

Anleitung

zur Darstellung und Prüfung der volumetrischen Flüssigkeiten.

Acidum hydrochloricum volumetricum.

Normal-Salzsäure.

Gehalt: In 1 Liter sind 36,46 g Chlorwasserstoff enthalten.

Darstellung und Prüfung: In einen Literkolben wiege man 150 g officineller Salzsäure von 1,124 spezifischem Gewichte und fülle den Kolben mit Wasser zur Marke auf.

Zur Gehaltsprüfung verwendet man wasserfreies Natriumcarbonat, welches man durch Glühen von Natriumbicarbonat im Platintiegel erhält, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, worauf man im Exsikkator erkalten läßt. Um nicht gezwungen zu sein, mehrmals eine kleine Quantität Natriumcarbonat abzuwiegen, wiege man 10 g desselben genau ab, bringe sie in einen 500 ccm Kolben, löse sie in Wasser und fülle bis zur Marke auf. 50 ccm dieser Lösung entsprechen 1 g Natriumcarbonat.

Um obige verdünnte Salzsäure auf einen Gehalt von 36,46 g Chlorwasserstoff einzustellen, pipettiere man 50 ccm der Natriumcarbonatlösung ab, bringe sie in einen Kolben, setze einige Tropfen wässriger Methylorangefärbung (1 = 1000) als Indikator hinzu und hierauf so viel der Säure, bis die gelbe Flüssigkeit gerade rosenrot geworden.

Um diesen Punkt genau zu treffen, wiederhole man die ganze Operation.

Da man mehr als 146 g der officinellen Salzsäure, welche nahezu 36,46 g Chlorwasserstoff enthalten, zur Verdünnung verwendet, nämlich 150 g, so wird man zur Sättigung von 1 g Natriumcarbonat weniger Säure bedürfen, als von der Normal-Salzsäure, von der 18,85 ccm zur Sättigung von 1 g Natriumcarbonat hinreichen. Man muß daher die Säure mit Wasser verdünnen. Um die zur Verdünnung nötige Menge Wasser zu finden, bestimme man das Volumen der zu verdünnenden Säure und

bringe die zur Neutralisation gebrauchte Menge Säure von 18,85 in Abzug. Man hat dann folgende Gleichung zu berechnen:

Die zur Sättigung verbrauchte Menge Salzsäure verhält sich zur obigen Differenz wie das Gesamtvolumen der zu verdünnen- den Säure zu x. Hat man z. B. 18,5 ccm Säure zur Sättigung gebraucht, so fehlen auf je 18,5 ccm 0,35 ccm Wasser (18,85 — 18,5 = 0,35). Es müssen demnach je 18,5 ccm der Salz- säure mit 0,35 ccm Wasser verdünnt werden. Wären 950 ccm Säure zu verdünnen, so berechnet sich die hierzu nötige Wasser- menge:

$$18,5 : 0,35 = 950 : x$$

$$x = 17,97 \text{ ccm Wasser.}$$

Hat man die Verdünnung der Salzsäure mit der berechneten Menge Wasser vorgenommen, so muß nochmals geprüft werden, ob nun zur Neutralisation von 50 ccm Natriumcarbonatlösung, entsprechend 1 g Natriumcarbonat, genau 18,85 ccm Normal-Salz- säure genügen.

Verwendung: siehe bei den Reagentien.

1 ccm Normal-Salzsäure entspricht:

- 0,05616 g Kaliumhydroxyd,
- 0,03701 g Calciumhydroxyd,
- 0,01707 g Ammoniak,
- 0,05305 g wasserfreies Natriumcarbonat,
- 0,06915 g Kaliumcarbonat,
- 0,10016 g Kaliumbicarbonat,
- 0,03703 g Lithiumcarbonat.

Liquor Kali caustici volumetricus.

Normal-Kalilauge.

Gehalt: In 1 Liter sollen 56,16 g Kaliumhydroxyd ent- halten sein.

Darstellung und Prüfung: Man löse etwa 60 g reines Kaliumhydroxyd zu einem Liter. Diese Lösung wird auf ihren Gehalt mit chemisch reiner, lufttrockener Oxalsäure eingestellt, welche beim Erhitzen auf dem Platinbleche keinen Rückstand hinterläßt.

Man löse zu diesem Zwecke 10 g Oxalsäure in einem 500 ccm Kolben und fülle bis zur Marke auf, so daß 50 ccm dieser Lösung 1 g Oxalsäure enthalten. Von dieser Lösung

pipettiere man 50 ccm ab, bringe sie in einen Kolben, setze einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und so lange von der zu prüfenden Kalilösung hinzu, bis die Flüssigkeit bleibend rot geworden.

Da man etwas mehr Kaliumhydroxyd zum Liter gelöst hat als die Normal-Kalilauge im Liter enthält, so wird man bis zu diesem Punkte etwas weniger Kalilauge nötig haben, und man muß dieselbe mit Wasser verdünnen. Zur Neutralisation von 1 g Oxalsäure sind 15,87 ccm Normal-Kalilauge nötig. Die zur Verdünnung nötige Menge Wasser findet man durch Berechnung folgender Gleichung:

Die zur Neutralisation verbrauchten ccm Kalilösung verhalten sich zur Differenz zwischen diesen und 15,87 wie die zu verdünnende Menge Kalilösung zu x.

Hat man z. B. 15,2 ccm Kalilauge zur Neutralisation gebraucht und sollen 1050 ccm Kalilösung verdünnt werden, so hat man die Gleichung

$$15,2 : 0,67 = 1050 : x$$

$$x = 46,28 \text{ ccm Wasser.}$$

Hat man eine Normal-Salzsäure vorrätig, so kann mit dieser die Normal-Kalilauge eingestellt werden, da gleiche Volumina beider Flüssigkeiten einander sättigen. Zu diesem Zwecke pipettiere man 20 ccm Normal-Salzsäure ab, füge einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, und dann so viel von der einzustellenden Kalilösung, bis gerade eine violette Färbung der Flüssigkeit eintritt. Es sollen hierzu genau 20 ccm Kalilösung verbraucht werden. Braucht man weniger, so ist die Kalilauge zu stark und man muß dieselbe mit Wasser verdünnen. Man findet die Menge Wasser, indem man die Gleichung berechnet: Die verbrauchten ccm Kalilösung verhalten sich zur Differenz zwischen diesen und 20, wie die zu verdünnende Menge Kalilauge zu x. Hat man z. B. 18,6 ccm Kalilauge zur Neutralisation gebraucht, und sollen 1200 ccm Kalilösung verdünnt werden, so hat man die Gleichung:

$$18,6 : 1,4 = 1200 : x$$

$$x = 90,3 \text{ ccm Wasser.}$$

Hat man mehr als 20 ccm Kalilauge zur Neutralisation von 20 ccm Normal-Salzsäure gebraucht, so ist die Kalilauge zu schwach, und es muß noch Ätzkali hinzugefügt werden. Man findet die Menge des letzteren, indem man folgende Gleichung berechnet: 20 ccm d. i. die Menge Kalilösung, welche man hätte brauchen sollen, verhalten sich zu den zur Neutralisation ver-

500 Darstellung und Prüfung der volumetrischen Flüssigkeiten.

brauchten cem Kalilösung z. B. 22 cem wie die Menge Ätzkali, welche man zu 1 Liter gelöst hat z. B. 56 g zu x:

$$20 : 22 = 56 : x$$

$$x = 61,6$$

d. h. man hätte statt 56 g 61,6 g Kaliumhydroxyd zu 1 Liter lösen sollen, und es sind daher zu je 1 Liter Kalilauge noch 5,6 g Ätzkali zuzusetzen.

Ebenso läßt sich mit der Normal-Kalilauge die Normal-Salzsäure einstellen. Man pipettiert 20 cem der zu verdünnenden Salzsäure ab, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und dann so viel Normal-Kalilauge, bis die Flüssigkeit bleibend rot gefärbt ist. Man wird hierzu etwas mehr als 20 cem Normal-Kalilauge nötig haben, da man die Salzsäure stets etwas stärker herstellt, als die Normal-Salzsäure und man muß daher mit Wasser verdünnen. Man findet die zur Verdünnung nötige Menge Wasser, indem man die Gleichung berechnet: 20 cem verhalten sich zur Differenz aus 20 und den verbrauchten cem Normal-Kalilauge, z. B. 22 cem wie das Gesamtvolumen der zu verdünnenden Salzsäure z. B. 1200 cem zu x.

$$20 : 2 = 1200 : x$$

$$x = 120 \text{ cem Wasser.}$$

Man hat sich stets zu überzeugen, nachdem die Verdünnung vorgenommen wurde, ob sich nun gleiche Volumina Normal-Salzsäure und Normal-Kalilauge sättigen.

Verwendung der Normal-Kalilauge: siehe bei den Reagentien.

1 cem Normal-Kalilauge entspricht:

0,06004 g	Acidum aceticum,
0,04602 g	Acidum formicicum,
0,10008 g	Acidum camphoricum,
0,03646 g	Acidum hydrochloricum,
0,08097 g	Acidum hydrobromicum,
0,06305 g	Acidum nitricum,
0,16336 g	Acidum trichloraceticum.

Acidum hydrochloricum volumetricum

$\frac{1}{2}$ normale.

Halb-Normal-Salzsäure.

Sie soll 18,23 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthalten.

Man mische gleiche Volumina Normal-Salzsäure und Wasser.

Liquor Kali caustici spirituosus volumetricus

$\frac{1}{2}$ normalis.

Weingeistige Halb-Normal-Kalilauge.

Sie soll im Liter 28,08 g Kaliumhydroxyd enthalten. Farblose, oder doch nur blaßgelbliche Flüssigkeit, bei Bedarf gegen Halb-Normal-Salzsäure einzustellen.

Darstellung und Prüfung: Etwa 32 g möglichst blanke Stangen von reinem Ätzkali löse man in einen Literkolben in 200 ccm absolutem Alkohol durch Schütteln, und bringe die Lösung mit 90% Alkohol auf 1 Liter. 20 ccm dieser Lösung bringe man in einen Kolben, setze einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und dann so viel $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure, bis vollständige Entfärbung stattgefunden hat. Man sollte bis zu diesem Punkte 20 ccm der Kalilösung brauchen. Da man die Kalilauge aber etwas konzentrierter hergestellt, so wird man bis zu diesem Punkte etwas mehr $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure brauchen, und die Kalilauge ist daher mit 90% Weingeist zu verdünnen. Man findet die zur Verdünnung nötige Menge Weingeist durch Berechnung der Gleichung: 20 ccm verhalten sich zur Differenz von 20 und den verbrauchten ccm Salzsäure z. B. 23 ccm, wie die zu verdünnenden ccm Kalilauge z. B. 900 ccm zu x.

$$20 : 3 = 900 : x$$

$$x = 135 \text{ ccm Weingeist.}$$

Hat man die Verdünnung vorgenommen, so prüft man nochmals, ob sich nun gleiche Volumina $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure und weingeistige $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge sättigen.

Da der Titer der weingeistigen Halb-Normal-Kalilauge sich leicht verändert, so muß derselbe häufig kontrolliert werden.

Verwendung: Die weingeistige $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge dient zur Bestimmung der Säurezahl von Balsamum Copaivae, Balsamum peruvianum, Balsamum toltutanum, Cera alba, Cera flava und Colophonium, dann der Esterzahl von Balsamum Copaivae, Balsamum peruvianum, Cera alba und Cera flava, und der Verseifungszahl von Balsamum peruvianum, Balsamum toltutanum, Oleum Jecoris und Oleum Lavandulae.

Die $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure dient zum Zurücktitrieren bei obigen Bestimmungen.

Unter **Säurezahl** versteht man die Menge Kaliumhydroxyd in Milligrammen ausgedrückt, welche man nötig hat, um die in 1 Gramm Balsam oder Harz vorhandene Menge Säure zu neu-

tralisieren. Man findet die Säurezahl, indem man die zur Neutralisation von 1 g Harz oder Balsam verbrauchten cem $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge mit 0,02808 multipliziert (welche Menge Kaliumhydroxyd in 1 cem $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge enthalten) und diese Zahl mit 1000 multipliziert, oder einfacher, indem man die zur Neutralisation verbrauchten cem $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge mit 28,08 multipliziert und diese Zahl mit dem Gewichte der Substanz dividiert.

Unter **Esterzahl** versteht man die Menge Kaliumhydroxyd in Milligrammen, welche man nötig hat, um die in 1 g Harz, Fett oder Balsam vorhandenen Ester zu zersetzen. Man findet sie, indem man die Lösung des Harzes, Fettes oder Balsams mit Phenolphthaleinlösung versetzt und zuerst neutralisiert, dann mit einem Überschuß von $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, und dann den Überschuß mit $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert. Die zur Zersetzung der Ester verbrauchten cem $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge geben, mit 28,08 multipliziert und diese Zahl mit dem Gewichte der untersuchten Substanz dividiert, die Esterzahl. Würden z. B. 15 cem $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge zur neutralisierten Lösung von 1,2 g Harz oder Balsam zugesetzt und nach dem Erwärmen 12 cem $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure zum Zurücktitrieren gebraucht, so ist
$$\frac{15 - 12 \times 28,08}{1,2} = 70,2$$
 die Esterzahl.

Die Esterzahl + Säurezahl gibt die **Verseifungszahl**. Man kann sie direkt bestimmen, indem man die Lösung des Harzes, Fettes oder Balsams mit überschüssiger $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt, und mit $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert. Die Verseifungszahl gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxyd an, welche zur Sättigung der Säure und zur Zersetzung der Ester nötig sind. Man findet sie, wenn man die verbrauchten cem Halb-Normal-Kalilauge mit 28,08 multipliziert und diese Zahl mit dem Gewicht der untersuchten Substanz dividiert. Zieht man von der Verseifungszahl die Säurezahl ab, so erhält man die Esterzahl.

Acidum hydrochloricum volumetricum

$\frac{1}{10}$ normale.

Gehalt: Sie soll in 1 Liter 3,646 g Chlorwasserstoff enthalten.

Bei Bedarf durch Mischen von 10 cem Normal-Salzsäure und 90 cem Wasser zu bereiten.

Liquor Kali caustici volumetricus

$\frac{1}{10}$ normalis.

Zehntel-Normal-Kalilauge.

Gehalt: Sie soll in 1 Liter 5,616 g Kaliumhydroxyd enthalten.

Bei Bedarf durch Mischen von 10 ccm Normal-Kalilauge und 90 ccm Wasser zu bereiten, und alsdann gegen Zehntel-Normal-Salzsäure unter denjenigen Versuchsbedingungen einzustellen, welche bei der Verwendung der Zehntel-Normal-Kalilauge obwalten.

Einstellung: Soll die $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zum Zurücktitrieren von $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure bei der Bestimmung der Alkaloide von Cortex Chinae,

Extractum Chinae aquosum und
Extractum Chinae spirituosum

Verwendung finden, so stellt man sie folgendermaßen ein: 20 ccm der $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure verdünne man mit Wasser zu 100, versetze sie mit einer frisch bereiteten Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 ccm Weingeist, und lasse unter Umschwenken so viel Zehntel-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine gelbliche, beim kräftigen Umschütteln rasch in bläulich-violett übergehende Färbung angenommen hat. Man erfährt dadurch, wie viel ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure entsprechen. Eigentlich sollten sich gleiche Volumina beider Flüssigkeiten neutralisieren; doch findet meist eine kleine Differenz statt. Hat man z. B. gefunden, daß 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure 19,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge neutralisieren, und werden bei der Alkaloidbestimmung zum Zurücktitrieren von 25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure 5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge gebraucht, so entsprechen letzterer:

$$19,6 : 20 = 5 : x$$

$$x = 5,1 \text{ ccm}$$

und diese müssen von den 25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure in Abrechnung gebracht werden.

Soll die $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zum Zurücktitrieren der $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure bei der Bestimmung der Alkaloide von

Extractum Opii,
Opium,
Tinctura Opii simplex und
Tinctura Opii crocata

Verwendung finden, so stellt man sie folgendermaßen ein: 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure verdünne man mit 50 ccm Wasser und füge so viel Äther zu, daß die Schicht des letzteren die Höhe von

504 Darstellung und Prüfung der volumetrischen Flüssigkeiten.

etwa 1 cm erreicht, worauf man 5 Tropfen Jodeosinlösung zusetzt und so viel $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatz die Mischung kräftig umschüttelnd, bis die untere wässrige Schicht eine blaßrote Färbung angenommen hat.

Verwendung: Die $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure dient zur Alkaloid-Bestimmung obiger angeführten Drogen und Präparate. Bei der Alkaloid-Bestimmung von Radix Ipecacuanhae und Semen Strychni wird aber nicht mit $\frac{1}{10}$ Normal- sondern mit $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge zurücktitriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure entspricht:

0,0309 g	Chinalkaloide,
0,0285 g	Morphin,
0,0254 g	Emetin,
0,0364 g	Brechnußalkaloide.

Acidum hydrochloricum volumetricum

$\frac{1}{100}$ normale.

Gehalt: Sie soll in 1 Liter 0,3646 g Chlorwasserstoff enthalten.

Bei Bedarf durch Mischen von 10 ccm Zehntel-Normal-Salzsäure und 90 ccm Wasser zu bereiten.

Liquor Kali caustici volumetricus

$\frac{1}{100}$ normalis.

Gehalt: Sie soll in 1 Liter 0,5616 g Kaliumhydroxyd enthalten.

Bei Bedarf durch Mischen von 10 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge und 90 ccm Wasser zu bereiten und alsdann gegen Hundertel-Normal-Salzsäure unter denjenigen Bedingungen einzustellen, welche bei der Verwendung der Hundertel-Normal-Kalilauge obwalten.

Einstellung und Verwendung: Die Hundertel-Normal-Salzsäure dient zur Alkaloid-Bestimmung von:

Cortex Granati,
Extractum Belladonnae,
Extractum Hyoscyami,
Extractum Strychni,
Tinctura Strychni,
Tubera Aconiti.

Die $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge dient zum Zurücktitrieren der $\frac{1}{100}$ Normal-Salzsäure bei Bestimmung obiger Präparate. Auch zum Zurücktitrieren von $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure bei der Alkaloid-Bestimmung von

Radix Ipecacuanhae und
Semen Strychni

findet dieselbe Anwendung.

Um die $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge beim Bedarf einzustellen, bringe man 20 ccm der $\frac{1}{100}$ Normal-Salzsäure in eine 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase, füge etwa 100 ccm Wasser und so viel Äther zu, daß die Schicht des letzteren die Höhe von 1 cm erreicht, worauf man 5 Tropfen Jodeosinlösung und so viel $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge zusetzt, nach jedem Zusatz die Mischung kräftig durchschüttelnd, bis die untere, wässrige Schicht eine blaßrote Farbe angenommen hat. Die verbrauchten ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge entsprechen 20 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Salzsäure.

Soll die $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge zum Zurücktitrieren bei der Alkaloid-Bestimmung von Radix Ipecacuanhae und Semen Strychni verwendet werden, so stellt man sie auf 20 ccm Zehntel-Normal-Salzsäure auf gleiche Weise ein.

1 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Salzsäure entspricht:

0,01475 g der Alkaloide der Granatwurzelrinde,
0,0028927 g Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin,
0,0036432 g Strychnin und Brucin,
0,0064547 g Aconitin.

Liquor Jodi volumetricus.

Zehntel-Normal-Jodlösung.

Gehalt: Sie soll in 1 Liter 12,685 g Jod, welche mit Hilfe von 20 g Kaliumjodid gelöst werden, enthalten.

Darstellung und Prüfung: 20 g Jod zerreiße man mit 2 g Kaliumjodid, bringe das Gemisch in eine Porzellanschale, stürze einen Glasrichter darüber und erwärme gelinde. Das sublimierte, fein zerriebene Jod werde im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Von diesem getrockneten Jod wiege man 14 g ab, bringe sie in einen Literkolben, füge 20 g jodsäurefreies Kaliumjodid hinzu und 100 ccm Wasser. Man läßt nun unter öfterem Umschwenken stehen, bis sich alles Jod gelöst hat, und fülle dann mit Wasser bis zur Marke auf.

Die Einstellung dieser Jodlösung geschieht mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung. Gleiche Volumina beider Flüssigkeiten

sind einander gleichwertig. Zu diesem Zwecke pipettiere man 20 ccm der zu untersuchenden Jodlösung ab, bringe sie in einen Kolben und füge aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit weingelb erscheint, worauf man einige Tropfen Stärkelösung hinzufügt und wiederum $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung, bis die Flüssigkeit farblos erscheint.

Da man die Jodlösung etwas konzentrierter hergestellt hat, so wird man von der $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung mehr als 20 ccm bis zur Entfärbung verbrauchen. Man muß deshalb die Jodlösung mit Wasser verdünnen. Man findet die zur Verdünnung nötige Menge Wasser, indem man die Gleichung berechnet: 20 verhält sich zu der zur Entfärbung verbrauchten Menge $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung z. B. 23 ccm wie das Volumen der zu verdünnenden Jodlösung z. B. 950 ccm zu x

$$20 : 23 = 950 : x$$

$$x = 1092,5 \text{ ccm}$$

d. h. 950 ccm Jodlösung sind mit Wasser auf 1092,5 ccm zu bringen.

Verwendung: siehe vorne bei den Reagentien.

1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung entspricht:

0,00495 g Arsenrioxyd,

0,0167 g Brechweinstein.

Liquor Natri thiosulfurici volumetricus.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Gehalt: In 1 Liter soll 24,832 g Natriumthiosulfat enthalten sein.

Darstellung und Prüfung. Die Einstellung geschieht mittels Jod. Dasselbe reinigt man, wie bei Liquor Jodi volumetricus angegeben, durch Zusammenreiben mit Kaliumjodid, Sublimation und Trocknen im Exsikkator. Von diesem trockenen Jod wiege man 1 g ab und bringe dasselbe mit 5 g Jodsäurefreiem Kaliumjodid in ein Kölbchen, welches 200 ccm faßt, setze 50 ccm Wasser zu und lasse dann so lange unter öfterem Umschwenken stehen, bis alles Jod gelöst ist, worauf man mit Wasser bis auf 200 ccm auffüllt. Je 50 ccm dieser Lösung enthalten 0,25 g Jod gelöst und diese bedürfen 19,7 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Entfärbung.

Man löse nun 30 g Natriumthiosulfat in einem Literkolben auf und fülle denselben bis zur Marke. Man pipettiere dann

50 ccm obiger Jodlösung ab, bringe sie in ein Becherglas und setze von der Natriumthiosulfatlösung aus einer Bürette so lange hinzu, bis die Flüssigkeit hellgelb erscheint, worauf man einige Tropfen Stärkelösung hinzufügt. Man füge nun wiederum Natriumthiosulfatlösung hinzu, bis Entfärbung eingetreten. Da man die Natriumthiosulfatlösung etwas konzentrierter hergestellt, so wird man bis zu diesem Punkte weniger als 19,7 ccm brauchen und die Lösung ist daher mit Wasser zu verdünnen. Man findet die hierzu nötige Menge Wasser, indem man die Gleichung berechnet: Die verbrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung z. B. 17 ccm verhalten sich zur Differenz aus 19,7 und den verbrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung ($19,7 - 17 = 2,7$) wie das Gesamtvolumen der zu verdünnenden Lösung z. B. 1200 ccm zu x.

$$17 : 2,7 = 1200 : x$$

$$x = 190,5 \text{ ccm Wasser.}$$

Ist die Natriumthiosulfatlösung zu schwach, so wird man beim Titrieren von 50 ccm obiger Jodlösung mehr als 19,7 ccm gebrauchen und man muß der Lösung daher noch Natriumthiosulfat hinzusetzen. Man erfährt die Menge des letzteren durch folgende Gleichung:

19,7 verhalten sich zu den verbrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung, z. B. 21 ccm wie die Menge des zu einem Liter aufgelösten Salzes z. B. 25 g zu x.

$$19,7 : 21 = 25 x$$

$$x = 26,65 \text{ g}$$

d. h. man hätte statt 25 g Natriumthiosulfat 26,65 g zu einem Liter auflösen sollen; man muß daher zu je ein Liter 26,65 — 25 = 1,65 g Natriumthiosulfat zusetzen.

Hat man die Lösung verdünnt oder durch weiteren Zusatz von Natriumthiosulfat verstärkt, so muß die Prüfung nochmals vorgenommen werden und es müssen nun zu 50 ccm Jodlösung genau 19,7 ccm Natriumthiosulfatlösung gebraucht werden.

Hat man $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung, so kann diese zur Einstellung der $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung benutzt werden, indem gleiche Volumina beider Lösungen einander äquivalent sind. Zur Prüfung pipettiere man 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung ab, bringe sie in ein Becherglas, füge Natriumthiosulfatlösung aus einer Bürette hinzu, bis die Flüssigkeit weingelb geworden. Nach Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung setze man wiederum Natriumthiosulfatlösung, bis Entfärbung eintritt, zu. Braucht man von letzterer Flüssigkeit weniger als 20 ccm bis zu diesem Punkte, so ist die Lösung zu stark und muß mit Wasser verdünnt werden.

508 Darstellung und Prüfung der volumetrischen Flüssigkeiten.

Braucht man mehr als 20 ccm, so ist die Natriumthiosulfatlösung zu schwach und man muß noch Natriumthiosulfat hinzusetzen. Die Berechnung geschieht auf gleiche Weise wie oben angegeben.

Verwendung: siehe bei den Reagentien.

1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht:

0,003545 g Chlor

0,0056 g Eisen

0,012685 g Jod.

Liquor Jodi spirituosus volumetricus.

Weingeistige Jodlösung.

25 g Jod löse man in 500 ccm Weingeist.

Liquor Hydrargyri bichlorati spirituosus volumetricus.

Weingeistige Quecksilberchloridlösung.

30 g Quecksilberchlorid löse man in 500 ccm Weingeist und filtriere wenn nötig.

Letztere beiden Lösungen dienen zur Jodzahlbestimmung der Fette und Öle. Die Jodzahl drückt die von einem Fette absorbierte Jodmenge in Prozenten des untersuchten Fettes aus.

Zur Bestimmung des Jods in der Jodlösung bringe man je 25 ccm weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung in einen Glaskolben, füge 15 ccm Chloroform und 15 ccm Kaliumjodidlösung, welche 1,5 g Kaliumjodid enthält, hinzu, lasse 4 Stunden stehen und titriere unter kräftigem Umschütteln mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur hellgelben Färbung, worauf man einige Tropfen Stärkelösung zusetzt und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Man erfährt dadurch, wieviel ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des in 50 ccm obiger Mischung enthaltenen Jods nötig sind.

Zu gleicher Zeit wiege man die vorgeschriebene Menge Fett oder Öl (von Schweinefett etwa 1 g, von den nicht trocknenden Ölen etwa 0,5, von den trocknenden Ölen etwa 0,1 g) ab, indem man die festen Öle bei niedriger Temperatur in einem kleinen Schälchen schmilzt und dieses tariert, die flüssigen Öle in einem kleinen Gläschen tariert, und nun hiervon annähernd eine entsprechende Menge Tropfen in ein dünnwandiges, mit Glasstopfen zu verschließendes Glas von etwa 250 ccm bringt, worauf man zurückwiegt und so die Menge Fett oder Öl erfährt, welche

zur Untersuchung verwendet wird*). Man löst nun das Fett in 15 ccm Chloroform, fügt je 25 ccm weingeistige Jodlösung und Quecksilberchloridlösung hinzu und läßt 4 Stunden (bei den trocknenden Ölen, Mohnöl und Leinöl 18 Stunden) lang an einem vor direktem Tageslicht geschützten Orte stehen. Sodann versetzt man mit 1,5 g (besser 2,5 g) Kaliumjodid und 100 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur hellgelben Färbung, fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu und hierauf von obiger Lösung bis zur Entfärbung.

Bei der Bestimmung der Jodzahl von Mohnöl und Leinöl stelle man zwei blinde Versuche an, um den Jodgehalt von 25 ccm Jodlösung festzustellen, und zwar innerhalb 18 Stunden, und nehme das Mittel aus beiden Titrierungen.

Findet bei der Mischung der Chloroform-Fettlösung mit der Jodlösung eine Trübung statt, so ist noch etwas Chloroform zuzusetzen, bis klare Lösung erfolgt. Findet nach zwei Stunden schon eine fast völlige Entfärbung statt, so müssen noch gleiche Mengen Jod- und Quecksilberchloridlösung zugesetzt werden.

Berechnung: Die zur Titrierung des vom Fett nicht absorbierten Jods gebrauchten ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung werden von den zur Titrierung der 50 ccm Quecksilberchloridjodlösung gebrauchten ccm in Abrechnung gebracht, und die Differenz mit 0,012685 multipliziert. Man erfährt sodann die Menge Jod, welche von der abgewogenen Menge Fett oder Öl absorbiert wurde. Wird diese Zahl mit 100 multipliziert und das Produkt durch die zur Untersuchung verwendete Menge Fett oder Öl dividiert, so erhält man die Jodzahl.

Wurden z. B. zum Titrieren von 50 ccm Quecksilberchloridjodidlösung 93 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung gebraucht, und wurden, nachdem man eine gleiche Menge Quecksilberchloridjodidlösung mit 0,8 g Fett zusammengebracht hat, nur 34 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung zum Zurücktitrieren verwendet, so berechnet sich die vom Fett aufgenommene Jodmenge:

$$93 - 34 = 59 \times 0,012685 = 0,7484 \text{ g Jod. Daraus berechnet sich die Jodzahl: } \frac{0,7484 \times 100}{0,8} = 93,5.$$

*) Man kann die Menge des Öles auch in der Weise bestimmen, daß man von den trocknenden Ölen 1 g in ein 50 ccm-Kölbehen sorgfältig einwiegt, das Öl in Chloroform löst und mit Chloroform bis zur Marke verdünnt. Pipettiert man von dieser Lösung 5 ccm ab, so entsprechen diese 0,1 g Öl. Man setzt nun weitere 10 ccm Chloroform zu, und verfährt wie weiter angegeben. Von den nicht trocknenden Ölen wiege man 2 g in das Kölbechen, löse sie in Chloroform und fülle mit letzterem bis zur Marke. Man nehme von dieser Lösung 10 ccm zur Untersuchung, welche 0,5 g Öl entsprechen, und verdünne mit 5 ccm Chloroform.

Das Arzneibuch läßt die Jodzahlen bestimmen von:

Adeps suillus,	Oleum Jecoris Aselli,
Oleum Amygdalarum,	Oleum Lini,
Oleum Cacao,	Oleum Olivarium,
Oleum Papaveris.	Siehe die betreffenden Stoffe.

Liquor Argenti nitrici volumetricus.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.

Gehalt: In 1 Liter sind 16,997 g Silbernitrat enthalten.

Darstellung und Prüfung. Die Zehntel-Normal-Silbernitratlösung wird mit chemisch reinem, durch starkes Glühen von aller Feuchtigkeit befreitem Kochsalz eingestellt. Zu diesem Zwecke wiege man genau 2 g geglühtes, reines Kochsalz ab, bringe sie in einen 500 ccm Kolben, löse sie in Wasser und fülle dann bis zur Marke auf. 50 ccm dieser Lösung enthalten 0,2 g Kochsalz und diese bedürfen zur Fällung 34,18 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.

Man löse 18 g geschmolzenes Silbernitrat zu 1 Liter Flüssigkeit und setze von dieser Lösung aus einer Bürette zu 50 ccm obiger Kochsalzlösung, zu welcher man einige Tropfen Kaliumchromatlösung zugefügt hat, so lange zu, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln bleibend rot gefärbt bleibt. Da man die Silberlösung etwas stärker gemacht hat, so wird man bis zu diesem Punkte weniger als 34,18 ccm gebrauchen und die Silberlösung muß daher mit Wasser verdünnt werden. Man findet die zur Verdünnung nötige Menge Wasser durch Berechnung der Gleichung:

Die zur Fällung der Kochsalzlösung verbrauchten ccm Silberlösung z. B. 30 ccm verhalten sich zur Differenz aus 34,18 und den verbrauchten ccm Silberlösung (34,18 — 30 = 4,18) wie das Gesamtvolumen der zu verdünnenden Silberlösung z. B. 1200 ccm zu x.

$$30 : 4,18 = 1200 : x.$$

$$x = 167,2 \text{ ccm Wasser.}$$

Hat man eine Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung, so kann man mit dieser die Silberlösung einstellen, da gleiche Volumina der Zehntel-Normal-Lösungen einander gleichwertig sind. Man pipettiere 10 ccm der Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung ab, bringe sie in ein Becherglas, verdünne mit etwa 20 ccm Wasser, setze 3—4 Tropfen Kaliumchromatlösung zu und dann so viel Silberlösung, bis beim Umrühren bleibende Rötung eintritt. Da die Silberlösung etwas stärker hergestellt wurde, so wird man bis zu diesem Punkte weniger als 10 ccm gebrauchen.

Man findet die zur Verdünnung nötige Menge Wasser durch Berechnung der Gleichung:

Die zur Fällung verbrauchte Menge Silbernitratlösung z. B. 9,2 ccm verhält sich zur Differenz aus 10 und den verbrauchten ccm Silbernitratlösung ($10 - 9,2 = 0,8$) wie das Gesamtvolumen der zu verdünnenden Silberlösung z. B. 950 ccm zu x .

$$9,2 : 0,8 = 950 : x$$

$$x = 82,6 \text{ ccm Wasser.}$$

Verwendung: siehe bei den Reagentien.

1 ccm der Zehntel-Normal-Silbernitratlösung entspricht:

0,00541 g	Cyanwasserstoff,
0,008097 g	Bromwasserstoff,
0,00585 g	Natriumchlorid,
0,0098 g	Ammoniumbromid,
0,01191 g	Kaliumbromid,
0,0166 g	Kaliumjodid,
0,0103 g	Natriumbromid,
0,01499 g	Natriumjodid,
0,004957 g	Allylsenfö.

Liquor Natrii chlorati volumetricus.

Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung.

Gehalt: In 1 Liter sind 5,85 g Natriumchlorid enthalten.

Darstellung und Prüfung. Man glühe chemisch reines Kochsalz einige Zeit, lasse im Exsikkator erkalten und wiege genau 5,85 g davon ab. Diese bringe man in einen Literkolben, löse in Wasser und bringe die Lösung auf einen Liter.

Hat man eine Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, so kann man diese zur Einstellung der Natriumchloridlösung benutzen, da gleiche Volumina der Zehntel-Normallösungen einander gleichwertig sind. Man stelle sich zu diesem Zwecke eine etwas stärkere Natriumchloridlösung her, indem man etwa 6 g entwässertes Natriumchlorid zu einem Liter löst, 10,0 ccm dieser Lösung abpipettiert, mit 20 ccm Wasser verdünnt, 3 bis 4 Tropfen Kaliumchromatlösung und dann soviel von der Zehntel-Normal-Silbernitratlösung aus einer Bürette zusetzt, bis beim Umrühren eine bleibende Rötung der Flüssigkeit eintritt. Man wird etwas mehr als 10 ccm der Silberlösung bis zu diesem Punkte nötig haben, und die Natriumchloridlösung ist mit Wasser zu verdünnen. Man findet die zur Vergünnung nötige Menge Wasser durch Berechnung der Gleichung: 10 ccm verhalten sich zur Differenz aus 10 und

512 Darstellung und Prüfung der volumetrischen Flüssigkeiten.

den verbrauchten cem Silberlösung z. B. 12 cem, wie das Gesamtvolumen der zu verdünnenden Natriumchloridlösung z. B. 1800 cem zu x.

$$10 : 2 = 1800 : x$$

$$x = 360 \text{ cem Wasser.}$$

Verwendung: siehe bei den Reagentien.

1 cem $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumchloridlösung entspricht:
0,016997 g Silbernitrat.

Liquor Ammonii rhodanati volumetricus.

Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung.

Gehalt: In 1 Liter sollen 7,618 g Ammoniumrhodanid enthalten sein.

Darstellung und Prüfung. Man stellt die Ammoniumrhodanidlösung mittels $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung ein und verwendet hierzu als Indikator eine Lösung von Ferriammoniumsulfat (siehe bei den Reagentien).

Man löse 9 g Ammoniumrhodanid in einem Literkolben zu einem Liter. Man pipettiere 10 cem Zehntel-Normal-Silbernitratlösung ab, verdünne sie mit 20 cem Wasser, füge 2 cem Salpetersäure und 1 cem Ferriammoniumsulfatlösung zu und dann solange von obiger Ammoniumrhodanidlösung aus einer Bürette, bis beim Umrühren eine bleibende Rotfärbung erfolgt. Man wird bis zu diesem Punkt, weil man die Ammoniumrhodanidlösung etwas stärker gemacht hat, weniger als 10 cem Ammoniumrhodanidlösung bedürfen und dieselbe muß mit Wasser verdünnt werden. Man findet die zur Verdünnung nötige Menge Wasser, indem man die Gleichung berechnet: Die verbrauchten cem Ammoniumrhodanidlösung verhalten sich zur Differenz aus 10 und den verbrauchten cem Ammoniumrhodanidlösung z. B. 9,5 cem wie das Gesamtvolumen der zu verdünnenden Lösung z. B. 1500 cem zu x.

$$9,5 : 0,5 = 1500 : x$$

$$x = 78,9 \text{ cem Wasser.}$$

Hat man die Verdünnung der Ammoniumrhodanidlösung vorgenommen, so prüfe man nochmals, ob nun genau 10 cem dieser Lösung bis zur Rotfärbung nötig sind.

Verwendung: siehe bei den Reagentien.

1 cem Ammoniumrhodanidlösung entspricht:
0,016997 g Silbernitrat.