

Die Maassanalyse.

Während die qualitative Analyse lediglich darüber Auskunft giebt, aus welchen Bestandtheilen eine Substanz besteht, ist es die Aufgabe der quantitativen Analyse, festzustellen, in welchen Mengenverhältnissen die Componenten einer Substanz vorhanden sind. Die Beantwortung dieser Frage erfolgt entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege. Bei der Gewichtsanalyse führt man die zu bestimmenden Körper meist in unlösliche, ihrer Zusammensetzung nach bekannte Verbindungen über und berechnet aus dem Gewicht derselben die Mengen der ersteren. Bei der Maassanalyse benutzt man Flüssigkeiten von bekanntem, vorher festgestelltem Gehalt (Probeflüssigkeiten) und berechnet die Resultate nach dem Volumen der verbrauchten Probeflüssigkeit. Aus diesen beiden Umständen ergibt sich, dass, um auf maassanalytischem Wege gute Resultate zu erreichen, neben den erforderlichen Kenntnissen und der Uebung im Arbeiten, zwei Erfordernisse nöthig sind, nämlich: genaue Maassapparate und Probeflüssigkeiten von genau bestimmtem Gehalt. Im Uebrigen gründen sich die maassanalytischen Arbeiten durchaus auf die uns bekannt gewordenen chemischen Vorgänge, so dass, deren Kenntniss vorausgesetzt, das Verständniss für die Maassanalyse in leichter Weise gewonnen werden kann.

Apparate zur Maassanalyse.

Die für die Maassanalyse gebräuchlichsten Messapparate sind Büretten, Pipetten, Kolben und Cylinder.

Die Büretten sind Glasröhren, an deren Aussenseite eine geätzte Theilung angebracht ist. An ihrem unteren Ende besitzen sie eine Vorrichtung, welche gestattet, die Probeflüssigkeit sowohl in starkem Strahle als auch tropfenweise ausfliessen zu lassen (Ausflussbüretten). Dies wird erreicht, indem man über den unteren

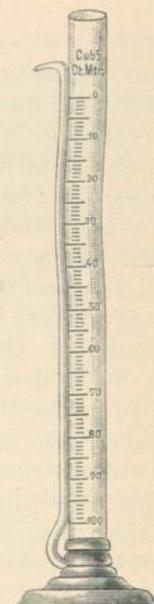
stark verengerten Theil der Bürette einen Kautschukschlauch zieht, welcher ein zur feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen trägt. Der Kautschukschlauch wird durch einen Quetschhahn (Fig. 35) geschlossen, welcher bequemes Austreten der Flüssigkeit erlaubt. Diese sonst recht practischen Apparate haben den Nachtheil, dass man sie für Flüssigkeiten, welche von organischen Substanzen (Kautschuk) zersetzt werden, z. B. Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Jodlösung, nicht gut benutzen kann. Der eben erwähnte Zweck kann aber auch dadurch erreicht werden, dass man das untere Ende der getheilten Röhre in einen am besten seitlich angebrachten Glashahn endigen lässt. Diese sog. Glashahnbüretten (Fig. 36) sind zwar etwas

Fig. 35.

Fig. 36.

Fig. 37.

Fig. 38.



Ausflussbüretten.

Ausgussbüretten.

theurer, haben aber den Vorzug, dass sie für alle Probeflüssigkeiten ohne Ausnahme verwendet werden können.

Neben diesen beiden Sorten von Büretten, welche als Ausflussbüretten bezeichnet werden, hat man noch die sog. Ausgussbüretten (Fig. 37 und 38). Dieselben sind nur aus Glas gefertigt und daher namentlich zum Arbeiten mit gegen organische Substanzen empfindlichen Lösungen bestimmt (also ein Ersatz der Glashahnbüretten). Eine der gebräuchlichsten ist die in vorstehender Fig. 37 abgebildete. Bei ihrem Gebrauche fasst man die gefüllte Bürette mit der rechten Hand so, dass die weitere Oeffnung durch den Daumen verschlossen wird, und lässt die Flüssigkeit durch

sanftes Neigen aus der Ausflussöffnung austreten. Je nachdem man den Daumen lüftet oder aufsetzt, kann man einen zusammenhängenden Strahl oder aber einzelne Tropfen ausfliessen lassen.

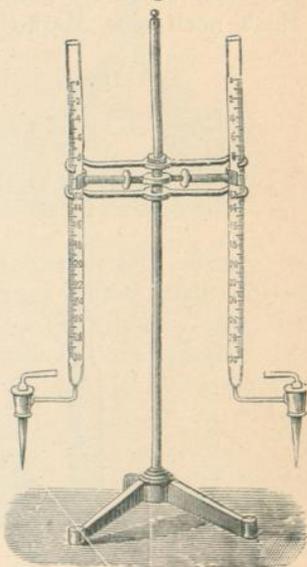
Am gebräuchlichsten sind 50 ccm fassende Büretten mit Eintheilung in ganze und in $\frac{1}{10}$ ccm. Nicht unwesentlich bei einer Bürette ist das Verhältniss der Dimensionen zu einander. Zu empfehlen sind diejenigen 50 ccm haltenden Büretten, deren lichter Durchmesser etwa 12 mm beträgt.

Zum Befestigen der Büretten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen z. B. eiserner Stative (Fig. 39) oder hölzerner Gestelle. Welche Einrichtungen man auch haben möge, von Wichtigkeit ist nur, dass die Bürette fest und möglichst lothrecht angebracht ist.

Bevor man neue Büretten (und Messapparate überhaupt) in Gebrauch nimmt, hat man sich stets zu überzeugen, dass dieselben richtig sind. Das kann auf zweierlei Weise geschehen. Am genauesten ist es, wenn man in ein vorher genau gewogenes Gefäss Cubikcentimeter für Cubikcentimeter aus der mit zweifach destillirtem Wasser von 15° C. gefüllten Bürette ablaufen lässt und das jedesmal abgelassene Quantum durch die Wage controlirt. Dazu muss man eine empfindliche (chemische) Wage besitzen, ausserdem aber muss die angegebene Temperatur (15° C.) sorgfältig innegehalten werden. Ein anderes, nicht so genaues, aber in den meisten Fällen genügendes Verfahren besteht darin, dass man seine Messgefässe unter einander vergleicht. Zu diesem Zwecke lässt man Cubikcentimeter für Cubikcentimeter einer Flüssigkeit (Wasser) von einer Bürette in die andere abfliessen und beobachtet, ob die Theilungen richtig sind. Ebenso lässt man seine Pipetten in die Büretten ablaufen und sieht zu, ob die Volumenzunahme in denselben genau dem angegebenen Inhalt entspricht. Die Messkolben prüft man in der Regel mit Hülfe der Pipetten. Man lässt z. B. in einen Literkolben zehnmal den Inhalt der 100 ccm-Pipette abfliessen; die Flüssigkeit muss dann genau über der Marke stehen.

Pipetten nennt man schlanke, cylindrische Messapparate, die sich nach beiden Enden hin verjüngen; von den verschiedenen Formen sind die in den Figuren 40—41 angegebenen die gebräuchlichsten. Man unterscheidet Vollpipetten und Theilpipetten.

Fig. 39.



Die Vollpipetten (Fig. 40 und 41) fassen nur ein ganz bestimmtes Volumen, z. B. 1, 5, 10, 15, 25, 50 u. s. w. ccm. Besitzen sie nur an ihrem oberen Ende eine Marke, so muss man die bis zu dieser aufgefüllten Flüssigkeit vollkommen frei ablaufen lassen, der letzte in der feinen Spitze sich sammelnde Tropfen, der durch sanftes Klopfen an die Gefässwandung nicht abfließt, darf meist nicht durch Einblasen in die Pipette zum Ausfluss gebracht werden, denn er gehört meist nicht zu dem angegebenen Flüssigkeitsquantum. Uebrigens hat man sich durch den Versuch davon zu überzeugen, ob die Pipetten in dieser Weise geaicht sind. — Genauer wie diese Art sind solche Pipetten, welche ausser der Marke an ihrem oberen Ende noch eine Marke an dem unteren Ende besitzen (Fig. 41).

Fig. 40.



Fig. 41.



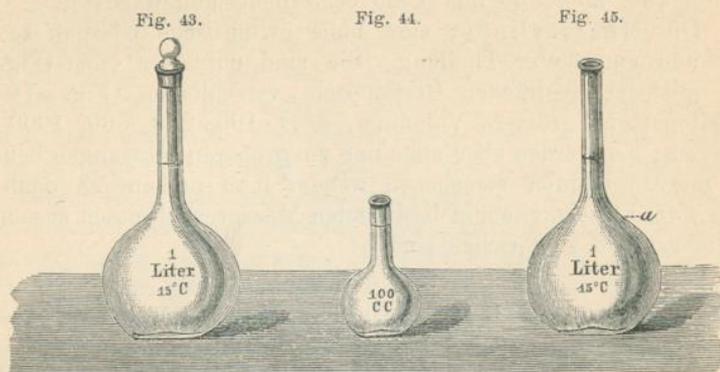
Fig. 42.



Diese werden in der Weise entleert, dass man nur das zwischen diesen beiden Marken liegende Volumen ablaufen lässt; der unterhalb der Marke stehende Flüssigkeitsrest gehört nicht mehr zu dem angegebenen Volumen.

Theilpipetten sind eigentlich nichts anderes als Büretten, welche zum bequemen Handgebrauch an beiden Enden verjüngt sind (Fig. 42). Sie besitzen wie die Büretten eine eingezogene Graduierung in ganzen Cubikcentimetern und Theilen derselben. Mit Hilfe dieser Theilpipetten kann man jedes beliebige Flüssigkeitsquantum, für welches diese überhaupt eingerichtet sind, abmessen. Man benutzt dieselben zur Abmessung von Flüssigkeiten, bei denen es nicht gerade auf absolute Genauigkeit ankommt, also z. B. um ein Quantum Säure, oder Alkali, mit denen eine Flüssigkeit zu neutralisiren ist, oder aber ein ungefähr nöthiges Volumen einer Indicatorflüssigkeit abzumessen.

Maasskolben sind wie die gewöhnlichen Kochkolben (Stehkolben) geformt, nur besitzen sie meist einen etwas längeren Hals als diese. Eine am Halse befindliche Marke zeigt an, bis wohin aufgefüllt werden muss, um das angegebene Volumen zu erreichen. Die Marke muss sich zweckmässig in der Mitte des Halses befinden,



nicht etwa in dem weiteren Theile des Halsendes (Fig. 45 a), weil dadurch das Messen an Genauigkeit einbüßen würde; auch soll der Hals weder zu eng noch zu weit sein. Die Maasskolben sind entweder offene (Fig. 44 und 45) oder mit Glasstöpseln versehene (Fig. 43), letztere sind im Allgemeinen vorzuziehen, da man in ihnen bequem

Fig. 46.



Fig. 47.



Flüssigkeiten mischen kann, während die offenen Kolben beim Aufsetzen von Korken leicht zerbrechen. Man benutzt die Maasskolben meist, um Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Maass aufzufüllen. Man wolle z. B. 0,5 g Schwefelsäure abwägen, und glaube, dass die zu benutzende Waage nicht empfindlich genug sei. In diesem Falle wägt man die zehnfache Menge, also 5 g, ab, verdünnt sie in einem

100 ccm Kölbchen mit Wasser bis zur Marke und entnimmt davon mit der Pipette 10 ccm. Das Resultat fällt dann bei weitem genauer aus, als wenn man 0,5 g Schwefelsäure gewogen hätte. — In gleicher Weise kann man mit festen Körpern, falls sie löslich sind, verfahren. Die Maasskolben werden meist in Grössen von 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt angewendet.

Die Maasscylinder sind hohe cylindrische Glasgefässe mit Fuss und eingätzter Theilung. Sie sind entweder offen (Fig. 46) oder mit eingeschliffenen Glasstöpseln verschlossen (Fig. 47) und enthalten meist grössere Volumina, z. B. 100, 250, 500, 1000 und mehr cm; sie werden aber stets nur zu gröberer Messungen benutzt. Die mit Glasstopfen versehenen wendet man namentlich dann an, wenn zwei Flüssigkeiten in bestimmten Maassverhältnissen zusammen zu giessen und zu mischen sind.

Ueber den Gebrauch der Maassapparate.

Alle Maassapparate sind stets nur in wohlgereinigtem Zustande zu benutzen. Bei neu angeschafften genügt in den meisten Fällen zur Reinigung eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges wiederholtes Ausspülen mit destillirtem Wasser. Ein reines Maassgefäss netzt nicht, d. h. die Flüssigkeit läuft aus demselben glatt ab, ohne dass an den verschiedenen Theilen des Gefässes Tropfen stehen bleiben. Dieser Umstand, der zu Fehlern Veranlassung giebt, tritt ein, wenn die Gefässe auch nur ganz wenig fettig sind. Um ihn zu beseitigen, reinigt man dieselben mit einer dünnen Sodaauslösung und falls dies erfolglos sein sollte, lässt man längere Zeit eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumdichromatösung darin stehen. Letzteres Mittel hilft stets radical.

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

Das Füllen der Büretten geschieht am besten mit Hilfe eines Trichters, dessen Ausflussrohr man an die Bürettenwandung anlehnt. Die Bürette wird nun bis über den Nullpunkt gefüllt. Luftblasen, welche entweder an den Wandungen der Bürette oder aber an der Oberfläche der Flüssigkeit sitzen können, entfernt man durch sanftes Klopfen mit dem Finger. Hierauf lässt man die Flüssigkeit kurze Zeit in starkem Strahle austreten, um die im unteren Theile der Bürette etwa befindlichen Luftblasen zu entfernen. Bei Glashahnbüretten lehrt der Augenschein sehr leicht, ob dieser Zweck erreicht ist, bei Quetschhahnbüretten überzeugt man sich da-

von, indem man den Kautschukschlauch zusammendrückt und sanft von unten nach oben hinaufstreift.

Um die Pipetten zu füllen, bringt man deren fein ausgezogenes Ende in die betreffende Flüssigkeit und saugt, indem man das obere Ende in den Mund nimmt, die Pipette langsam voll. Steht die Flüssigkeit ein Stück über der Marke, so nimmt man die Pipette rasch aus dem Munde, verschliesst ihre obere Oeffnung mit dem Zeigefinger und lässt den Ueberschuss der Flüssigkeit durch vorsichtiges Lüften des Fingers abtropfen. Beim Gebrauch der Pipetten hat man sich vorzusehen, dass man die aufzusaugende Flüssigkeit nicht in den Mund bekommt. Bei scharfen Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Alkalien, oder bei ekelhaften Substanzen, z. B. Urin, vermeidet man dies dadurch, dass man die Pipette durch Anbringung eines Gummischlauches gleichsam verlängert, oder zwischen Pipette und dem Saugrohr eine Woulf'sche Flasche (leere Spritzflasche) einschaltet. Darüber, ob man die letzten, stets zurückbleibenden Tropfen aus Vollpipetten hinausblasen muss oder nicht, erhält man bei der Vergleichung derselben mit den Büretten oder Kolben Aufschluss. Niemals aber ist ein Maassgefäss so geacht, dass man die letzten, den Glaswandungen adhären den Antheile der Probestoffigkeiten etwa durch Nachspülen mit Wasser gewinnen müsste.

Zum Füllen der Maasskolben giesst man die Flüssigkeit bis nahe unterhalb der Marke ein und fügt den Rest mit Hülfe einer Pipette hinzu. In derselben Weise besorgt man auch das Füllen der Maasscylinder.

Das Ablesen.

In engen Gefässen bildet die Oberfläche von Flüssigkeiten keine ebene, sondern stets eine gekrümmte Fläche. Bei den hier für uns in Frage kommenden Flüssigkeiten ist die Krümmung der Oberfläche eine concave, bei Quecksilber dagegen eine convexe. Es rührt dies daher, dass bei wässrigen Flüssigkeiten die Anziehungskraft des Glases (Adhäsion) auf die Wassertheilchen die Cohäsionskraft, mit der die Wassermoleküle zusammengehalten werden, überwiegt. Diese Anziehung wird sich naturgemäss am kräftigsten an den der Glaswandung zunächst liegenden Schichten geltend machen, weshalb diese am meisten emporgehoben werden. Man erhält daher eine concav gekrümmte Oberfläche. Umgekehrt zeigt das Quecksilber eine convex gekrümmte Oberfläche, weil in der Mitte der Flüssigkeitssäule die Cohäsionskraft des Quecksilbers am kräftigsten zur Geltung kommt.

Dieses Verhalten von Flüssigkeiten in engen Röhren ist nun für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Maassgefässen etwas

störend und erfordert daher, um bei maassanalytischen Arbeiten genaue Resultate zu erzielen, eine planmässige Schulung im Ablesen.

In Fig. 48 zeigt uns die Flüssigkeitssäule an ihrer Oberfläche die oben erwähnte concave Krümmung. Ein Blick auf die Figur lehrt uns, dass wir zwei Punkte für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes benutzen können, nämlich die obere Flüssigkeitsgrenze *a* (den oberen Meniscus) und den tiefsten Punkt des concaven Bogens *b* (den unteren Meniscus). Man hat sich nun ziemlich allgemein dahin verständigt, bei allen wasserhellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten stets den unteren Meniscus *b* zum Ablesen zu benutzen, und nur bei starkgefärbten, und deshalb wenig durchsichtigen Flüssigkeiten, z. B. Chamäleonlösung, Jodlösung u. a. den oberen Rand *a* als Marke zu betrachten. Wie sich jedoch auch der Einzelne zu dieser Frage verhalten sollte,

Fig. 48.

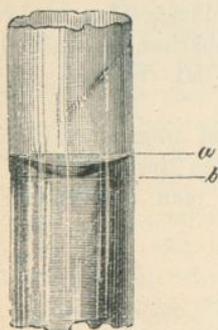
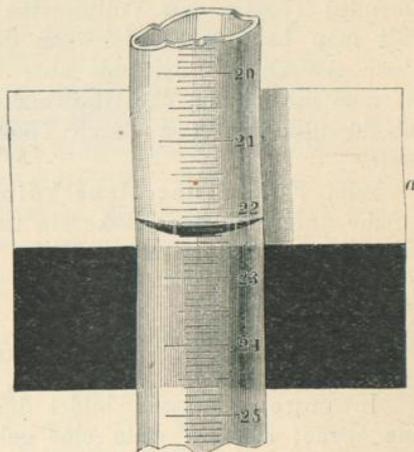


Fig. 49.



absolut nothwendig ist es, dass in jedem einzelnen Falle die Ablesungen in der gleichen Weise vorgenommen werden, dass man also in einer Operation nicht etwa einmal den oberen, das andere Mal den unteren Meniscus zum Ablesen benutzt. Von Wichtigkeit ist ferner die Stellung, welche das Auge der Flüssigkeitsoberfläche gegenüber einnimmt. Alle Ablesungen, bei denen sich das Auge nicht in gleicher Ebene mit der Flüssigkeitsoberfläche befindet, sind falsch. Man muss sich daher bei allen Ablesungen die Bürette so einstellen, dass das Auge möglichst horizontal dem Niveau der Flüssigkeit sich befindet. Sehr zweckmässig für genaue Ablesungen ist folgende Einrichtung: Man klebt auf einen Streifen weisses Papier einen etwa halb so grossen Streifen schwarzes Glimmpapier. Bringt man nun die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarz

nach unten, bis gegen 2—3 mm Entfernung von dem untersten Punkte der Flüssigkeitsoberfläche hinter die Bürette, so spiegelt sich die Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das genaueste Ablesen. — Eine andere Erleichterung für das richtige Ablesen sind die sog. Schwimmer. Dies sind cylindrische, hohle Glaskörper, welche, um ein stets senkrechtes Einstellen derselben zu ermöglichen, an ihrem unteren Ende eine

mit Quecksilber gefüllte Kugel tragen. In der Mitte des Glaskörpers ist ein horizontaler Kreis eingeritzt. Diesen Kreis benutzt man beim Ablesen als Marke, ohne die über demselben stehende Flüssigkeit zu berücksichtigen. Die Schwimmer ermöglichen ein bequemes Ablesen, indessen zeigen sie manche Uebelstände. Sind sie nämlich nicht ganz sorgfältig den Dimensionen der Büretten angepasst, so können sie zu groben Irrthümern führen. In zu engen Büretten klemmen sie sich, in zu weiten Büretten legen sie sich oft schief oder an die Gefässwandung an und zeigen dann nicht mehr richtig, bisweilen auch sinken sie, namentlich beim schnellen Ablassen der Flüssigkeit, nicht gleichmässig mit dieser nieder, und man muss daher stets eine kurze Zeit verstreichen lassen, ehe man den Stand der Flüssigkeit definitiv notirt. Aus allen diesen Gründen wird der Gebrauch dieser Schwimmer allmählig wieder verlassen.



Fig. 50.

Was soeben von den Büretten bezüglich des Ablesens gesagt wurde, gilt auch von den Pipetten, Kolben und Maasscylindern. Die Flüssigkeit wird in diese stets so eingefüllt, dass ihr unterer Meniscus bei der Marke einsteht (Fig. 51). In Betreff der Maasskolben ist noch zu erwähnen, dass diese in der Regel auf Eingiessen geacht sind, d. h. dass das Gefäss bis zur Marke wohl das angegebene Volumen fasst, dass man das gleiche Volumen aber nicht wieder erhält, wenn man den Kolben entleert, da geringe Flüssigkeitsmengen stets in den Gefässen zurückbleiben. Ganz feine Maasskolben besitzen Marken, von denen die untere auf Eingiessen, die obere auf Ausgiessen geacht ist.

Fig. 51.

25
Ccm.

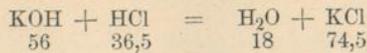
Volumetrische Lösungen.

Man kann innerhalb gewisser Grenzen zu maassanalytischen Arbeiten jede Flüssigkeit benutzen, deren Gehalt genau bekannt ist, es kommt eben weniger darauf an, wie viel die betreffende Flüssigkeit enthält, wenn man nur diesen Gehalt möglichst genau festgestellt hat. Indessen erfordern solche empirisch dargestellte Lösungen für die verschiedenen Bestimmungen recht langweilige Berechnungen, welche man sich bei Anwendung sog. Normallösungen erspart. Unter letzterem Namen versteht man solche Flüssigkeiten, deren Gehalt an gelösten Substanzen zu dem Atomgewicht bezw. dem Molekulargewicht derselben in einem einfachen Verhältniss steht. — Das Atomgewicht des Jods beispielsweise ist 127; eine Normaljodlösung ist eine solche, welche im Liter 127 g Jod enthält. Eine Zehntelnormaljodlösung enthält im Liter nur den zehnten Theil dieser Jodmenge, also 12,7 g. — Das Molekulargewicht der Salzsäure (HCl) ist 36,5. Wir werden also als Normalsalzsäure eine solche bezeichnen müssen, welche in einem Liter 36,5 g gasförmiger Salzsäure enthält. — Kaliumhydrat (KOH) hat das Molekulargewicht 56, mithin enthält eine Normalkaliumhydratlösung im Liter 56 g festes Kaliumhydrat. Ebenso wie bei der Salzsäure ist die im Liter der Normallösungen enthaltene Menge bei allen anderen einbasischen Säuren gleich dem Molekulargewicht, also bei der Salpetersäure (NO_3H) = 63, bei der Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) = 60. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse bei den mehrbasischen Säuren; die Normallösungen derselben enthalten im Liter nicht das Molekulargewicht, sondern das auf die einbasischen Säuren bezogene Aequivalentgewicht der ersteren.

Da bisher die Ausdrücke „Aequivalent“ und „Aequivalentgewicht“ sorgfältig vermieden worden sind, weil der Anfänger Atomgewicht, Molekulargewicht und Aequivalentgewicht erfahrungsmässig nicht recht auseinanderhalten kann, so ist es nöthig, diesen Begriff hier zu definiren. —

Versetzen wir eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Salzsäure, so können wir mit einiger Sorgfalt zu einem Punkte gelangen, wo alles Kaliumhydroxyd durch die Salzsäure in Kaliumchlorid verwandelt ist. Der Process erfolgt nach der Gleichung $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$. Die Lösung von Kaliumhydroxyd, welche ursprünglich den rothen Lackmusfarbstoff bläute, thut dies nach dem Sättigen mit Salzsäure nicht mehr und falls wir vorsichtig operiren und jeden Ueberschuss an Säure vermeiden, kann es uns gelingen, eine Lösung zu erhalten, welche gegen Lackmusfarbstoff überhaupt indifferent (d. h. neutral) ist. Die Gewichtsmengen, in denen wir Kaliumhydrat und Salzsäure zur Erzielung einer neutralen Flüssigkeit zusammen-

bringen müssen, lassen sich mit Einfachheit aus der oben angeführten Gleichung ersehen; wir brauchen dazu 56 Th. reines festes Kaliumhydroxyd und 36,5 Th. gasförmige Salzsäure



(oder 146 Th. — das ist $4 \times 36,5$ Th. — der 25%igen officinellen Salzsäure). — Wir wissen nun aus Erfahrung, dass wir eine Base mit einer beliebigen Säure neutralisiren können, nur sind von den verschiedenen Säuren verschiedene Gewichtsmengen für diesen Zweck erforderlich. Fassen wir zunächst die Schwefelsäure ins Auge. Dieselbe ist eine zweibasische Säure und setzt sich mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung um:



Wir brauchen also zur Neutralisirung von 2 Mol. Kaliumhydroxyd 1 Mol. Schwefelsäure oder nach Gewichtstheilen berechnet 112 Th. Kaliumhydroxyd und 98 Th. Schwefelsäure. — Für ein Molekül Kaliumhydroxyd (= 56 Gewichtstheilen) würde nur die Hälfte der Schwefelsäure, also 49 Th. Schwefelsäure, erforderlich sein. Wir würden also die Sättigung von 56 Gewichtstheilen Kaliumhydroxyd erreichen können entweder durch 36,5 Gew.-Th. gasförmiger Salzsäure oder aber durch 49 Gew.-Th. Schwefelsäure. Mit hin sind 36,5 Th. gasförmiger Salzsäure äquivalent (das ist gleichwerthig) mit 49 Th. Schwefelsäure, d. i. die Hälfte des Molekulargewichtes der Schwefelsäure.

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

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

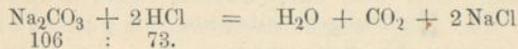
Die maassanalytischen Lösungen sind durchweg und trotz der sorgfältigsten Aufbewahrung grösseren oder geringeren Veränderungen ausgesetzt. Ihr Gehalt wird dadurch verändert und die mit ihnen ausgeführten Bestimmungen würden bei Vernachlässigung dieses Umstandes häufig ungenaue Resultate ergeben. Es ist daher nothwendig, von Zeit zu Zeit die Maassflüssigkeiten zu controliren.

Im Nachstehenden sollen die von dem Arzneibuche angeführten Maassanalysen eingetheilt werden in Sättigungsanalysen, Jodometrische Analysen und Fällungsanalysen.

I. Sättigungsanalysen.

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

Acidum hydrochloricum volumetricum, Normalsalzsäure, soll im Liter 36,5 g gasförmiger Salzsäure (Chlorwasserstoff HCl) enthalten. Man erhält diese Flüssigkeit, indem man 146 g (4 mal 36,5) der officinellen 25%igen Salzsäure auf 1 Liter auffüllt. Der vorschriftsmässige Gehalt wird daran erkannt, dass 18,8 ccm der Säure genau 1 g frischgeglühtes reines Natriumcarbonat neutralisiren.

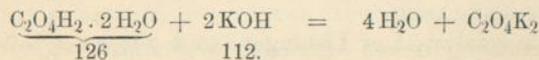


Daraus ergibt sich, dass 1 g Natriumcarbonat sättigen können 0,688 Salzsäure, nämlich

$$\begin{array}{l} 106 : 73 = 1 : x \\ x = 0,688. \end{array}$$

Da diese Menge Chlorwasserstoff (0,688) in 18,8 ccm enthalten sein soll, so ergibt sich, dass 1 ccm = 0,0365 g HCl enthält.

Liquor Kalii caustici volumetricus, Normalkalilauge. 56 g reines, kohlenstoffreies Aetzkali werden in Wasser gelöst und zu einem Liter aufgefüllt. Der richtige Gehalt ergibt sich daraus, dass zur Sättigung von 1 g Oxalsäure 15,9 ccm dieser Flüssigkeit erforderlich sind. Denn die Sättigung der Oxalsäure durch Aetzkali erfolgt nach der Gleichung



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

$$\begin{array}{l} 116 : 112 = 1 : x \\ x = 0,888. \end{array}$$

Da diese Menge (0,888 g KOH) aber in 15,9 ccm der Normalkalilauge enthalten sein soll, so ergibt sich, dass 1 ccm = 0,056 g KOH enthält.

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

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

1. Phenolphthaleïn, wie der Name andeutet ein Derivat des Phenols und der Phtalsäure, ist in saurer Lösung farblos, durch die geringsten Mengen von freiem Alkali wird seine Lösung jedoch schön violettroth gefärbt. Dieser sonst sehr brauchbare Indicator kann nicht benutzt werden bei Anwesenheit von Ammoniakverbindungen; auch freie Kohlensäure, die sich z. B. bei Bestimmung kohlenaurer Salze stets entwickelt, stört seine Anwendbarkeit. Man benutzt eine 1%ige Lösung des Phenolphthaleïns in verdünntem Weingeist namentlich zur Bestimmung der Säuren und setzt stets eine gleiche Anzahl von Tropfen den zu bestimmenden Flüssigkeiten zu. Vergl. S. 456.

2. Cochenilletinctur durch Maceration von 3 Th. Coccionella mit 50 Th. Spiritus und 200 Th. Wasser zu erhalten. Der Farbstoff der Cochenilletinctur ist in neutraler und saurer Flüssigkeit gelbroth, in alkalischer dagegen rothviolett. Da der Farbenübergang ein ziemlich scharfer ist, auch durch freie Kohlensäure nicht sehr beeinträchtigt wird, so ist dieser Indicator namentlich zur Bestimmung der kohlenaurer Alkalien zu benutzen. Unbrauchbar erweist er sich bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, welche gleichfalls schon eine violette Färbung desselben bedingen, und von Eisen und von Thonerdeverbindungen, welche mit dem Farbstoff unlösliche Lacke geben.

3. Lackmus. Einer der wichtigsten Indicatoren ist der Lackmus-

farbstoff in der Form der Lackmustinctur. Derselbe hat die werthvolle Eigenschaft, sowohl mit Alkalien (blau) als auch mit Säuren (roth) charakteristische Färbungen zu geben, ferner auch für Ammoniakverbindungen brauchbar zu sein. Dagegen besitzt er den Uebelstand, dass der Uebergang von Roth in Blau und umgekehrt kein schneller ist, sondern durch ein violettes Stadium hindurchgeht, ferner, dass der Farbstoff auch durch freie Kohlensäure geröthet wird. Aus diesem Grunde muss etwa gebildete Kohlensäure bei seiner Benutzung durch Kochen entfernt werden.

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

Bei der Berechnung der gefundenen Zahlen ist zu beachten, dass das Arzneibuch bei Flüssigkeiten die zu titirenden Mengen gewöhnlich abmessen lässt. Es ist daher zur Berechnung des Procentgehaltes in diesen Fällen noch eine Umrechnung unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich.

a) Acidimetrische Analysen.

Essigsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Probeflüssigkeit: *Normalkalilauge*. 1 ccm = 0,056 g KOH.

Indicator: *Phenolphthaleïn*.

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



Daraus ergibt sich, dass je 1 ccm der Normalkalilauge,

welcher 0,056 g KOH enthält, genau 0,06 g Essigsäure sättigen wird.

1. *Acetum*. 10 ccm sollen zur Neutralisation 10 ccm Normalkalilauge verbrauchen.

$$10 \times 0,06 = 0,6.$$

Die in 10 ccm enthaltene Menge Essigsäure ist also = 0,6 g; für 100 ccm ergibt sich die Zahl 6 g, daher ist der Essig, weil sein spec. Gewicht demjenigen des Wassers fast gleich kommt, 6%ig.

2. *Acetum pyrolignosum crudum*. 10 ccm sollen mindestens 10 ccm der Normalkalilauge zur Neutralisation verbrauchen, der rohe Holzessig soll daher mindestens 6% Essigsäure enthalten.

3. *Acetum pyrolignosum rectificatum*. 10 ccm sollen zur Sättigung mindestens 7,5 ccm der Normalkalilauge erfordern. $7,5 \times 0,06 = 0,45$. Der rectifizierte Holzessig soll daher mindestens 4,5% Essigsäure enthalten.

4. *Acetum Scillae*. 10 ccm sollen 8,3—8,5 ccm der Normalkalilauge verbrauchen.

$$8,3 \times 0,06 = 0,498$$

$$8,5 \times 0,06 = 0,51.$$

Es enthalten also 10 ccm *Acetum Scillae* 0,498—0,51 g, oder 100 ccm enthalten 4,98—5,1 g Essigsäure.

5. *Acidum aceticum*. 5 ccm einer Mischung aus 1 Th. Essigsäure und 9 Th. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normalkalilauge sättigen.

$$8 \times 0,06 = 0,48.$$

0,5 g der officinellen Essigsäure enthält also 0,48 wasserfreier Essigsäure (CH_3COOH), mithin enthalten 100 g davon 96 g, die officinelle Essigsäure ist also 96%ig.

6. *Acidum aceticum dilutum*. 5 ccm sollen zur Sättigung 26 cm Normalkalilauge verbrauchen.

$$26 \times 0,06 = 1,56 \text{ g Essigsäure.}$$

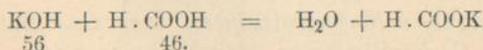
Diese 1,56 g Essigsäure sind unter Zugrundelegung des spec. Gewichtes 1,041 für die verdünnte Essigsäure in 5,2 g *Acid. acetic. dil.* enthalten.

$$5,2 : 1,56 = 100 : x \quad x = 30.$$

Daher enthalten 100 g *Acid. acetic. dil.* = 30 g Essigsäure. Mit anderen Worten: die verdünnte Essigsäure ist 30%ig.

Ameisensäure enthaltende Flüssigkeiten.

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



1 ccm der Normalkalilauge, welcher 0,056 g KOH enthält, sättigt also genau 0,046 g Ameisensäure.

Acidum formicicum. 5 ccm der officinellen Ameisensäure sollen zur Sättigung 28—29 ccm der volum. Kalilauge erfordern.

$$\begin{aligned} 28 \times 0,046 \text{ g} &= 1,288 \\ 29 \times 0,046 \text{ g} &= 1,334. \end{aligned}$$

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

Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten.

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



Es entspricht daher je ein ccm der Normalkalilauge, welcher 0,056 g KOH enthält, stets 0,0365 g gasförmiger Salzsäure (HCl).

Acidum hydrochloricum. 5 ccm sollen zur Sättigung 38,5 ccm Normalkalilauge erfordern.

$$38,5 \times 0,0365 = 1,405.$$

Diese 1,405 g HCl sind in 5 ccm = 5,62 g *Acid. hydrochloric.* enthalten, daher ist die Salzsäure des Arzneibuches 25%ig.

Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten.

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



1 ccm der volum. Kalilauge entspricht daher 0,063 wasserfreier Salpetersäure (HNO₃).

Acidum nitricum. 5 ccm Salpetersäure sollen zur Neutralisation 22,9 ccm Normalkalilauge erfordern.

$$22,9 \times 0,063 = 1,4427.$$

Diese Menge von 1,4427 g HNO₃ ist in 5 ccm = 5,765 g *Acid. nitric.* enthalten, daher ist das letztere 25%ig.

b) Alkalimetrische Analysen.

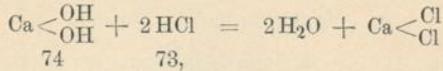
Probeflüssigkeit: *Normalsalzsäure.* 1 ccm = 0,0365 HCl.

Indicator: Cochenilletinctur oder Methylorange.

Man setzt die Cochenilletinctur zu der zu untersuchenden Lösung und fügt die Säure bis zum Uebergang der rothvioletten Farbe in

Gelb zu. Liegen kohlen-saure Salze vor, so ist die durch den Zusatz der Salzsäure entwickelte Kohlensäure durch Erhitzen zu verjagen. Die Titration wird hierauf mit der wieder erkalteten Flüssigkeit zu Ende geführt. Vergl. auch S. 540 den Schlusspassus.

Aqua Calcariae. 100 ccm Kalkwasser, mit 4,0 ccm Normalsalzsäure versetzt, dürfen keine saure Flüssigkeit geben. Da die Reaction zwischen Calciumhydroxyd und Salzsäure wie folgt verläuft,

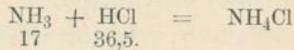


so entspricht 1 ccm der volum. Salzsäure = 0,037 g Calciumhydroxyd. Es entsprechen daher die verbrauchten 4 ccm Salzsäure = 0,148 g Calciumhydroxyd, denn

$$4,0 \times 0,037 = 0,148.$$

100 ccm Kalkwasser sollen daher mindestens 0,148 g Calciumhydroxyd enthalten.

Liquor Ammonii caustici. 5 ccm desselben sollen zur Sättigung 28,2 ccm Normalsalzsäure verbrauchen. Die Reaction zwischen Ammoniak und Salzsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



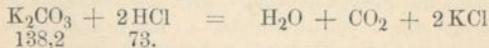
Daraus ergibt sich, dass 1 ccm Normalsalzsäure = 0,017 g gasförmiges Ammoniak (NH₃) sättigen wird.

Den zu verbrauchenden 28,2 ccm entsprechen daher 0,4794 g

$$28,2 \times 0,017 = 0,4794 \text{ g}$$

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

Kalium carbonicum. Die Umsetzung zwischen Kaliumcarbonat und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung



Daraus ergibt sich, dass 1 ccm der Normalsalzsäure 0,0691 g reines Kaliumcarbonat sättigt.

Das Arzneibuch schreibt vor, dass 1 g des reinen Kaliumcarbonates 13,7 ccm Normalsalzsäure zur Sättigung verbrauchen solle.

$$13,7 \times 0,0691 = 0,09466.$$

Daher enthält Kalium carbonicum mindestens 94,66 % (rund 95 %) K₂CO₃.

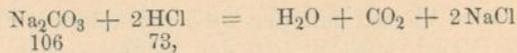
Kalium carbonicum crudum. 1 g desselben soll zur Sättigung 13 ccm der volum. Salzsäure verbrauchen.

$$13 \times 0,0691 = 0,898 \text{ g.}$$

Daraus ergibt sich, dass die Pottasche mindestens 89,8 % (rund 90 %) K₂CO₃ enthalten soll.

Natrium carbonicum. 1 g Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7 ccm Normalsalzsäure erfordern.

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



so sättigt 1 ccm Normalsalzsäure, welcher 0,0365 g HCl enthält, 0,053 g Na_2CO_3 .

Den zur Sättigung von 1 g Natriumcarbonat zu verbrauchenden 7 ccm Normalsalzsäure entsprechen daher

$$7 \times 0,053 = 0,371 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

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

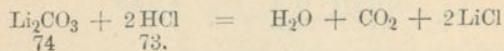
Natrium carbonicum siccum. 1 g desselben soll zur Sättigung nicht weniger als 14 ccm Normalsalzsäure verbrauchen.

$$14 \times 0,053 = 0,742.$$

D. h. Natrium carbonicum siccum soll nicht weniger als 74,2 % wasserfreies Natriumcarbonat Na_2CO_3 enthalten.

Lithium carbonicum. 0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes dürfen nicht weniger als 13,4 ccm Normalsalzsäure zur Sättigung erfordern.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



Daher sättigt 1 ccm Normalsalzsäure, welcher 0,0365 g HCl enthält, 0,037 g Li_2CO_3 .

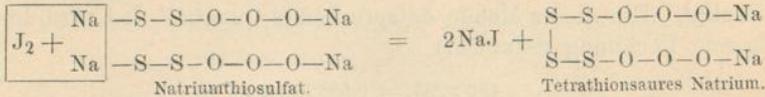
$$13,4 \times 0,037 = 0,4958 \text{ g } \text{Li}_2\text{CO}_3.$$

D. h. Lithiumcarbonat soll rund 99 % Li_2CO_3 enthalten. Würden weniger als 13,4 ccm Normalsalzsäure verbraucht werden, so wäre dies ein Zeichen, dass das Lithiumcarbonat durch Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat verunreinigt ist, denn um 0,0365 g Salzsäure zu sättigen, bedarf man nur 0,037 g Li_2CO_3 , dagegen 0,053 g Na_2CO_3 oder 0,069 g K_2CO_3 .

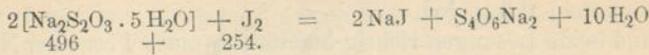
Die Ausführung dieser letzten fünf Bestimmungen geschieht entweder in der Weise, dass man die gewogene Menge des Alkalicarbonates in Wasser löst und nun unter Zusatz von Cochenilletinctur so lange von der volum. Salzsäure zufließen lässt, bis die violette Färbung in Rothgelb übergeht; in diesem Falle muss nach dem jedesmaligen Säurezusatze die Flüssigkeit erwärmt werden, um die freigemachte Kohlensäure zu verjagen. Oder aber man setzt dem gelösten Alkalicarbonat direct von der volumetrischen Salzsäure einen kleinen Ueberschuss hinzu, erwärmt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, fügt nach dem Erkalten etwas Phenolphthaleinlösung hinzu und setzt nun von der volumetrischen Kalilauge zu, bis dauernde Rothfärbung eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge sind dann natürlich von der in Anwendung gebrachten Säuremenge abzuziehen; dieselben repräsentiren diejenige Säuremenge, welche absichtlich zu viel zugesetzt worden war. Benützt man als Indicator Methylorange (Tropaeolin), so kann man in der Kälte ohne Rücksicht auf die entweichende Kohlensäure titiren, da dieser Indicator durch Kohlensäure nicht beeinflusst wird. Die wässrige Lösung der Methylorange ist gelb und wird durch Säuren roth gefärbt. Durch Alkalien geht die Rothfärbung wieder in Gelb über.

II. Jodometrische Analysen.

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



oder zusammengezogen geschrieben



Da das Natriumthiosulfat mit 5 Mol. Wasser krystallisiert, so ergibt sich als Molekulargewicht für die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ die Zahl 248; das Jod hat das Atomgewicht 127. — Würde man also 496 g krystall. Natriumthiosulfat mit 254 g Jod zusammenbringen, so würden sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium bilden, die Flüssigkeit würde nunmehr weder Natriumthiosulfat noch freies Jod enthalten, aber die geringste, weiter zugesetzte Menge Jod würde nicht mehr gebunden werden, sondern könnte, da wir im Stärkekleister ein vorzügliches Reagens auf freies Jod besitzen, mit grosser Schärfe erkannt werden.

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

Liquor Jodi volumetricus. Zehntelnormaljodlösung. 12,7 g reines trockenes Jod werden in 20 g reinem Jodkalium und etwa 100 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird schliesslich mit Wasser bis zu 1 Liter aufgefüllt. Zur Bereitung dieser Probeflüssigkeit darf nicht das officinelle Jod benutzt werden, da dieses stets mit geringen Mengen Chlorjod verunreinigt ist. Reines Jod erhält man dadurch, dass man das officinelle Jod mit etwa dem gleichen Gewicht chlorfreiem Jodkalium zusammenreibt und die Mischung einer vorsichtigen Sublimation unterwirft. Vorhandenes Chlor wird hierbei an Kalium gebunden.



Das durch diese Sublimation gereinigte Jod wird über Schwefelsäure getrocknet.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus. Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung. 24,8 g reines krystallisiertes Natrium-

thiosulfat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Die Richtigkeit der Lösung ergibt sich daraus, dass 0,3 g des nach vorstehend angegebener Methode gereinigten Jods in Jodkalium gelöst zur Entfärbung 23,6 ccm derselben verbrauchen.

1 ccm der Natriumthiosulfatlösung enthält 0,0248 g Natriumthiosulfat, es sind also in 23,6 ccm enthalten = 0,58528 g Natriumthiosulfat. Die dieser Menge entsprechende Quantität Jod wird durch folgende Rechnung gefunden:

$$\begin{aligned} 496 : 254 &= 0,58528 : x \\ x &= 0,2999, \end{aligned}$$

also fast genau 0,3 g Jod.

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

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

Die praktische Ausführung der im Nachstehenden angeführten Bestimmungen geschieht folgendermaassen:

Liegt zur Untersuchung Jod in Substanz vor, z. B. Jodum oder Tinctura Jodi, so bringt man dieses durch Zusatz von reinem Jodkalium und Wasser in Lösung; hierauf fügt man etwas Liquor Amyli hinzu und lässt von der volum. Natriumthiosulfatlösung so viel hinzulaufen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwindet. — Ist nicht Jod selbst, sondern eine Substanz zu untersuchen, welche aus Jodmetallen Jod entbindet, so setzt man derselben einen Ueberschuss von reinem jodsäurefreiem Jodkalium zu, verdünnt mit Wasser, fügt Liquor Amyli volumetrici oder auch nur Stärkelösung hinzu und verfährt wie eben angegeben. Hervorzuheben ist, dass diese Bestimmungen ebenso gut in neutraler wie in saurer Flüssigkeit ausgeführt werden können; in alkalischer Flüssigkeit sind sie jedoch nicht ausführbar. Ferner muss die Titrirung in der Kälte stattfinden, da die blaue Färbung der Jodstärke beim

Erhitzen verschwindet. (Nach dem Erkalten tritt sie allerdings wieder ein.)

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

1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entspricht = 0,0127 g Jod.

$$15,6 \times 0,0127 = 0,19812 \text{ g Jod.}$$

Da diese Mengen in 0,2 g des officinellen Jods enthalten sein sollen, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 99,06 an reinem Jod.

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

$$12,1 \times 0,0127 = 0,15367 \text{ g Jod.}$$

Da diese Menge in 1,79—1,796 g Tinct. Jodi enthalten sein soll, so ergibt sich für diese ein Gehalt von 8,58—8,56 % an Jod.

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

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



Die den verbrauchten 28,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entsprechende Jodmenge beträgt 0,35814 g.

$$28,2 \times 0,0127 = 0,35814.$$

Die dieser Jodmenge entsprechende Quantität Chlor ergibt sich durch folgende Rechnung:

$$\begin{array}{l} 127 : 35,5 = 0,35814 : x \\ x = 0,1001 \text{ g Chlor.} \end{array}$$

Indessen hat man gar nicht nöthig, diese etwas complicirte Rechnung anzustellen. Da 127 g Jod = 35,5 g Chlor entsprechen, so muss die von 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung zu bindende Menge von 0,0127 g Jod = 0,00355 g Chlor entsprechen. Dieses Gewicht mit der Zahl 28,2 (der verbrauchten Cubikcentimeter) multiplicirt, ergibt gleichfalls 0,1001 Chlor.

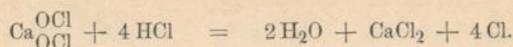
$$28,2 \times 0,00355 = 0,1001 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 25 g Chlorwasser enthalten sein soll, so ergibt sich ein Minimalgehalt von 4,004 g gasförmigem Chlor in 1000 g Chlorwasser.

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

Der Werth des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an unterchlorig-

saurem Calcium. Nur dieses, nicht aber das gleichzeitig vorhandene Chlorkalcium giebt auf Zusatz von Salzsäure freies Chlor



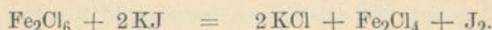
In der Praxis berechnet man die gefundene Chlormenge nicht erst auf unterchlorigsaures Calcium, sondern giebt direct die gefundene Menge „wirksamen Chlors“ in Procenten an. Bei der Ausführung der Bestimmung hat man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches zu halten. Es darf nicht weniger Jodkalium und nicht mehr Salzsäure als vorgeschrieben angewendet werden. Ferner darf die Natriumthiosulfatlösung nicht zu rasch zugesetzt werden, damit sie von der vorhandenen Salzsäure nicht zersetzt wird ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2$), bevor sie mit dem Jod in Reaction treten kann. Zur Berechnung kann man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Natriumthiosulfatlösung aus den bei Aqua chlorata angegebenen Gründen direct mit der 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechenden Chlormenge 0,00355 g multipliciren.

$$35,2 \times 0,00355 \text{ g} = 0,1249 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 0,5 g Chlorkalk mindestens enthalten sein soll, so ergeben sich für diesen 24,98 % (oder rund 25 %) an „wirksamem Chlor“ als Minimalgehalt.

Bestimmungen von Eisenpräparaten.

Eisenoxydsalze (Ferrisalze) machen aus Jodkalium gleichfalls Jod frei. Dieser Process verläuft mit Zugrundlegung von Ferri-chlorid wie folgt:



Da die Verbindung Fe_2Cl_6 das Vorhandensein von 2 Atomen Fe voraussetzt, so werden je 2 Atomen Jod auch 2 Atome metallisches Eisen, also 254 Th. Jod demnach 112 Th. Eisen entsprechen. — 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung bindet 0,0127 g Jod. Dieser Menge entsprechen nach der folgenden Berechnung 0,0056 g metall. Eisen.

$$\begin{aligned} 254 : 112 &= 0,0127 : x \\ x &= 0,0056. \end{aligned}$$

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

Liegen zur Bestimmung Präparate vor, welche das Eisen schon in der Form der Oxydreihe enthalten, so kann man dieselben direct, event. nach Zufügung von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Jodkalium einwirken lassen. Ist das Eisen jedoch als Oxydul vorhanden, so muss es zunächst in die Oxydreihe übergeführt werden. Das Arzneibuch lässt dies durch Kaliumpermanganat geschehen, indem man von diesem soviel zufügt, bis die Flüssigkeit schwach roth tingirt erscheint, also ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat vor-

handen ist. Enthält das zu bestimmende Präparat leicht oxydirbare Bestandtheile, z. B. Zucker, so wird von diesen der Ueberschuss des Permanganates reducirt. Ist dies nicht der Fall, so fügt man etwas Alkohol hinzu. Dieser reducirt wohl das Permanganat zu Manganoxydul, wirkt aber auf das gebildete Eisenoxyd nicht ein. Metallisches Eisen wird natürlich erst zu Oxydulsalzen gelöst, worauf diese, wie beschrieben, in Oxydsalze übergeführt werden. — Bei der Ueberführung der Oxydulsalze in Oxydsalze ist so zu verfahren, dass man zu den Oxydulsalzlösungen so lange Kaliumpermanganatlösung zufließen lässt, bis eine dauernde (oder bei zuckerhaltigen Substanzen) eine kurze Zeit beständige schwache, aber deutliche Röthung zu beobachten ist. Nachdem dieselbe entweder freiwillig oder nach Zusatz von Weingeist verschwunden ist, fügt man das Jodkalium zu u. s. w. Unter keinen Umständen darf das Jodkalium zu der noch rothgefärbten Flüssigkeit zugefügt werden, da sonst zu hohe Resultate erzielt werden würden, indem die durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jodmenge mitgemessen wird.

Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen bleibenden Röthung versetzt, hierauf fügt man einige Tropfen Weingeist und nach erfolgter Entfärbung 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt in geschlossenem Gefässe $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40° . Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

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

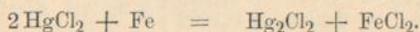
Da diese Menge in 0,1 g Eisenpulver enthalten sein soll, so ergibt sich ein geforderter Mindestgehalt von 98 % metallischem Eisen (Fe). —

Ferrum reductum. Man digerire in einem 100 ccm Kölbchen 1 g reducirtes Eisen mit 5 g zerriebenen Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser unter Luftabschluss und häufigem Umschwenken 1 Stunde lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf und filtrirt durch ein trockenes Filter. 10 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganat versetzt. Nach der Entfärbung der Lösung durch Weingeist fügt man 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt in geschlossenen Gefässe $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40° C. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$16 \times 0,0056 = 0,0896 \text{ g Fe.}$$

Da diese Menge (0,0896 g Fe) in 0,1 g reducirtem Eisen mindestens enthalten sein soll, so ergibt sich für dasselbe ein geforderter Mindestgehalt von 89,6 % (rund 90 %) metallischem Eisen (Fe). —

Das reducirte Eisen ist, wie S. 247 entwickelt wurde, ein Gemenge von metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd. Durch die Behandlung mit Quecksilberchlorid wird nur das als Metall vorhandene Eisen in Lösung übergeführt. Das Eisenoxyduloxyd bleibt ungelöst zurück:



Ferrum carbonicum saccharatum. 1,0 g des Präparates werde unter Erwärmen in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Röthung und darauf mit 1 g Jodkalium versetzt. Die so vorbereitete Flüssigkeit wird in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Fläschchen $\frac{1}{2}$ Stunde lang einer 40° nicht übersteigenden Wärme ausgesetzt. Nach dieser Zeit lässt man erkalten, fügt etwas von der volum. Stärkelösung hinzu und lässt nun Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung hinzulaufen. Es sollen hierzu 17–17,8 ccm verbraucht werden.

$$\begin{aligned} 17 \times 0,0056 &= 0,0952 \text{ metall. Eisen.} \\ 17,8 \times 0,0056 &= 0,0996 \quad \text{''} \quad \text{''} \end{aligned}$$

Da diese Mengen in 1 g des *Ferrum carbonicum saccharatum* enthalten sind, so soll der Gehalt desselben an metallischem Eisen 9,52–9,96 % betragen.

Ammonium chloratum ferratum. Man bereite eine Lösung, welche in 100 ccm = 5,6 g Eisensalmiak enthält. 10 ccm derselben werden mit 3 ccm Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man 0,3 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefässe $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40° . Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 2,5–2,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$\begin{aligned} 2,5 \times 0,0056 &= 0,014 \text{ g} \\ 2,7 \times 0,0056 &= 0,01512 \text{ g} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 2,5 \times 0,0056 \\ 2,7 \times 0,0056 \end{aligned}} \right\} \text{Fe.}$$

Da diese Mengen in 0,56 g des Eisensalmiaks enthalten sein sollen, so ergibt sich für diesen

$$\begin{aligned} 0,56 : 0,014 &= 100 : x & x &= 2,5 \text{ g} \\ 0,56 : 0,01512 &= 100 : x & x &= 2,7 \text{ g} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 0,56 : 0,014 \\ 0,56 : 0,01512 \end{aligned}} \right\} \text{Fe,}$$

ein Gehalt von 2,5–2,7 % metallischem Eisen (Fe). —

Ferrum oxydatum saccharatum (solubile). 1,0 g des Präparates werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid $\frac{1}{2}$ Stunde in verschlossenem Gefäss bei 40° gehalten. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Jod gemessen. Es sollen zur Bindung desselben 5–5,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

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

Da diese Mengen in 1,0 g *Ferrum oxydat. saccharat. solub.* enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen 2,8–2,968 %.

Liquor Ferri acetici. 2,0 ccm des Präparates mit 1 ccm Salzsäure, 20 ccm Wasser und 1 g Jodkalium in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt, sollen so viel freies Jod geben, dass zu dessen Bindung nicht weniger als 18,5–19,5 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sind. Da in diesem Präparate das Eisen schon als Oxydverbindung vorhanden ist, so braucht eine Oxydation nicht voranzugehen. Man setzt also direct die vorgeschriebenen Mengen Wasser, Salzsäure und Jodkalium hinzu und erwärmt, um die Abscheidung des Jods zu beschleunigen. Nach dem Erkalten fügt man Stärkelösung hinzu und titirt mit der vol. Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der blauen Färbung.

$$\begin{aligned} 18,5 \times 0,0056 &= 0,1036 \\ 19,5 \times 0,0056 &= 0,1092 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 18,5 \times 0,0056 \\ 19,5 \times 0,0056 \end{aligned}} \right\} \text{g metall. Eisen.}$$

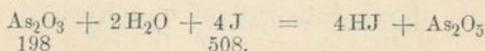
Da diese Mengen in 2 ccm = 2,174—2,182 g des Liquor Ferri acetici enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen = 4,76—5,0 %.

Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Eisencitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Man setzt 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefäße $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40°. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$\begin{aligned} 17 \times 0,0056 &= 0,0952 \text{ g Fe} \\ 18 \times 0,0056 &= 0,1008 \text{ g Fe.} \end{aligned}$$

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

Acidum arsenicosum. Arsenigsäureanhydrid wird durch Chlor, Brom, Jod zu Arsensäure oxydirt



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

Dieselbe tritt erst ein, wenn alle Arsenigsäure in Arsensäure übergeführt ist. Aus der obigen Gleichung ergibt sich, dass 508 Th. Jod genau 198 Th. Arsenigsäureanhydrid zu oxydiren vermögen. Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,0127 g Jod enthält, so wird 1 ccm dieser Jodlösung

$$508 : 198 = 0,0127 : x \quad x = 0,00495 \text{ g} = 0,00495 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

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

Acid. arsenicosum. 0,5 g arsenige Säure werden mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung müssen 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entfärben.

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

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

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

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

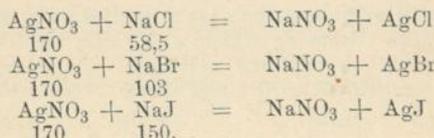
Da diese Menge in 5 ccm des Liquor Kalii arsenicosi enthalten sein soll, so ergibt sich der für diesen geforderte Gehalt an As_2O_3 zu 0,99 % (also annähernd 1 %).

III. Fällungsanalysen.

Unter diesem Namen werden diejenigen Analysen zusammengefasst, bei welchen durch die Reaction zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Probenflüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Die Beendigung der Reactionen erkennt man bei diesen Bestimmungen entweder daran, dass das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, und dies sind die unbequemeren Fälle — oder man benutzt Indicatoren, welche durch auffallende Erscheinungen, z. B. durch einen Farbenwechsel, den „Endpunkt der Reaction“ anzeigen.

Bestimmungen durch Silbernitrat und Kochsalzlösung mit Kaliumchromat als Indicator.

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



Würde man also eine Lösung von 170 g reinem Silbernitrat mit 58,5 g Chlornatrium oder 103 g Bromnatrium oder 150 g Jodnatrium (in Wasser gelöst) versetzen, so würden diese Lösungen aufeinander so einwirken, dass weder Silbernitrat noch die Halogenalkalien mehr vorhanden wären, sondern die unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers und die Nitrate der Alkalien. Es würde daher das Filtrat eines solchen Reaktionsgemisches weder mit Silbernitrat noch mit Kochsalzlösung einen Niederschlag erzeugen. In der Praxis aber wäre es recht schwierig, auf solchem Wege bei einer unbekanntem Substanz mit Genauigkeit zu entscheiden, wann der Punkt der vollkommenen Umsetzung zwischen der Silberlösung und den Halogenderivaten erreicht ist, wenn wir nicht in dem neutralen Kaliumchromat (K_2CrO_4) einen für diesen Zweck vorzüglich geeigneten Indicator besäßen. Die Anwendung desselben beruht darauf, dass in neutralen Flüssigkeiten, welche neben Kaliumchromat lösliche Salze der Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HJ) oder der Cyanwasserstoffsäure (HCN) enthalten, durch zugefügtes Silbernitrat nicht eher das durch seine lebhaft rothe Farbe leicht erkennbare Silberchromat Ag_2CrO_4 entsteht, bevor nicht die Halogenwasserstoffsäuren vollständig als unlösliche Silberverbindungen ausgefällt sind. Die dauernde Bildung

von rothem Silberchromat zeigt also an, dass eine Flüssigkeit die angeführten Säuren (HCl, HBr, HJ, HCN) nicht mehr in Lösung enthält. Wesentlich für das Gelingen der Bestimmungen ist, dass die Flüssigkeiten neutral sind, denn das Silberchromat wird durch Basen und noch mehr durch Säuren zersetzt bezw. gelöst.

Die Probelösungen, welche das Arzneibuch zur Ausführung der nachfolgenden Analysen vorschreibt, sind sog. $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, d. h. sie enthalten im Liter nicht die Aequivalentgewichte des Chlornatriums (58,5 g) und des Silbernitrites, sondern nur den zehnten Theil derselben, nämlich 5,85 g Kochsalz bezw. 17,0 g Silbernitrat.

Liquor Argenti nitrici volumetricus. Zehntelnormalsilbernitratlösung. 17,0 g geschmolzenes reines Silbernitrat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Da das Silbernitrat des Handels fast durchweg ein reines ist, so kann diese Lösung, richtige Wägung und Messung vorausgesetzt, ohne weitere Prüfung ihres Gehaltes verwendet werden und zur Einstellung der Chlornatriumlösung benutzt werden.

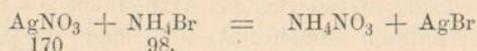
Um der volum. Silbernitratlösung ihren Gehalt zu bewahren, ist es nöthig, dieselbe vor Staub und Licht möglichst geschützt aufzubewahren.

Liquor Natrii chlorati volumetricus. Zehntelnormalkochsalzlösung. 5,85 g reines, trockenes Chlornatrium (Ueber die Gewinnung desselben siehe S. 153) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. Der Gehalt dieser Maassflüssigkeit ist der richtige, wenn 10 ccm derselben unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung gerade 10 ccm der volum. Silbernitratlösung zur Hervorrufung einer schwachrothen Färbung bedürfen.

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

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

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



Da 1 ccm der volum. Silbernitratlösung 0,0170 g Silbernitrat enthält, so wird je 1 ccm derselben die Menge von 0,0098 g Ammoniumbromid entsprechen. Die verbrauchten 30,9 ccm werden demnach

$$30,9 \times 0,0098 \text{ g} = 0,30282 \text{ g NH}_4\text{Br}$$

ergeben. Auf Procente berechnet würde dies, da nur der zehnte Theil der abgewogenen 3 g — also 0,3 g — zur Bestimmung gelangte, einem Gehalt von 100,94 % entsprechen.

$$\begin{array}{l} 0,3 : 0,30282 = 100 : x \\ x = 100,94. \end{array}$$

Eine solche Zahl aber wäre nicht erhältlich, wenn reines Ammoniumbromid vorliegt. Die Differenz erklärt sich dadurch, dass das Arzneibuch einen geringen Gehalt an Ammoniumchlorid zulässt. Die eben besprochene Bestimmung richtet sich nämlich gegen einen zu hohen Gehalt an Chlorverbindungen. Wären diese in grösserer Menge vorhanden, so würde, da 170 Th. Silbernitrat sich schon mit 53,5 Th. Ammoniumchlorid umsetzen, eine erheblich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der Silberlösung verbraucht werden.

Kalium bromatum. 3,0 g des getrockneten Salzes werden in Wasser gelöst und bis zu 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 2–3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 25,4 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbrauchen. Da die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumbromid wie folgt verläuft:



so entspricht jedem Cubikcentimeter der volum. Silbernitratlösung eine Menge von 0,0119 g Kaliumbromid

$$25,4 \times 0,0119 \text{ g} = 0,30226.$$

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

$$\begin{array}{l} 0,3 : 0,30226 = 100 : x \\ x = 100,75 \end{array}$$

für dieses ein Gehalt von 100,75 % ergeben.

Diese Zahl wäre, falls reines Kaliumbromid vorläge, unmöglich zu erhalten, denn 100 Th. Kaliumbromid können sich durch die Analyse nicht auf 100,75 Th. vermehren. Es gilt daher auch hier das bei Ammoniumbromid Erwähnte, nämlich dass das Arzneibuch eine geringe Menge Chlorkalium als Verunreinigung des Präparates zulässt. Bei Anwesenheit erheblicher Mengen Chlorkalium würde, da von diesem schon 74,5 Th. zur Bindung von 170 Th. Silbernitrat genügen, eine beträchtlich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht werden.

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

Die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumbromid erfolgt nach der Gleichung:



Es werden demnach 1 ccm der volum. Silbernitratlösung — in welchem 0,0170 g AgNO_3 enthalten sind = 0,0103 g Natriumbromid entsprechen.

$$29,3 \times 0,0103 = 0,30179 \text{ g NaBr.}$$

Da diese Menge in 0,3 g des officinellen Präparates enthalten sein soll, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 100,59 % an reinem Natriumbromid. Läge eine erheblichere Verunreinigung durch Chlor vor, so würde eine beträchtlich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der volum. Silbernitratlösung verbraucht werden.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumchloridlösung versetzt, so sollen nach Zusatz von 10 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 0,5—1,00 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbraucht werden. — Das Arzneibuch lässt mit den 20 ccm Natriumchloridlösung einen kleinen Ueberschuss von Kochsalz zufügen und misst denselben mit der Silbernitratlösung zurück. Es muss daher bei der Berechnung die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silbernitratlösung von der Natriumchloridlösung abgezogen werden.

Dies ergäbe dann 19—19,5 ccm Natriumchloridlösung.



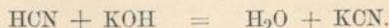
Da 1 ccm Kochsalzlösung 0,00585 g NaCl enthält, so entsprechen jedem verbrauchten Cubikcentimeter derselben 0,0170 g Silbernitrat.

$$\begin{array}{l} 19 \times 0,0170 = 0,323 \text{ g} \\ 19,5 \times 0,0170 = 0,3315 \text{ g} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 19 \\ 19,5 \end{array}} \right\} \text{AgNO}_3.$$

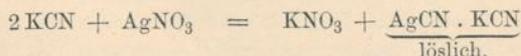
Da diese Mengen in 1,0 g des Präparates enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an Silbernitrat (AgNO_3) 32,3—33,15 %.

Aqua Amygdalarum amararum. 10 ccm Bittermandelwasser werden mit 90 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 5 Tropfen Kalilauge und mit einer Spur Natriumchlorid versetzt. Man lässt nun unter dauerndem Bewegen der Flüssigkeit so lange $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten ist. Hierzu sollen mindestens 1,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung erforderlich sein.

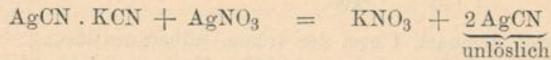
Diese Bestimmung beruht auf folgenden Thatsachen: Durch den Zusatz der Kalilauge zu dem Bittermandelwasser wird die Cyanwasserstoffsäure desselben zu Cyankalium gebunden.



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



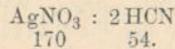
Sobald alle vorhandene Cyanwasserstoffsäure zur Bildung dieses löslichen Doppelsalzes verbraucht ist, erzeugt eine weitere zufließende Menge von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Cyansilber, der nun nicht mehr



in Lösung gebracht werden kann, weil kein ungebundenes Cyankalium mehr da ist. Dieser Punkt, wo also eine bleibende Trübung auftritt, wird als Endreaction angenommen.

Ein Ueberschuss von Kalilauge schadet übrigens nichts. Fügt man, wie das Arzneibuch vorschreibt, vor dem Titriren eine Spur Kochsalz hinzu, so besteht die auftretende Trübung nicht aus Cyansilber, sondern aus Chlorsilber.

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



Daher zeigt 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,0054 g Cyanwasserstoff HCN an.

Die mindestens zu verbrauchenden 1,8 ccm entsprechen daher

$$1,8 \times 0,0054 = 0,00972 \text{ g HCN.}$$

Diese Menge soll in 10 ccm Bittermandelwasser vorhanden sein. Unter Zugrundelegung des im Arzneibuch angeführten, allerdings nicht zutreffenden spec. Gewichtes des Bittermandelwassers 0,953—0,957, würde das Präparat 0,1019—0,1015 % HCN enthalten.