH}$ sättigen.

Unter Normallösung in diesem erweiterten Sinne versteht man daher die Flüssigkeit, von welcher 1 l das Grammgewicht eines ein Wasserstoffatom ersetzbaren Äquivalentes einer Verbindung enthält.

Die Herstellung der Maßflüssigkeiten muß mit großer Sorgfalt geschehen. Man hat sich zuvor von der Reinheit des betreffenden Körpers zu überzeugen, das Abwägen desselben so genau wie möglich vorzunehmen, den Körper zunächst in einer kleinen Menge Flüssigkeit zu lösen und dann erst bis zu einem bestimmten Volumen bei einer Temperatur von $17,5^{\circ}\text{C}$ die Lösung aufzufüllen. Eine öftere Nachprüfung des Titors ist durchaus notwendig und besonders dann auszuführen, wenn die betreffende Maßflüssigkeit längere Zeit außer Gebrauch war, da trotz sorgfältiger Aufbewahrung die Maßflüssigkeiten mit der Zeit Veränderungen erleiden können.

Sättigungsanalyse.

Die Sättigungsanalysen zerfallen in acidimetrische und alkalimetrische und gründen sich darauf, daß Säuren und Alkalien sich sättigen. Um den Endpunkt der Sättigung zu erfahren, d. h. um festzustellen, daß nach dem Zusammenbringen von Säure mit Alkali weder die eine noch das andere im Überschuß vorhanden ist, bedarf man dritter Körper, sogenannter Indikatoren, welche das Eintreten gewisser Färbungen oder Fällungen bewirken und damit den Endpunkt der Reaktion anzeigen.

Die modernen Anschauungen über die Art der Reaktionen, die sich zwischen Säuren und Basen in wässriger Lösung vollziehen, beruhen auf der Annahme, daß es sich hierbei um Reaktionen zwischen ihren Ionen handelt.

Unter Ionen versteht man die in elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen gespaltenen Moleküle einer chemischen Verbindung (s. II. Teil dieses Werkes).

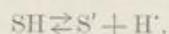
Die Spaltung der Moleküle in wässriger Lösung in Ionen wird als elektrolytische Dissoziation oder Ionisation bezeichnet. Die Eigenschaften der Säuren, Basen und Salze hängen von der Art ihrer Ionenspaltung ab. Diejenigen Säuren oder Basen, welche bei gleicher Verdünnung am meisten ionisiert sind, sind die „stärksten“.

Allen Säuren gemeinsam ist die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röten, die Basen andererseits bläuen rotes Lackmuspapier.

Man sucht nun diese Eigenschaft in dem, was einerseits den Säuren, andererseits den Basen gemeinsam ist, das sind bei den Säurelösungen die Wasserstoff-Ionen, bei den Basen die Hydroxyl-Ionen. Man sagt daher, ein Wasserstoff-Ion verursacht saure, ein OH-Ion alkalische Reaktion.

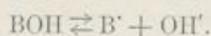
Man denkt sich demgemäß die Säure in das positive H-Ion und in das negative Säure-Ion zerfallen, während die Basen in das negative Hydroxyl-Ion und in das positive Metall-Ion dissoziiert

sind. Für eine einbasische Säure drückt man diese Spaltung durch das folgende Bild aus:

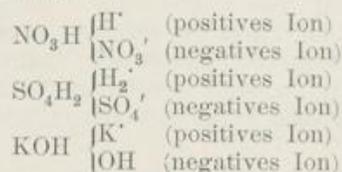


in welchem S' der Säurerest (das Anion) und H' das Wasserstoff-Ion (das Kation) ist.

Die Spaltung einer Base läßt sich durch das folgende Bild veranschaulichen:



So sind z. B. ionisiert:



Das positive Ion ist also das Kation, das negative Ion oder Säurerest das Anion.

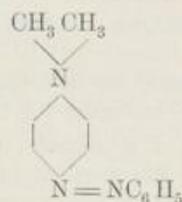
Soll nun ein Farbstoff als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen benutzt werden, so muß er selbst sauer oder basisch sein, damit er mit den Basen oder Säuren gut dissoziierte Salze bilden kann, und zwar muß der Indikator im dissoziierten Zustande eine andere Farbe haben als im nicht dissoziierten.

Ist der Farbstoff eine schwache Säure, welche im nicht dissoziierten Zustande keine Farbe besitzt, und ist das negative Säure-Ion rot gefärbt, z. B. bei dem Phenolphthaleïn, so wird dieser Farbstoff in saurer Lösung farblos bleiben, in alkalischer hingegen, in welcher er mit dem Alkali ein gut dissoziierendes Salz bildet, rot gefärbt.

Die vom Arzneibuch in Anwendung gezogenen Indikatoren besitzen meist Säurecharakter; es sind dies das bereits genannte

Phenolphthaleïn, ferner
das Jodeosin,
das Hämatoxylin.

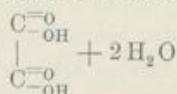
Der im Arzneibuch verwendete Indikator p-Dimethylaminoazobenzol



ist eine Base, die mit Säuren Rotfärbung gibt. Dieser Indikator ist nur bei Verwendung von Mineralsäuren, nicht von organischen Säuren, verwendbar.

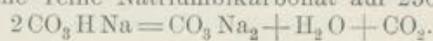
Um mit Normalsäuren (z. B. $\frac{n}{1}$ HCl) und Normallaugen (z. B.

$\frac{n}{1} \text{NaOH}$) Titrationen ausführen zu können, muß man zunächst darauf Bedacht nehmen, solche Normallösungen von genauestem Gehalt herzustellen. Wir wissen, daß eine Normalsalzsäure eine Flüssigkeit ist, welche in 1 l 36,47 g HCl oder 145,88 g der officinellen 25prozentigen Salzsäure enthält, aber wir haben noch nicht erfahren, wie eine verdünnte Salzsäure von genau diesem Gehalt erhalten werden kann. Zur Bereitung einer ersten volumetrischen Lösung muß die erforderliche Substanz auf der Wage mit Gewichten abgewogen werden. Hierzu eignet sich jedoch die flüchtige Salzsäure nicht. Man benutzt daher zur Grundlage einer volumetrischen Normal-Säurelösung eine bei mittlerer Temperatur feste und kristallisierende, daher leicht in chemischer Reinheit zu erhaltende Säure. Dies ist die mit 2 Molekülen Wasser kristallisierende Oxalsäure:



Das Molekulargewicht derselben beträgt 126,06. Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure; zur Herstellung einer Normal-Oxalsäure wird man daher $\frac{126,06}{2} = 63,03$ g der kristallisierten Säure auf 1 l Flüssigkeit verwenden.

Man kann aber auch von dem in chemischer Reinheit erhältlichen Natriumcarbonat als Gewichtsgrundlage für die Maßanalyse ausgehen. Ein solches wird erhalten, indem man das in Kristalldrusen erhältliche reine Natriumbikarbonat auf 250° erhitzt:



Man kann zum Einstellen der Salzsäure auf $\frac{n}{1}$ Natriumcarbonatlösung Dimethylaminoazobenzol als Indikator verwenden.

Die Ausführung von Sättigungsanalysen mag an folgenden Beispielen erläutert sein:

1. In einer Kalilauge von unbestimmtem Gehalt soll die in 6 Litern enthaltene Menge Kaliumhydroxyd bestimmt werden.

Man mißt mit einer Pipette 10 cem der betreffenden Kalilauge ab, gibt sie in ein Becherglas oder ein Kölbchen (Erlenmeyer), fügt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, wodurch sich die Flüssigkeit rot färbt und läßt, indem man das Becherglas (Kölbchen) mit der einen Hand in kreisender Bewegung erhält, aus einer Bürette, deren Hahn man mit der anderen Hand allmählich und nur wenig öffnet, soviel Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ HCl heraustropfen, bis die rote Farbe der Flüssigkeit gerade verschwunden, bis also die Sättigung der Kalilauge durch die Salzsäure eine vollständige ist. Man kann auch, um die Farbenveränderung gut zu beobachten, das Becherglas mit der zu titrierenden Flüssigkeit auf eine weiße Unterlage (ein Stück weißes Papier) stellen und während des Zutropfenlassens aus der Bürette mit einem Glasstabe die Flüssigkeit mit den Tropfen der einfallenden volumetrischen Lösung mischen.

Bei Verwendung von Lackmuslösung als Indikator, welche durch die Kalilauge blau gefärbt wird, macht sich der Endpunkt der Sättigung durch die

Salzsäure an dem Auftreten einer zwiebelroten Färbung bemerkbar. Ein Überschuß an Säure führt diesen Farbenton in Rot über.

Gesetzt, es seien, um die in den verwendeten 10 ccm Kalilauge enthaltene Menge Kaliumhydroxyd zu sättigen, 7,3 ccm $\frac{n}{1}$ HCl erforderlich. Da diese einer

gleichen Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ KOH entsprechen, und da 1 ccm der letzteren 0,05611 g KOH (s. oben) enthält, so berechnet sich der Gehalt bei 7,3 ccm auf $0,05611 \cdot 7,3 = 0,409603$ g. In 10 ccm der geprüften Kalilauge sind 0,409603 g KOH enthalten, in 6 Litern daher $0,409603 \cdot 600 = 245,7618$ g.

2. In einer verdünnten Schwefelsäure von unbekanntem Gehalt soll der Prozentgehalt an SO_4H_2 bestimmt werden.

Man wiegt 10 g der zu prüfenden Schwefelsäure ab, verdünnt mit etwas Wasser, versetzt mit wenigen Tropfen Dimethylaminoazobenzollösung und tropft aus einer Bürette so lange $\frac{n}{1}$ KOH hinzu, bis die rote Farbe der Flüssigkeit in

gelblich übergegangen ist. Werden hierzu 13,4 ccm $\frac{n}{1}$ KOH gebraucht, so berechnet sich der Gehalt der verdünnten Schwefelsäure wie folgt:

$13,4 \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ KOH}$ entsprechen einer gleichen Anzahl ccm $\frac{n}{1} \text{ SO}_4\text{H}_2$.

1 ccm der letzteren enthält 0,049045 g SO_4H_2 , demnach $13,4 \text{ ccm} = 0,049045 \cdot 13,4 = 0,657203$.

In 10 g der geprüften Schwefelsäure sind 0,657203 g SO_4H_2 enthalten. Der Prozentgehalt derselben beträgt daher 6,57203.

3. Eine durch Natriumsulfat verunreinigte calcinierte Soda soll auf den Gehalt an letzterer geprüft werden.

Um Carbonate zu bestimmen, übersättigt man zweckmäßig mit einer Normalsäure, erwärmt bis zum vollständigen Anstreifen der Kohlensäure auf dem Wasserbade und titriert den Überschuß der verwendeten Normalsäure zurück.

Man wägt 1 g des verunreinigten Natriumcarbonats ab, löst in 10 g Wasser, versetzt mit 20 ccm $\frac{n}{1} \text{ SO}_4\text{H}_2$ und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf titriert man nach Hinzufügung eines Indikators mit $\frac{n}{1}$ KOH bis zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure zurück.

Verbraucht man hierzu 4,5 ccm $\frac{n}{1}$ KOH, so haben von den 20 ccm $\frac{n}{1} \text{ SO}_4\text{H}_2$ $20 - 4,5 = 15,5$ ccm zur Sättigung des Natriumcarbonats gedient.

1 ccm SO_4H_2 entspricht 0,053 g CO_2Na_2 [$\text{CO}_2\text{Na}_2 = 106$: das maßanalytische Äquivalent beträgt daher 53], die verbrauchten 15,5 ccm = $0,053 \cdot 15,5 = 0,8215$ g. In der verunreinigten calcinierten Soda sind demnach 82,15% CO_2Na_2 enthalten.

Bei Verwendung von Dimethylaminoazobenzol als Indikator kann man Carbonate mit Mineralsäuren direkt titrieren; man braucht also nicht zu übersättigen, um die Kohlensäure auszutreiben.

4. Säure-, Ester- und Verseifungszahlen.

Organische Säuren finden sich besonders in den Fetten und fetten Ölen, auch in ätherischen Ölen, Balsamen, Harzen, Wachs, teils in freier, teils in gebundener Form. Der säurebindende Körper ist ein Alkohol, bei den Fetten der dreisäurige Alkohol Glycerin, in ätherischen Ölen vielfach auch ein Phenol.

Die freien Säuren lassen sich durch Titrieren mit $\frac{n}{1}$ Kalilauge

oder entsprechende Verdünnungen dieser titrieren. Aber auch die in organischer Bindung, z. B. die mit Alkoholen oder Phenolen als Ester vorhandenen Säuren lassen sich durch Behandeln mit Alkali, besonders leicht mit alkoholischer Kalilauge, in der Wärme sättigen. Hierbei werden die Ester zerlegt („verseift“).

Die Bestimmung der Säure-, Ester-, bzw. Verseifungszahl wird zur Beurteilung der Reinheit und Unverfälschtheit von Fetten, fetten und ätherischen Ölen, Balsamen, Harzen und Wachsarten herangezogen.

Bestimmung des Säuregrads, der Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl.

a) Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Kalilauge, die notwendig ist, um die in 100 g Fett vorhandene freie Säure zu neutralisieren.

Zur Bestimmung der freien Säure werden 5 bis 10 g Fett in 30 bis 40 ccm einer säurefreien Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Äther gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge unter Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung als Indikator titriert. Sollte während der Titration ein Teil des Fettes sich ausscheiden, so muß von dem Lösungsgemisch von neuem zugesetzt werden.

Beispiel. Angenommen, es seien 5,07 g Schweineschmalz angewendet und zur Titration 0,9 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge (= 0,09 ccm Normal-Kalilauge) verbraucht worden, so berechnet sich der Säuregrad nach dem Ansatz

$$\frac{0,09 \cdot 100}{5,07} = 1,78.$$

b) Die Säurezahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd notwendig sind, um die in 1 g Wachs, Harz oder Balsam vorhandene freie Säure zu neutralisieren.

Die Bestimmung wird nach den bei den einzelnen Artikeln gegebenen Vorschriften ausgeführt.

Beispiel. Angenommen, es wurde 1 g Kopaivabalsam angewendet und es wurden zur Neutralisation der freien Säure 2,8 ccm weingeistige $\frac{n}{2}$ Kalilauge (1 ccm weingeistige $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 28,055 mg Kaliumhydroxyd) verbraucht, so berechnet sich die Säurezahl nach dem Ansatz

$$\frac{2,8 \cdot 28,055}{1} = 78,55.$$

c) Unter Verseifungszahl versteht man die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxyd, die zur Bindung der in 1 g Fett, Öl, Wachs und Balsam enthaltenen freien Säure und zur Zerlegung der Ester erforderlich ist.

Die Bestimmung der Verseifungszahl wird, sofern bei einzelnen Artikeln nicht besondere Vorschriften gegeben sind, in folgender Weise ausgeführt:

Man wägt 1 bis 2 g des zu untersuchenden Stoffes in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 ccm Inhalt ab, setzt 25 ccm weingeistige $\frac{n}{2}$ Kalilauge hinzu und verschließt das Kölbchen mit einem durchbohrten Kork, durch dessen Öffnung ein 75 cm langes Kühlrohr aus Kaliglas führt. Man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden. Um die Verseifung zu vervollständigen, mischt man den Kolbeninhalt durch öfteres Umschwenken, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kork und an das Kühlrohr. Man titriert die vom Wasserbade genommene, noch heiße Seifenlösung nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung sofort mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurück (1 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure = 0,028055 g Kaliumhydroxyd, Phenolphthalein als Indikator).

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche in gleicher Weise, aber ohne Anwendung des betreffenden Stoffes auszuführen, um den Wirkungswert der weingeistigen Kalilauge gegenüber der $\frac{n}{2}$ Salzsäure festzustellen.

Beispiel. Angenommen, es seien angewendet 1,562 g Öl, die zur Verseifung zugesetzten 25 ccm weingeistige Kalilauge entsprechen 23,5 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure, und es seien 12,8 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure zur Neutralisation des nach der Verseifung noch vorhandenen freien Kaliumhydroxyds erforderlich gewesen. Demnach ist eine 23,5 — 12,8 = 10,7 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure entsprechende Menge Kaliumhydroxyd zur Verseifung des angewendeten Öles erforderlich gewesen. Die Verseifungszahl berechnet sich daher nach dem Ansatz

$$\frac{10,7 \cdot 28,055}{1,562} = 192,2$$

d) Die Esterzahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g ätherischem Öl oder Wachs vorhandenen Ester erforderlich sind.

Die Esterzahl ergibt sich somit als Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl.

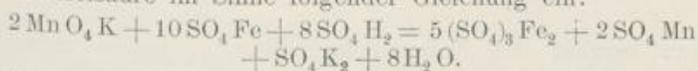
Die Bestimmung der Esterzahl erfolgt nach der im Einzelfalle gegebenen Vorschrift.

Oxydations- und Reduktionsanalyse.

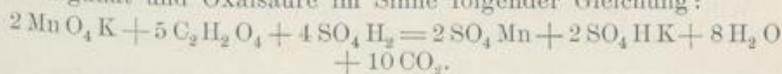
Diese Bestimmungen gründen sich darauf, daß leicht Sauerstoff aufnehmende Verbindungen andere Körper, welche ihn leicht abgeben, reduzieren. Kennt man den Gehalt der oxydierenden Flüssigkeit, so kann man aus der verbrauchten Menge derselben auch die Menge des der Oxydation bzw. Reduktion unterworfenen Körpers berechnen.

Als Oxydationsmittel kommt hier besonders das Kaliumpermanganat in Betracht. Dieses führt z. B. Eisenoxydsalz-

lösungen in Eisenoxydsalzlösungen über, wobei es entfärbt wird. Man nimmt die Bestimmung am besten in schwefelsaurer Lösung vor. Das Kaliumpermanganat wirkt auf Ferrosulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung ein:

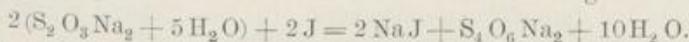


Die Kaliumpermanganatlösung ist eine Maßflüssigkeit mit empirischem Gehalt. Sie wird zu besonderen Zwecken verschieden stark eingestellt. Man bestimmt, bevor man sie zu Prüfungen verwendet, ihren Gehalt an MnO_4K , indem man reinsten Eisendraht (mit einem Gehalt von 99,6% Fe) in verdünnter Schwefelsäure löst und das Entfärbungsvermögen gegenüber Permanganatlösung feststellt, oder indem man letztere auf Oxalsäure von bekanntem Gehalt einwirken läßt. Bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure reagieren Kaliumpermanganat und Oxalsäure im Sinne folgender Gleichung:

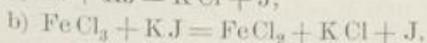
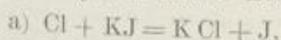


Jodometrie.

Jodlösungen wirken auf Natriumthiosulfat wie folgt ein:



Man kann alle diejenigen Körper jodometrisch bestimmen, welche aus Kaliumjodidlösung Jod frei machen. Dazu gehören besonders Chlor (Chlorwasser, Chlorkalk), Eisenoxydsalze, auch Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung:



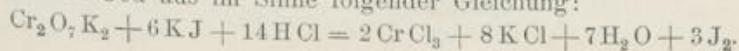
Diesen Gleichungen zufolge entspricht 1 J : 1 Cl, 1 J : 1 FeCl_3 und 2 J : H_2O_2 .

Das ausgeschiedene Jod wird durch $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Diese wird bereitet durch Lösen von 24,822 g Natriumthiosulfat auf 1 l.

Es entspricht 1 cem $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat = 0,012692 g Jod.

Als Grundlage der Jodometrie benutzt man, da das Natriumthiosulfat hinsichtlich seiner chemischen Reinheit nicht verläßlich ist, am besten das gut und ohne Kristallwasser kristallisierende und durch Schmelzen von anhängender Feuchtigkeit völlig zu befreiende Kaliumdichromat.

Versetzt man eine Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalt mit Kaliumjodid und Salzsäure, so scheidet 1 Molekül Kaliumdichromat 3 Moleküle Jod aus im Sinne folgender Gleichung:



Eine $\frac{n}{60}$ Kaliumdichromatlösung entspricht daher einer $\frac{n}{10}$ Jodlösung oder einer $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Man bereitet die Kaliumdichromatlösung, indem man $\frac{294,2}{60} = 4,903$ g Kaliumdichromat in einem Literkolben mit Wasser löst und zur Marke auffüllt.

Mit dieser Lösung stellt man die Thiosulfatlösung ein, indem man 30 ccm einer 3 prozentigen wässrigen Kaliumjodidlösung, 6 bis 8 ccm officineller Salzsäure und 200 ccm Wasser mit 20 ccm der Kaliumdichromatlösung mischt. Die Thiosulfatlösung muß so eingestellt werden, daß 20 ccm ausreichend sind, um die in vorstehendem Gemisch enthaltene Menge freien Jods zu binden.

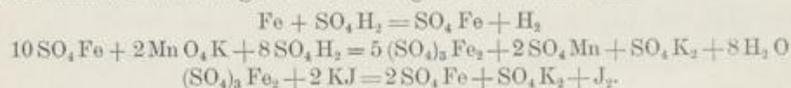
Will man jodometrische Bestimmungen mit der Thiosulfatlösung ausführen, so läßt man zu der durch Jod braun gefärbten Lösung aus einer Bürette so lange $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat hinzutropfen, bis eine Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Man kann die Titration auch unter Zusatz von Stärkelösung vornehmen, welche durch das Jod dunkelblau gefärbt wird. Die Blaufärbung verschwindet durch den geringsten Überschuß an Natriumthiosulfat.

Vgl. Aqua chlorata, Calcaria chlorata, Ferrum.

1. Bestimmung des Eisengehaltes des Ferrum pulveratum.

1 g gepulvertes Eisen wird in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (5 auf 1000 Wasser) bis zur schwachen Rötung und nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz von Weinsäurelösung zu bewirken ist, mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung läßt man eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefäße stehen und titriert sie darauf mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat; zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen mindestens 17,5 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat erforderlich sein.

Die nach vorstehendem Verfahren sich abspielenden chemischen Vorgänge lassen sich durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



Nach diesen Gleichungen entspricht also 1 Molekül Jod 2 Molekülen Ferrosulfat. 1 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zeigt daher $\frac{\text{Fe}}{10000} = \frac{55,85}{10000} = 0,005585$ g Fe an,

17,5 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat daher $0,005585 \cdot 17,5 = 0,0977375$ g Fe.

Zur Titration gelangten 10 ccm der auf 100 ccm verdünnten Lösung von 1 g Eisen, also der zehnte Teil hiervon.

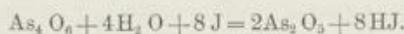
$$\begin{aligned} 0,1 : 0,0977375 &= 100 : x \\ x &= \frac{0,0977375 \cdot 100}{0,1} = \text{rund } 97,7 \text{ \%} \end{aligned}$$

2. Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum.

Wird in gleicher Weise wie beim vorigen Präparat bestimmt, doch verlangt das Arzneibuch nur einen Eisengehalt von mindestens 96,6%, demzufolge werden zur Bindung des ausgeschiedenen Jods auch nur 17,3 cem $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung benötigt, denn $0,005585 \cdot 17,3 = 0,0966205$, das sind rund 96,6%.

3. Acidum arsenicosum und Liquor Kalii arsenicosi.

Um die käufliche arsenige Säure auf ihren Gehalt an As_4O_6 zu prüfen, läßt man $\frac{n}{10}$ Jodlösung darauf einwirken und titriert den nicht gebundenen Anteil Jod mittels $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat zurück. Jod oxydiert arsenige Säure zu Arsenpentoxyd:



Durch 1 Jod werden daher $\frac{As_4O_6}{8} = \frac{395,84}{8} = 49,48$ g As_4O_6 angezeigt oder

durch 1 cem $\frac{n}{10}$ Jodlösung = 0,004948 g As_4O_6 .

Nach dem Arzneibuch verfährt man zur Titration, wie folgt:

10 cem einer aus 0,5 g arseniger Säure und 3 g Natriumkarbonat in 20 cem siedendem Wasser bereiteten und nach dem Erkalten auf 100 cem verdünnten Lösung sollen 10 cem $\frac{n}{10}$ Jodlösung entfärben.

1 cem = 0,004948 g As_2O_3 , 10 cem daher 0,04948 g. Diese Menge ist in $\frac{0,5}{10} = 0,05$ g des käuflichen Acidum arsenicosum enthalten oder

$$0,05 : 0,04948 = 100 : x \\ x = \frac{0,04948 \cdot 100}{0,05} = \text{rund } 99\%.$$

In ähnlicher Weise stellt man in der Fowlerschen Lösung (Liquor Kalii arsenicosi) den Gehalt an As_4O_6 fest:

Läßt man zu 5 cem Fowlerscher Lösung, welche mit einer Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 cem Wasser und mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt ist, $\frac{n}{10}$ Jodlösung fließen, so darf durch Zusatz von 10 cem der letzteren noch keine bleibende Blaufärbung hervorgerufen werden, wohl aber muß eine solche auf weiteren Zusatz von 0,1 cem $\frac{n}{10}$ Jodlösung entstehen.

Durch diese Prüfung kann ermittelt werden, daß eine bestimmte Minimalmenge As_4O_6 in dem Liquor enthalten sein muß, ein bestimmter Maximalgehalt aber nicht überschritten werden darf; nämlich:

10 · 0,004948 = 0,04948 g in 5 g Lösung = rund 0,9% As_4O_6 (Minimalgehalt),
10,1 · 0,004948 = 0,0499748 g in 5 g Lösung = rund 1% As_4O_6 (Maximalgehalt).

4. Jodzahl der Fette und Öle.

Die Fette und Öle bestehen im wesentlichen aus wechselnden Mengen der Triglyceride von Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure. Die letztere gehört zu den ungesättigten Säuren, d. h. solchen, in deren Molekül doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorkommen. Zufolge dieser Eigenschaft vermag die Ölsäure unter Aufhebung der Doppelbindung Halogenatome anzulagern. Je größer die Menge ungesättigter Säure in einem Fette oder Öle ist, desto größere Mengen Jod werden von den Fetten oder Ölen aufgenommen.

Nicht in allen Fetten oder Ölen findet sich nur Ölsäure als ungesättigte Säure, sondern es kommen auch andere ungesättigte

Säuren, z. B. der Leinölsäurereihe angehörende Säuren darin vor. Man hat daher ohne Rücksicht auf die Art der betreffenden ungesättigten Säure als Grundlage für die Beurteilung lediglich das Halogenabsorptionsvermögen eines Fettes angenommen und als Halogen das Jod hierfür in Vorschlag gebracht.

Während Chlor und Brom meist direkt an ungesättigte Säuren sich anzulagern vermögen, ist das beim Jod nicht der Fall. Man bedarf eines Jodüberträgers und benutzt hierzu die Quecksilberchloridlösung. Die Bestimmung des Jodadditionsvermögens oder der Jodzahl der Fette wurde von v. Hübl ausgearbeitet.

Die Jodzahl gibt an, wieviel Teile Jod von 100 Teilen eines Fettes oder Öles unter den Bedingungen des nachstehenden Verfahrens gebunden werden.

Zur Bestimmung der Jodzahl bringt man das geschmolzene Fett oder das Öl, und zwar bei Hammeltalg und Kakaobutter 0,8 bis 1,0 g, bei Schweineschmalz 0,6 bis 0,7 g bei Erdnußöl, Mandelöl, Olivenöl und Sesamöl 0,3 bis 0,4 g, bei Lebertran und Leinöl 0,15 bis 0,18 g, in eine mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossene Glasflasche von 250 ccm Inhalt, löst das Fett oder Öl im 15 ccm Chloroform und läßt 30 ccm einer mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche hergestellten Mischung gleicher Raumteile weingeistiger Jodlösung und weingeistiger Quecksilberchloridlösung zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert. Ist die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muß man noch Jodquecksilberchloridmischung zusetzen. Die Jodmenge muß so groß sein, daß noch nach zwei Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Bei Leinöl und Lebertran muß die Reaktionsdauer auf 18 Stunden ausgedehnt werden. Die Bestimmungen sind bei Zimmertemperatur und unter Vermeidung direkten Sonnenlichts auszuführen.

Man versetzt dann die Lösung mit 15 ccm Kaliumjodidlösung, schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Kaliumjodidlösung ungenügend und muß durch Zusatz einer weiteren Menge erhöht werden. Man läßt nun unter häufigem Schütteln so lange $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur noch schwach gefärbt sind. Alsdann wird unter Zusatz von Stärkelösung zu Ende titriert. Mit jeder Bestimmung ist zugleich ein blinder Versuch in gleicher Weise, aber ohne Anwendung eines Fettes oder Öles, zur Feststellung des Wirkungswerts der Jodquecksilberchloridmischung auszuführen. Bei Leinöl und Lebertran ist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Bestimmung ein blinder Versuch auszuführen und der Berechnung des Wirkungswerts der Jodquecksilberchloridmischung das Mittel dieser beiden Versuche zugrunde zu legen.

Der Berechnung der Jodzahl ist der im blinden Versuche ermittelte Wirkungswert der Jodquecksilberchloridmischung zugrunde zu legen.

Beispiel. Angenommen, es seien 0,605 g Schweineschmalz und 30 ccm Jodquecksilberchloridmischung angewendet worden. Bei dem blinden Versuche seien zur Titration des Jodes 45,5 ccm, bei der

Bestimmung selbst 18,7 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung verbraucht

worden. Es ist somit die 26,8 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung ent-

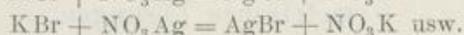
sprechende Menge Jod = 0,3402 g (1 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung

= 0,012692 g Jod, Stärkelösung als Indikator) von der angewendeten Menge Schweineschmalz gebunden worden. Es berechnet sich also im vorliegenden Fall für das Schweineschmalz die Jodzahl

$$\frac{0,3402 \cdot 100}{0,605} = 56,23.$$

Fällungsanalyse.

Bei der Fällungsanalyse wird der zu untersuchende Körper durch Zusatz der Maßflüssigkeit unlöslich abgeschieden. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man entweder daran, daß das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, oder ein solcher nicht mehr verschwindet, oder endlich, daß ein Indikator einen Farbenwechsel bewirkt. Ein solcher Indikator ist das Kaliumchromat, das bei der Titration der Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide mit Silbernitrat in Anwendung kommt. Silbernitrat setzt sich mit den genannten Körpern, wie folgt, um:



Die Silberverbindungen scheiden sich als weiße oder gelblich-weiße Niederschläge ab. Auch Kaliumchromat gibt mit Silbernitrat eine Fällung von Silberchromat, welche sich aber durch eine lebhaft rote Farbe auszeichnet. Fügt man zu einer Chlorid, Bromid, Jodid oder Cyanid enthaltenden neutralen Lösung bei Gegenwart von etwas Kaliumchromat Silbernitrat, so findet die Bildung des roten Silberchromats erst dann statt, wenn das Chlor, Brom, Jod oder Cyan an das Silber gebunden ist. Das Erscheinen der roten Färbung deutet daher den Endpunkt der Reaktion an und man

kann aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung den Gehalt an Chlorid, Bromid, Jodid oder Cyanid berechnen.

Bei der Titrierung der Cyanide kann man auch in anderer Weise vorgehen; bei Aqua Amygdalarum amararum ist dieses Verfahren erläutert.

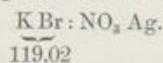
Zum Einstellen der $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung verwendet man chemisch reines und geschmolzenes Natriumchlorid.

Kalium bromatum.

10 ccm der wässrigen Lösung des bei 100° getrockneten Kaliumbromids (3 g auf 100 ccm) dürfen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht weniger als 25,1 und nicht mehr als 25,4 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.

Durch diese Titration wird zugleich festgestellt, ob das Kaliumbromid Kaliumchlorid enthält, denn in diesem Falle würde mehr als die angegebene Menge Silbernitratlösung zur völligen Ausfällung der Halogene verbraucht werden.

10 ccm der aus reinem Kaliumbromid bestehenden Lösung = 0,3 g K Br verlangen 25,20 ccm Silberlösung zur vollständigen Ausfällung, denn



1 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitrat entspricht daher 0,011902 g K Br,

folglich $0,011902 : 1 = 0,3 : x$, also

$$x = \frac{0,3}{0,011902} = 25,21 \text{ ccm.}$$

Die 0,3 g Chlorid entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Silberlösung beträgt 40,23, denn

$$\frac{\text{K Cl} : \text{NO}_3 \text{ Ag}}{74,56} \text{ oder } 0,007456 : 1 = 0,3 : x, \text{ also } x = \frac{0,3}{0,007456} = 40,23 \text{ ccm.}$$

In ähnlicher Weise werden Fällungsanalysen ausgeführt bei Ammonium bromatum, Natrium bromatum.

II. Verzeichnis der gebräuchlichen Reagenzien und volumetrischen Lösungen.

Aceton. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Alkohol, absoluter. Der absolute Alkohol des Handels enthält 99,6 — 99,0 Gewichtsprocente Äthylalkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Ein solches Präparat hat das spez. Gewicht 0,796 — 0,800.

Über die Prüfung s. den Text.

Ammoniakflüssigkeit. Das Präparat vom spez. Gew. 0,960 enthält 10% NH_3 .

Kauflicher Salmiakgeist enthält Verunreinigungen, welche für seine Verwendung als Reagens nachteilig sind. Man reinigt ein solches Präparat, indem man einen möglichst reinen Salmiakgeist vom spez. Gew. 0,910 aus einem Glaskolben mit langem Halse, dessen Verbindung mit dem Liebig'schen Kühler durch eine noch einige Zentimeter aufsteigende und erst dann in den Kühler mündende Glasröhre hergestellt ist, sehr langsam destilliert. In die Vorlage gibt man wenig reines destilliertes Wasser und bringt später das Destillat mit reinem destillierten Wasser auf das angegebene spez. Gewicht.

Ammoniumcarbonatlösung. Man löst 1 Teil Ammoniumcarbonat in einer Mischung aus 3 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniakflüssigkeit.

Das Ammoniumcarbonat besteht aus einem Gemisch von saurem Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbaminat, welches Gemisch beim Lösen in ammoniakalischem Wasser in neutrales Ammoniumcarbonat übergeht.

Ammoniumcarbonatlösung, gesättigte. Bei Bedarf ist 1 Teil Ammoniumcarbonat in 5 Teilen Wasser zu lösen.

Ammoniumchloridlösung. 1 Teil Ammoniumchlorid ist in 9 Teilen Wasser zu lösen. — Das Präparat des Arzneibuches kann hierzu verwendet werden.

Ammoniumoxalatlösung. 1 Teil Ammoniumoxalat ist in 24 Teilen Wasser zu lösen. — Ammoniumoxalat $\begin{matrix} \text{COONH}_4 \\ | \\ \text{COONH}_4 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ muß vollständig frei sein von schwefelsaurem Salz, von Chlorid, von Metallen. Glüht man 1 g im Platintiegel, so darf kein Rückstand hinterbleiben.

Ammoniumrhodanidlösung, Zehntel-Normal — $\frac{n}{10}$ Ammoniumrhodanid.

Wird bereitet durch Lösen von 7,612 g Ammoniumrhodanid

CNS.NH_4 in 1 l Wasser.

$\frac{76,12}{10}$

Amylalkohol. Als Reagens findet der Gärungsamylalkohol vom Siedepunkt 129 bis 131° Verwendung. Spez. Gew. 0,814.

Äther. Das Präparat von den Eigenschaften, wie sie das Arzneibuch angibt.

Ätherweingeist. Durch Mischen von 1 Teil Äther und 3 Teilen Weingeist zu bereiten.

Ätznatron. Gehalt mindestens 90% NaOH. Die wässrige Lösung des Ätznatrons (1 + 5) muß den Eigenschaften der Natronlauge (*Liquor Natri caustici*) des Arzneibuches bezüglich ihrer Reinheit entsprechen. Man bewahrt das Ätznatron in Glasflaschen auf, die mit einem paraffinierten Kork verschlossen sind.

Barytwasser. Man löst 1 Teil kristallisierten Ätzbaryt ($\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$) in 19 Teilen Wasser.

Der hierzu benutzte Ätzbaryt darf weder Chlorid, noch Nitrat, noch verunreinigende Metalle enthalten und muß in ausgekochtem, heißem (also kohlensäurefreiem) Wasser gelöst werden.

Baryumnitratlösung. 1 Teil reinstes Baryumnitrat ($\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Benzol. C_6H_6 . Farblose, bei 80 bis 82° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,880 bis 0,890.

Bleiacetatlösung. 1 Teil Bleiacetat (CH_3COO),Pb + 3 H_2O ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Man kocht das Wasser zuvor aus, um die in Lösung gehaltene Kohlensäure auszutreiben.

Bleiacetatlösung, weingeistige. Bei Bedarf ist 1 Teil Bleiacetat in 29 Teilen Weingeist von 30 bis 40° zu lösen.

Bleieisig.

Borax. $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Braunstein. MnO_2 .

Bromwasser. Die gesättigte wässrige Lösung. Brom löst sich in etwa 30 Teilen Wasser.

Calciumcarbonat. CO_3Ca . Es sei frei von Chlorverbindungen.

Da das Calciumcarbonat zum Nachweis von Chlorverbindungen der Benzoesäure benutzt wird, so muß jenes selbst chlorfrei sein. Das Präparat des Arzneibuches ist daher als Reagens nicht brauchbar, da in ihm ein geringer Chlorgehalt gestattet ist.

Calciumchlorid, entwässertes, gekörntes oder geschmolzenes CaCl_2 .

Calciumchloridlösung. 1 Teil kristallisiertes Calciumchlorid, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Calciumhydroxyd Ca(OH)_2 . Bei Bedarf sind 2 Teile gebrannter Kalk mit 1 Teil Wasser zu löschen.

Calciumsulfatlösung. Die gesättigte wässrige Lösung von Gips ($\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$).

Chloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{CH(OH)}_2$.

Chlorkalk.

Chlorkalklösung. Bei Bedarf wird 1 Teil Chlorkalk mit 9 Teilen Wasser angerieben und die Lösung filtriert.

Chloroform. CHCl_3 . Das Präparat des Arzneibuches.

Chlorwasser. Das Präparat des Arzneibuches.

Chromsäurelösung. CrO_3 . Bei Bedarf sind 3 Teile Chromsäure in 97 Teilen Wasser zu lösen.

Dimethylaminoazobenzol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_2$ [1,4]. 1 Teil Dimethylaminoazobenzol ist in 199 Teilen Weingeist zu lösen. Versetzt man die Mischung von 100 cem Wasser und 2 Tropfen dieser Lösung mit

1 Tropfen $\frac{n}{10}$ Säure, so muß eine deutliche Rosafärbung auftreten,

die auf Zusatz von 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ KOH wieder verschwindet.

Eisenchloridlösung. FeCl_3 . Das Präparat des Arzneibuches, welches nötigenfalls nach Angabe verdünnt wird.

Eisenpulver.

Eiweißlösung. Bei Bedarf ist frisches Eiweiß in 9 Teilen Wasser zu lösen und die Lösung zu filtrieren.

Essigäther. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Essigsäure. Das Präparat des Arzneibuches mit einem Gehalt von gegen 96% CH_3COOH .

Essigsäure, verdünnte. Die 30 proz. Essigsäure des Arzneibuches.

Essigsäureanhydrid.

Ferri-Ammoniumsulfatlösung. Bei Bedarf ist 1 Teil Ferri-Ammoniumsulfat $(\text{SO}_4)_2\text{Fe} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ in einem Gemische von 8 Teilen Wasser und 1 Teil verdünnter Schwefelsäure zu lösen.

Ferrosulfat. $\text{SO}_4\text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Ferrosulfatlösung. Bei Bedarf ist 1 Teil Ferrosulfat in einem Gemische aus 1 Teil Wasser und 1 Teil verdünnter Schwefelsäure zu lösen.

Formaldehydlösung.

Furfurolösung, weingeistige. 2 Teile frisch destilliertes Furfurol $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CHO}$ sind in 98 Teilen Weingeist zu lösen.

Gerbsäurelösung. Bei Bedarf ist 1 Teil Gerbsäure in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Glycerin. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Das Präparat des Arzneibuches.

Hämatoxylin. $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_6$. Kristallisiert aus Wasser mit 3 Molekülen Wasser und wird durch Extraktion von Blauholz mit Äther erhalten. Es bildet süß schmeckende gelbliche Kristalle, die von kaltem Wasser wenig, von heißem Wasser leicht, von Alkalien mit violettblauer Farbe gelöst werden. Es dient als Indikator bei der volumetrischen Bestimmung der Chinaalkaloide.

Hexamethylentetramin. $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Jod.

Jodeosinlösung. Man löst 1 Teil Jodeosin $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{J}_4\text{O}_6$, ein Tetrajodfluorescein, in 500 Teilen Weingeist. Man erhält das Tetrajodfluorescein durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und Resorcin auf 200° und Jodieren des gebildeten Resorcinphthaleins oder Fluoresceins ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$). Jodeosin bildet ein scharlachrotes, kristallinisches Pulver, welches sich in Weingeist mit tieferer, in Äther mit gelbroter Farbe löst. In Wasser, welches mit einer Spur Salzsäure angesäuert ist, muß Jodeosin unlöslich sein. Man stellt fest, ob das Jodeosin als Indikator für die im Arzneibuch vorgeschriebenen volumetrischen Zwecke brauchbar ist, durch die folgende Prüfung: Übergießt man in einer Flasche aus weißem Glase 100 cem Wasser mit einer 1 cm hohen Schicht Äther,

fügt 1 Tropfen $\frac{n}{100}$ Salzsäure und 10 Tropfen Jodeosinlösung zu, so

bleibt die untere, wässrige Schicht nach kräftigem Umschütteln ungefärbt. Fügt man hierauf der Mischung 2 Tropfen $\frac{n}{100}$ Kalilauge zu,

so wird die untere, wässrige Schicht nach kräftigem Umschütteln bläufrot gefärbt.

- Jodlösung.** Bei Bedarf ist die $\frac{n}{10}$ -Jodlösung anzuwenden.
- Jodlösung, weingeistige.** 25 Teile Jod werden in 500 ccm Weingeist gelöst.
- Jodlösung, Zehntel-Normal- $\frac{n}{10}$ Jod.** Man löst 12,692 g trockenes resublimiertes Jod, von dessen chemischer Reinheit man sich überzeugt hat, mit Hilfe von 20 g Kaliumjodid in reinem destillierten Wasser und füllt die Lösung bei 15° auf 1 l auf.
1 ccm dieser Jodlösung enthält 0,012692 g Jod.
- Jodzinkstärkelösung.** 4 g lösliche Stärke, 20 g Zinkchlorid, 100 g Wasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist. Dann wird der erkalteten Flüssigkeit die farblose, filtrierte Zinkjodidlösung, frisch bereitet durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile mit 2 g Jod und 10 g Wasser, hinzugefügt, hierauf die Flüssigkeit zu 1 l verdünnt und filtriert. Farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit.
Aus dem Zinkjodid scheiden eine Anzahl Körper (Chlor, Brom, salpetrige Säure, Ferrisalze) Jod ab, durch welches die Lösung infolge der Bildung von Jodstärke tief blau gefärbt wird.
- Kalilauge.** Das Präparat des Arzneibuches. Bei Bedarf nach Vorschrift zu verdünnen.
- Kalilauge, Normal- $\frac{n}{1}$ KOH.** Sie enthält 56,11 g KOH in 1 l.
- Kalilauge, Zehntel-Normal- $\frac{n}{10}$ KOH.** Sie enthält 5,611 g KOH in 1 l.
- Kalilauge, Hundertstel-Normal- $\frac{n}{100}$ KOH.** Sie enthält 0,5611 g KOH in 1 l.
- Kalilauge, weingeistige.** Bei Bedarf ist Kaliumhydroxyd in 9 Teilen Weingeist zu lösen.
Bei längerer Aufbewahrung färbt sich die Lösung durch Bildung von Aldehydharz gelblichbraun bis dunkelbraun.
- Kalilauge, weingeistige, Halb-Normal.** Weingeistige Lösung von Kaliumhydroxyd, welche in 1 l Flüssigkeit 28,055 g KOH enthält. Farblose oder doch nur blaßgelbliche Flüssigkeit; im Licht aufzuwahren.
- Kaliumacetatlösung.** Das Präparat des Arzneibuches.
- Kaliumbromatlösung.** Sie enthält 1,6702 g BrO_3K in 1 l.
- Kaliumbromidlösung.** 6 g getrocknetes Kaliumbromid sind in Wasser zu 1 l zu lösen.
- Kaliumcarbonatlösung.** 11 Teile reines Kaliumkarbonat werden in 20 Teilen Wasser gelöst, die Lösung filtriert und erforderlichenfalls auf das spez. Gewicht von 1,330 bis 1,334 verdünnt.
- Kaliumchlorat.** ClO_3K .
- Kaliumchromatlösung.** 1 Teil chlorfreies gelbes Kaliumchromat CrO_4K_2 ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.
- Kaliumdichromatlösung.** 1 Teil Kaliumdichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.
- Kaliumferrieyanidlösung. Rotes Blutlaugensalz.** $(\text{CN})_6\text{FeK}_3$. Bei Bedarf ist ein Teil der zuvor mit Wasser gewaschenen (um oberflächlich anhaftendes, durch Reduktion am Tageslicht gebildetes Kaliumferrocyanid zu entfernen) größeren Kristalle von Kaliumferrieyanid in 19 Teilen Wasser zu lösen.
- Kaliumferrocyanidlösung. Gelbes Blutlaugensalz.** $(\text{CN})_6\text{FeK}_4$. Bei Bedarf ist 1 Teil Kaliumferrocyanid in 19 Teilen Wasser zu lösen.
- Kaliumhydroxyd.** KOH.
- Kaliumjodatstärkepapier.** Bestes Filtrierpapier wird mit einer Lösung von 0,1 g Kaliumjodat und 1 g löslicher Stärke in 100 ccm Wasser getränkt und getrocknet.

Kaliumjodidlösung. KJ. Bei Bedarf ist 1 Teil Kaliumjodid in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Kaliumnitrat. NO_3K .

Kaliumpermanganatlösung. MnO_4K . 1 Teil Kaliumpermanganat ist in 1000 Teilen Wasser zu lösen.

Kaliumsulfat, SO_4K_2 .

Kalkwasser — Aqua Calcariae. Das Präparat des Arzneibuches.

Karbolsäurelösung. Bei Bedarf ist 1 Teil Karbolsäure $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Kollodium. Das Präparat des Arzneibuches.

Königswasser. Bei Bedarf sind 1 Teil Salpetersäure und 3 Teile Salzsäure zu mischen.

Kupfer Cu.

Kupferoxyd CuO . Es ist gekörntes Kupferoxyd zu verwenden.

Kupfersulfatlösung. 1 Teil Kupfersulfat, $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$, ist in 49 Teilen Wasser zu lösen.

Kupfortartratlösung, alkalische. Fehlingsche Lösung. Bei Bedarf durch Mischen einer Lösung von 3,5 g Cuprisulfat in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 17,5 g Natrium-Kaliumtartrat und 5 g Ätznatron in Wasser zu 50 ccm zu bereiten.

Die Fehlingsche Lösung ist nicht gut haltbar; das Arzneibuch läßt sie daher bei Bedarf frisch bereiten. Die zu mischenden Flüssigkeiten kann man getrennt für sich aufbewahren. Fehlingsche Lösung dient zum Nachweis von Zuckerarten. Will man die Fehlingsche Lösung zur quantitativen Bestimmung von Glukose oder Harnzucker benutzen, so mischt man je 5 ccm der beiden Lösungen, verdünnt auf 50 ccm mit Wasser und läßt aus einer Bürette zu der erhitzten Fehlingschen Lösung die verdünnte Zuckerlösung hinzutropfen, bis sämtliches in Lösung befindliches Kupfer sich als Kupferoxydul abgeschieden hat. 10 ccm der Fehlingschen Lösung entsprechen ca. 0,05 g Glukose.

Kurkumapapier. Zur Herstellung des Kurkumapapieres mischt man 1 Teil Kurkumatinktur mit 3 Teilen Weingeist und 4 Teilen Wasser, tränkt mit dieser Flüssigkeit Streifen von bestem Filtrierpapier und trocknet sie vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raum. Kurkumapapier muß durch 1 Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge und 25 ccm Wasser sofort gebräunt werden.

Kurkumapapier ist vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Kurkumatinktur. 10 Teile grob gepulvertes Kurkumarhizom werden mit 75 Teilen Weingeist 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln bei 30 bis 40° ausgezogen; der Auszug wird nach dem Absetzen filtriert.

Kurkumarhizom. Das getrocknete Rhizom von *Curcuma longa* Linné.

Lackmuspapier, blaues und rotes. 1 Teil Lackmus wird 3 mal mit je 5 Teilen siedendem Weingeist ausgezogen. Der Rückstand wird mit 10 Teilen Wasser 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur ausgezogen und die Flüssigkeit filtriert.

Zur Herstellung des blauen Lackmuspapiers wird die wässrige Lackmuslösung in der Siedehitze tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis 1 ccm nach Zusatz von 100 ccm Wasser violettblau gefärbt ist. Die auf diese Weise neutralisierte Lackmuslösung wird mit 1 Teil Wasser verdünnt; damit werden Streifen von bestem Filtrierpapier getränkt und vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume getrocknet. Blaues Lackmuspapier muß durch 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure und 99 ccm Wasser sofort gerötet werden.

Zur Herstellung des roten Lackmuspapiers wird die neutralisierte Lackmuslösung weiter mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis 1 ccm nach Zusatz von 100 ccm Wasser blaßrot gefärbt ist. Die auf diese Weise angesäuerte Lackmuslösung wird mit 1 Teil Wasser verdünnt; damit werden Streifen von bestem Filtrierpapier getränkt und vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume getrocknet. Rotes Lackmuspapier muß durch 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge und 99 ccm Wasser sofort gebläut werden.

Blanes und rotes Lackmuspapier sind vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Leim, weißer. Bei Bedarf ist 1 Teil weißer Leim in 99 Teilen Wasser von 30–40° zu lösen und die Lösung warm zu verwenden.

Magnesiumsulfatlösung. 1 Teil reines kristallisiertes Magnesiumsulfat ($\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$) ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

β -Naphthol. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$.

Natriumacetat, wasserfreies. CH_3COONa .

Natriumacetatlösung. 1 Teil reines kristallisiertes Natriumacetat $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist in 4 Teilen Wasser zu lösen.

Natriumbicarbonatlösung. Bei Bedarf ist 1 Teil gepulvertes reines Natriumbicarbonat CO_3HNa unter leichter Bewegung in 19 Teilen Wasser zu lösen (heftiges Schütteln ist zu vermeiden, da hierbei Natriumbicarbonat unter Kohlensäureabspaltung teilweise in Natriumcarbonat übergeht).

Natriumbisulfidlösung. Die käufliche Lösung enthält etwa 30 Teile Natriumbisulfid SO_2HNa . Das Salz hat die Eigenschaft, mit Ketonen und Aldehyden meist gut kristallisierende Verbindungen zu bilden. Es dient daher z. B. zur Feststellung des Gehaltes des Zimtöles an Zimtaldehyd.

Natriumcarbonat. $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Natriumcarbonatlösung. 1 Teil reines kristallisiertes Natriumcarbonat ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$) ist in 4 Teilen Wasser zu lösen.

Natriumcarbonat, getrocknetes. $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Natriumchlorid. NaCl .

Natriumchloridlösung. 1 Teil Natriumchlorid NaCl ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Natriumchloridlösung, gesättigte.

Natriumchloridlösung, Zehntel-Normal. $\frac{n}{10}$ NaCl . Die Lösung enthält 5,846 g Natriumchlorid in 1 l.

Natriumnitrat. NO_3Na .

Natriumnitritlösung. Bei Bedarf ist 1 Teil Natriumnitrit in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Natriumphosphatlösung. 1 Teil reines kristallisiertes Natriumphosphat ($\text{PO}_4\text{HNa}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$) ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

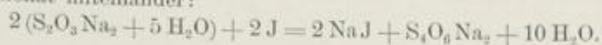
Natriumsulfat. $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Natriumsulfat, getrocknetes. $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Natriumsulfidlösung. Bei Bedarf ist reines kristallisiertes Natriumsulfid nach Vorschrift ($\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$) zu lösen.

Natriumthiosulfatlösung, Zehntel-Normal. $\frac{n}{10}$ **Thiosulfat.** In 1 l sind 24,822 g kristallisiertes Natriumthiosulfat enthalten. Das Molekulargewicht des Natriumthiosulfats ($\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$) ist 248,22.

Man stellt die Thiosulfatlösung gegen $\frac{n}{10}$ Jodlösung ein. Thiosulfat und Jod reagieren unter Bildung von Natriumjodid und Natriumtetrathionat miteinander:



Man wiegt eine etwas größere Menge, z. B. 25,5 g des reinen trockenen kristallisierten Thiosulfats ab, löst in Wasser und verdünnt bei 15° auf 1 l mit reinem destillierten Wasser. Man mißt sodann 20 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung ab und läßt aus einer Bürette so viel obiger Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die braune Jodfärbung verschwunden und eine farblose Lösung entstanden, bis also die gesamte Jodmenge gebunden ist. Sind hierzu z. B. 19,7 ccm erforderlich, so hat man die Lösung noch mit Wasser zu verdünnen. Gesetzt, es wären noch 958 ccm der zu starken Natriumthiosulfatlösung vorhanden, so hat man zu derselben noch $\frac{958 \cdot 0,3}{19,7} = \text{rund } 14,6$ ccm Wasser hinzuzufügen, um eine $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zu erhalten.

Natronlauge. Das Präparat des Arzneibuches.

Neflèrs Reagens. 5 g Kaliumjodid werden in 5 g siedendem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid in siedendem Wasser versetzt, bis der dabei entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst; hierzu sind 2–2,5 g Quecksilberchlorid erforderlich. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 30 g Wasser versetzt und die Mischung auf 100 ccm verdünnt. Hierauf gibt man etwa 0,5 ccm der Quecksilberchloridlösung hinzu, läßt den gebildeten Niederschlag absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit klar ab.

Neflèrs Reagens ist in Flaschen mit gut schließendem Gummistopfen aufzubewahren.

Nitroprussidnatriumlösung. Bei Bedarf ist 1 Teil Nitroprussidnatrium ($\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) in 39 Teilen Wasser zu lösen.

Oxalsäure. Die lufttrockene, beim Erhitzen auf dem Platinbleche ohne Rückstand verdampfende Säure der Formel $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Oxalsäurelösung. 1 Teil Oxalsäure (s. vorstehend) ist in 9 Teilen Wasser zu lösen.

Paraffin, flüssiges. Das Präparat des Arzneibuches.

Pepsin. Das Präparat des Arzneibuches.

Petroläther. Spez. Gew. 0,650–0,660. Siedep. 40°–60°.

Petroleumbenzin. Das Präparat des Arzneibuches.

Phenolphthaleïnlösung. 1 Teil Phenolphthaleïn $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ wird in 99 Teilen verdünntem Weingeist gelöst. Die Lösung muß farblos sein.

Phosphorsäure. Das Präparat des Arzneibuches.

Platinchloridlösung. 1 Teil Platinchlorid-Chlorwasserstoff ($\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$) ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Quecksilberchloridlösung. 1 Teil Hydrargyriochlorid (HgCl_2) ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Quecksilberchloridlösung, weingeistige. 30 g Quecksilberchlorid (HgCl_2) sind in 500 ccm Weingeist zu lösen.

Quecksilberchlorür. Das Präparat des Arzneibuches.

Quecksilberoxyd. Rotes und gelbes. Das Präparat des Arzneibuches.

Salpetersäure. Das reine Präparat des Arzneibuches.

Salpetersäure, rauchende. Das vom Arzneibuch aufgeführte Präparat.

Salpetersäure, rohe. Das vom Arzneibuch aufgeführte Präparat.

Salpetersäure, verdünnte. Bei Bedarf durch Verdünnung von Salpetersäure mit einer gleichen Menge Wasser zu bereiten.

Salzsäure. Das Präparat des Arzneibuches.

Salzsäure, Normal- $\frac{n}{1} \text{HCl}$. In 1 l sind 36,47 g Chlorwasserstoff (HCl) enthalten.

Man stellt die Normal-Salzsäure gegen Normal-Kalilauge ein, welche wiederum durch Oxalsäurelösung auf ihren richtigen Gehalt an KOH geprüft ist (vgl. Kalilauge, Normal-).

Salzsäure, Halb-Normal- $\frac{n}{2}$ HCl. Sie muß 18,235 g Chlorwasserstoff in 1 l Flüssigkeit enthalten.

Salzsäure, Zehntel-Normal- $\frac{n}{10}$ HCl. Sie muß 3,647 g Chlorwasserstoff in 1 l Flüssigkeit enthalten.

Salzsäure, Hundertstel-Normal- $\frac{n}{100}$ HCl. Sie muß 0,3647 g Chlorwasserstoff in 1 l Flüssigkeit enthalten.

Salzsäure, rauchende — *Acidum hydrochloricum fumans*. Farblose, rauchende Flüssigkeit, welche bezüglich der Reinheit der Salzsäure entsprechen muß. Spez. Gew. 1,19 (= 38% HCl).

Salzsäure, verdünnte. Das Präparat des Arzneibuches.

Schwefel. Es ist gefällter Schwefel zu verwenden.

Schwefelkohlenstoff, CS₂. Farblose, flüchtige, neutrale, bei 46° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,272.

Schwefelsäure. Die gegen 96% SO₃H₂ enthaltende reine Schwefelsäure des Arzneibuches.

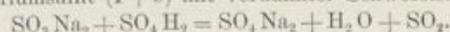
Schwefelsäure, verdünnte. Eine Mischung aus 5 Teilen Wasser und 1 Teil reiner Schwefelsäure.

Es ist zu beachten, daß die Schwefelsäure in das Wasser unter Umrühren gegossen wird, nicht umgekehrt!

Schwefelwasserstoffgas, H₂S. Bei Bedarf durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen (FeS) zu bereiten.

Schwefelwasserstoffwasser, gesättigtes.

Schweflige Säure. Bei Bedarf durch Ansäuern einer frisch bereiteten Lösung von Natriumsulfit (1 + 9) mit verdünnter Schwefelsäure zu bereiten:



Silberlösung, ammoniakalische. Bei Bedarf ist Silbernitratlösung tropfenweise mit Ammoniakflüssigkeit zu versetzen, bis sich der entstandene Niederschlag eben wieder gelöst hat.

Silbernitratlösung. 1 Teil Silbernitrat (NO₃Ag) ist in 19 Teilen Wasser zu lösen.

Silbernitratlösung, Zehntel-Normal- $\frac{n}{10}$ NO₃Ag. In 1 l sind 16,989 g Silbernitrat enthalten.

Man kann die Silbernitratlösung gegen chemisch reines Natriumchlorid einstellen.

Stärke, lösliche.

Stärkelösung. Bei Bedarf ist 1 Teil lösliche Stärke in 99 Teilen siedendem Wasser zu lösen. Die Lösung ist vor der Verwendung auf Zimmertemperatur abzukühlen. Ein Gemisch von 5 ccm Stärkelösung und

100 ccm Wasser muß durch einen Tropfen $\frac{n}{10}$ Jodlösung deutlich blau

gefärbt werden.

Terpentinöl. Das Präparat des Arzneibuches.

Tierkohle.

Wasserstoffsperoxydlösung. Das Präparat des Arzneibuches ist bei Bedarf nach Vorschrift zu verdünnen.

Weingeist — Spiritus. C₂H₅OH. Das Präparat des Arzneibuches.

Weinsäurelösung. Bei Bedarf ist 1 Teil Weinsäure, $\begin{array}{l} \text{CH(OH)COOH} \\ | \\ \text{CH(OH)COOH} \end{array}$ in 4 Teilen

Wasser zu lösen.

Zinkacetatlösung, weingeistige, gesättigte. Bei Bedarf ist zerriebenes Zinkacetat mit Weingeist bis zur Sättigung zu schütteln und die Mischung zu filtrieren.

Zinkfeile — Zincum raspatum.

Zinnchlorürlösung. 5 Teile kristallisiertes Zinnchlorür werden mit einem Teil Salzsäure zu einem Brei angerührt und dieser wird mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die dadurch erzielte Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert.

Bläugelbliche, lichtbrechende, stark rauchende Flüssigkeit. Spezifisches Gewicht mindestens 1,900.

Ein Gemisch von 1 cem Zinnchlorürlösung und 10 cem Weingeist darf sich innerhalb einer Stunde nicht trüben. Ein Gemisch von 1 cem Zinnchlorürlösung und 10 cem Wasser darf durch Baryumnitratlösung innerhalb 10 Minuten nicht getrübt werden.

Zinnchlorürlösung ist in kleinen, mit Glasstopfen verschlossenen, vollständig gefüllten Flaschen aufzubewahren.

Kristallisiertes Zinnchlorür $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Zucker,