

Analyse.

Die chemische Analyse bezweckt die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Körper und beschäftigt sich daher mit der chemischen Zerlegung derselben in einfache Bestandtheile. Handelt es sich hierbei nur um den Nachweis dieser Bestandtheile, mögen dieselben Elemente oder einfachere Verbindungen sein, so spricht man von qualitativer Analyse, während die quantitative Analyse auch zugleich die Bestandtheile der betreffenden Körper nach Gewicht oder Maass bestimmt.

Die qualitative Analyse zerfällt in eine Prüfung der Körper auf trockenem und in eine solche auf nassem Wege. Die Prüfung auf trockenem Wege pflegt zuerst vorgenommen zu werden und wird daher auch als Vorprüfung bezeichnet. Bei dieser Vorprüfung werden die Körper, entweder für sich oder mit anderen Körpern von bekannter Zusammensetzung gemischt, höheren Hitzen ausgesetzt. Das Erhitzen geschieht 1. im Glasröhrchen, 2. am Platindraht für sich oder 3. am Platindraht mit Phosphorsalz oder Borax, 4. auf dem Platinblech unter Zusatz von Soda und Salpeter, 5. vor dem Löthrohr.

Prüfung auf trockenem Wege.

1. Erhitzen der Körper im Glasröhrchen.

Tritt hierbei Verkohlungen ein, so schliesst man auf die Anwesenheit organischer Substanz. Man beobachtet ferner, ob der Körper schmelzbar, ob er Wasser abgibt, ob dasselbe sauer oder neutral reagirt, ob ein Sublimat auftritt (Quecksilber), ob sich ammoniakalische oder sauer reagirende Dämpfe entwickeln u. s. w.

2. Erhitzen der Körper am Platindraht für sich.

Bringt man die Körper am Platindraht in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners (Fig. 80), so wird die Flamme durch verschiedene Elemente verschieden gefärbt:

Natrium bewirkt eine Gelbfärbung, die alle anderen Färbungen verdeckt,

Kalium färbt die Flamme violett,

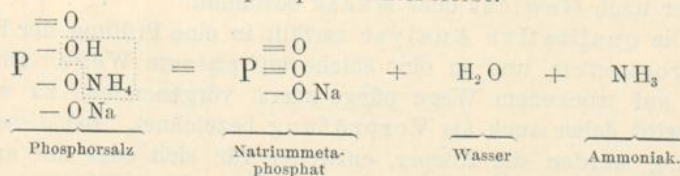
Lithium und Strontium roth,

Baryum und Borsäure grün u. s. w.

Betupft man den geglühten Körper mit Kobaltonitratlösung und glüht ihn von neuem, so deutet eine entstehende Blaufärbung auf Aluminium oder saure Phosphate oder Borate hin, eine Grünfärbung auf Zink und eine Rosafärbung auf Magnesium.

3. Schmelzen der Körper am Platindraht mit Phosphorsalz oder Borax.

Unter Phosphorsalz wird das saure Natrium-Ammoniumphosphat der Formel $\text{NaNH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (S. 148) verstanden. Taucht man den in eine kleine Schlinge endenden erhitzten Platindraht in Phosphorsalz ein und erhitzt den an der Schlinge hängend bleibenden Krystall vorsichtig, so verliert das Phosphorsalz Wasser und Ammoniak, und Natriummetaphosphat hinterbleibt:



Das Natriummetaphosphat schmilzt zu einem klaren, farblosen Glase (Phosphorsalzperle), welches die Schlinge des Platindrahtes ausfüllt und die Eigenschaft besitzt, Metalloxyde unter ganz bestimmten Färbungen zu lösen.

Das Gleiche gilt vom Borax, der beim Erhitzen am Platindraht unter Abgabe von Wasser zunächst sich stark aufbläht und dann ebenfalls zu einem klaren, farblosen Glase (Boraxperle) der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ schmilzt, welches Metalloxyde unter bestimmten Färbungen aufnimmt. Diese Färbungen sind aber weiterhin davon abhängig, ob das Erhitzen in der Oxydations- oder Reduktionsflamme vorgenommen wird.

An jeder Flamme, mag dieselbe von einer Kerze oder von Leuchtgas unterhalten sein, unterscheidet man drei Theile. Fig. 78 giebt den Längsschnitt einer Kerzenflamme im Bilde wieder, Fig. 79 den Querschnitt einer solchen. Der innere dunkle Theil a ist der nicht leuchtende Kern, welcher unverbrannte Gase enthält; der mittlere Theil b ist die stark leuchtende Hülle, in welcher zufolge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs starke Erhöhung der Temperatur und theilweise Zersetzung der Gase unter Abscheidung von glühendem Kohlenstoff stattfindet. Die äussere Hülle c ist weniger leuchtend, da der von allen

Seiten zugängliche atmosphärische Sauerstoff die vollständige Verbrennung des in dem mittleren Theile der Flamme bis zum Weissglühen erhitzten Kohlenstoffs bewirkt.

Die einzelnen Theile der leuchtenden Flamme wirken ihrer verschiedenen Zusammensetzung entsprechend auch chemisch verschieden auf Körper ein. Sauerstoffhaltige Körper werden durch den mittleren, leuchtenden, weissglühenden Kohlenstoff enthaltenden Theil *b* reducirt, d. h. es wird ihnen Sauerstoff entzogen. Man nennt daher diesen Theil der leuchtenden Flamme die Reduktionsflamme. Andererseits werden leicht oxydirbare Körper durch den zu der äusseren Hülle *c* allseitig hinzutretenden Sauerstoff und die hier herrschende hohe Temperatur oxydirt. Der äussere Theil der leuchtenden Flamme heisst daher Oxydationsflamme. Eine nicht leuchtende Flamme erzielt man, indem man in den inneren Theil der Flamme einen Luftstrom eintreten lässt, wodurch der Kohlenstoff sich nicht mehr im weissglühenden Zustande abscheiden kann, sondern sogleich zu Kohlensäureanhydrid verbrennt.



Fig. 78.
Längsschnitt
einer
Kerzenflamme.

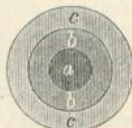


Fig. 79.
Querschnitt
einer
Kerzenflamme.

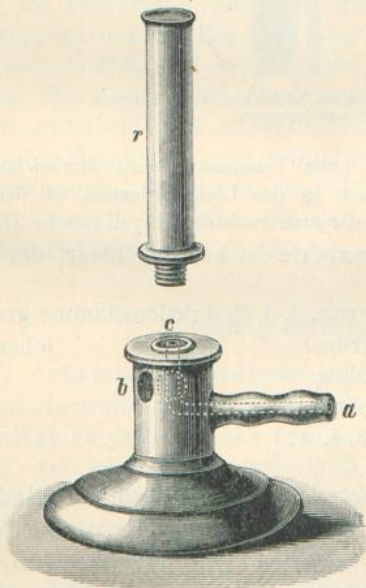


Fig. 80. Bunsenbrenner.

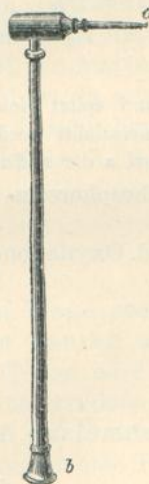


Fig. 81. Löthrohr.

Eine solche nicht leuchtende Flamme wird in dem Bunsenbrenner (Fig. 80) erzeugt. Bei *a* tritt der Gasstrom ein und gelangt bei *c* durch drei

feine, sternförmig gruppirt Spalten in das Rohr r. Durch das Ausströmen des Gases bei c wird durch die im äusseren Mantel bei b befindliche Oeffnung atmosphärische Luft eingezogen, die sich im Rohre r mit dem Leuchtgase vermischt und die Verbrennung des Kohlenstoffs bewirkt, ohne dass letzterer zur Abscheidung gelangt. Wird die Oeffnung bei b geschlossen, so wird die Flamme in demselben Augenblicke wieder leuchtend.

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

Das Löthrohr ist ein aus drei Theilen bestehendes rechtwinkliges Metallrohr (Fig. 81), das im Winkel ausgebaucht ist. Bläst man mittels des Löthrohrs in den inneren Kern einer leuchtenden Flamme (Fig. 82), so wird letztere seitlich

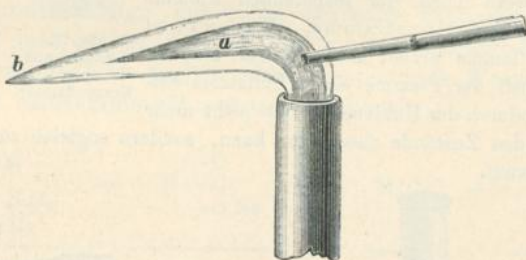


Fig. 82. Blasen mittelst eines Löthrohrs in die Flamme eines Bunsenbrenners.

abgelenkt und spitzt sich zu. Die hohe Temperatur wird hierbei auf einen kleineren Querschnitt verdichtet. Auch in der Löthrohrflamme ist der innere Flammenkegel a der reducirende, der äussere b der oxydirende Theil.

Die Phosphorsalz- oder Boraxperle ist bei Gegenwart der Oxyde von:

Chrom i. d. Oxydationsflamme grün, i. d. Reduktionsflamme grasgrün,			
Kupfer -	-	blaugrün, -	- leberbraun,
Kobalt -	-	blau, -	- blau,
Mangan -	-	violett, -	- farblos
		u. s. w.	

4. Schmelzen der Körper auf Platinblech mit Soda und Salpeter.

Durch das Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche können Chrom und Mangan nachgewiesen werden. Chromhaltige Körper werden beim Schmelzen mit genannten Stoffen in Chromat (chromsaures Salz) übergeführt, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von Bleisalzlösung eine Fällung

von gelbem Bleichromat giebt. Ist Mangan vorhanden, so bildet sich eine blaugrüne Manganschmelze, deren wässrige Lösung in Folge der Bildung von Permanganat (S. 238) alsbald eine rothe Färbung annimmt.

5. Erhitzen der Körper vor dem Löthrohre.

Man bringt zu dem Zwecke den Körper in einer kleinen Vertiefung auf einem Stück Holzkohle unter und lässt die Löthrohrflamme darauf einwirken. Man achtet hierbei auf die Schmelzbarkeit oder Unschmelzbarkeit des Körpers und prüft den Glührückstand auf seine Reaktion: alkalische Reaktion würde einen Hinweis auf salpetersaure oder kohlenaure Salze der Alkalien und alkalischen Erden geben. Tritt Verpuffung ein, so kann auf die Salze der Chlorsäure oder Salpetersäure geschlossen werden, Verflüchtigung unter Verbreitung von Knoblauchgeruch deutet auf Arsen u. s. w. Mischt man den Körper zuvor mit trockener Soda und erhitzt ihn auf Kohle vor dem Löthrohr, so findet häufig Metallreduktion statt, neben welcher Beschläge auf der Kohle (herrührend von Metalloxyden) oft sichtbar werden.

Ist der Beschlag in der Hitze gelb, in der Kälte weiss, so liegt Zink vor, ein brauner Beschlag zeigt Cadmium an, ein gelber und nahe dem Glühkörper befindlicher Blei, ein entfernter gelber Beschlag Wismut. Wird das reducirte Metall vom Magneten angezogen, so ist auf Eisen zu schliessen, Wismut und Antimon geben ein sprödes Metallkorn, und reducirtes Kupfer ist an seiner rothen Farbe kenntlich. Schwärzt der Glührückstand befeuchtetes Silber, so ist Schwefel vorhanden (Sulfate werden auf der Kohle vor dem Löthrohre zu Sulfiden reducirt).

Prüfung auf nassem Wege.

Die Prüfung der Körper auf nassem Wege erstreckt sich auf den Nachweis der Basen einerseits, der Säuren andererseits. Man bringt zu dem Zwecke den Körper mit Wasser oder Säuren in Lösung oder schmilzt ihn mit Alkali und löst ihn erst dann in Wasser oder Säuren. Man beobachtet nunmehr die auf Zusatz gewisser Körper eintretenden Veränderungen, die in bestimmten Färbungen, in Niederschlägen, in der Entwicklung von Gasen u. s. w. bestehen können. Die zuzusetzenden Körper nennt man Reagenzien und die entstehenden Veränderungen Reaktionen.

Einer Anzahl Basen, bez. Metallen gegenüber äussern gewisse Reagenzien ein gleiches Verhalten, so dass mit den letzteren die

Metalle in einzelne Gruppen zerlegt werden können. Ein solches wichtiges, ja wohl das wichtigste Gruppenreagenz ist der Schwefelwasserstoff (vergl. S. 60).

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

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

als Sulfide. Von diesen werden die vier letztgenannten Sulfide beim Behandeln mit Schwefelammon gelöst (vergl. Antimon S. 108), während die Sulfide der übrigen Metalle ungelöst bleiben.

Aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung werden durch Schwefelammon, bez. Schwefelwasserstoff

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

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

Nachdem man solcherart eine Trennung der einzelnen Metalle in gewisse Gruppen bewirkt hat, tritt man an die weitere Trennung der einzelnen, derselben Gruppe angehörenden Metalle heran, wofür eine grosse Reihe von Methoden ausgearbeitet ist, an deren Vervollkommnung die analytische Chemie unausgesetzt weiterarbeitet. Ein näheres Eingehen auf diese Methoden kann nicht Gegenstand vorliegender Einführung in die Chemie sein.

Die Methoden zum qualitativen Nachweis chemischer Körper fallen oftmals mit denjenigen der quantitativen Bestimmung zusammen. Meist werden zu einer solchen die betreffenden Metalle oder Säuren in unlöslicher Form aus den Lösungen abgeschieden und die Niederschläge nach dem Trocknen bei einer bestimmten Temperatur oder nach dem Glühen gewogen. Diese Art einer quantitativen chemischen Analyse bezeichnet man als Gewichtsanalyse zum Unterschied von der Maassanalyse, nach welcher quantitative Bestimmungen nach Maass (Volum) vorgenommen werden. Da von der Maassanalyse das Deutsche Arzneibuch bei der Werthbestimmung einer Anzahl Arzneistoffe Gebrauch macht, so soll der Maassanalyse im Folgenden eine kurze Betrachtung gewidmet sein.

Maassanalyse.

Die Maass- oder volumetrische Analyse bestimmt die Menge eines Körpers nach der verbrauchten Anzahl von Kubikcentimetern eines Reagenzes, durch welches eine gewisse Erscheinung (Niederschlag, Farbenveränderung) bedingt und hierdurch der Endpunkt der Reaktion angezeigt wird.

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

Mittels dieser Methode bestimmt man:

1. Säuren nach der zur genauen Sättigung nöthigen Menge eines titrirten Alkalis (Acidimetrie).
2. Alkalien, ätzende wie kohlen saure, nach der zur Sättigung nöthigen Menge einer titrirten Säure (Alkalimetrie).
3. Oxydulsalze nach der zur höheren Oxydation erforderlichen Menge eines titrirten Oxydationsmittels, z. B. des Kaliumpermanganats (Oxydationsanalyse).
4. Körper, welche aus Kaliumjodid Jod frei machen (z. B. freies Chlor, Eisenoxydsalze), nach der Menge Natriumthiosulfat, welche das frei werdende Jod zu binden vermag (Jodometrie).
5. Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide nach der Menge Silbernitrat, welche zur vollständigen Fällung derselben nöthig ist; in gleicher Weise das Silber durch die zur Ausfällung nothwendige Menge Kochsalzlösung (Fällungsanalysen).

Acidimetrie und Alkalimetrie werden auch unter der Bezeichnung Sättigungsanalyse zusammengefasst.

Für das maassanalytische Arbeiten dienen als Maassgefässe: Büretten, Pipetten, Kolben und Cylinder.

Büretten.

Unter Büretten versteht man einseitig verschliessbare, gegen 12 mm Durchmesser haltende und in der Regel 50 bis 60 cm lange Glasrohre, die eine in Kubikcentimeter (ccm) und $\frac{1}{10}$ Kubikcentimeter ($\frac{1}{10}$ ccm) eingetheilte Skala tragen und zum Abmessen der in Reaktion tretenden volumetrischen Lösungen benutzt werden.

Der Verschluss der Büretten wird entweder mittels Gummischlauchs und Quetschhahns (Quetschhahnbüretten) oder mittels

Glashahns (Glashahnbüretten) bewirkt. Fig. 83—85 zeigen verschiedene Formen der gebräuchlicheren Quetschhähne, mit welchen

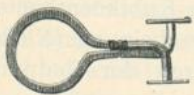


Fig. 83. Quetschhahn a.



Fig. 84. Quetschhahn b.

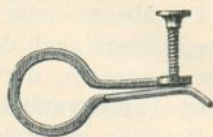


Fig. 85. Quetschhahn c.



Fig. 86. Verschluss einer Bürette mittelst eines Quetschhahnes.



Fig. 87. Quetschhahnbürette ohne Quetschhahn.

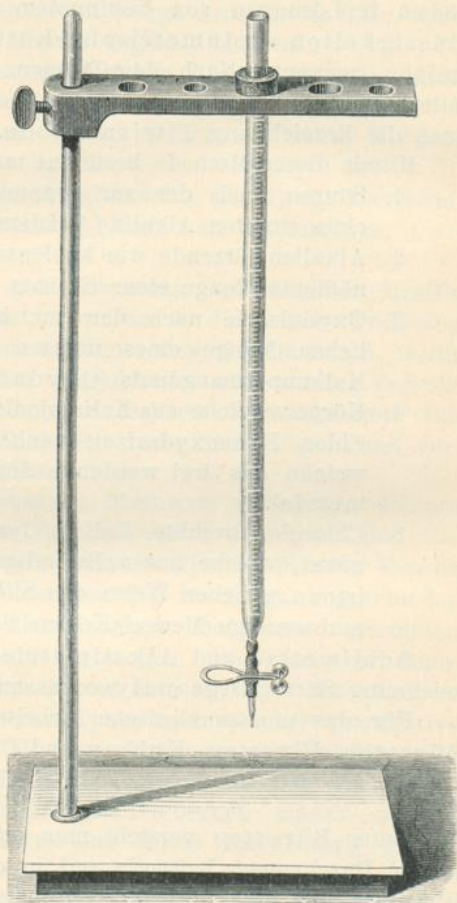


Fig. 88. Quetschhahnbürette an einem hölzernen Stativ.

der Gummischlauch, wie in Fig. 86 verschlossen wird. Drückt man die beiden Knöpfe des Quetschhahns mit Daumen und Zeigefinger ein

wenig zusammen, so öffnet sich der Gummischlauch und der Inhalt der Bürette tropft aus dem unterhalb des Gummischlauches sich befindenden zugespitzten Glasrohr heraus. Durch Wiederentfernen der Knöpfe von einander kann die Bürette augenblicklich geschlossen werden. Der in Fig. 85 abgebildete Quetschhahn ermöglicht ein Verschliessen und Oeffnen des Gummischlauches durch ein Schraubengewinde. Fig. 87 zeigt eine Quetschhahnbürette ohne Quetschhahn, Fig. 88 eine solche mit Quetschhahn, welche an einem hölzernen Stativ befestigt ist.

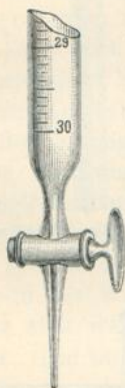


Fig. 89. Glashahn-
bürette.

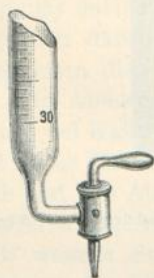


Fig. 90. Glashahn-
bürette mit seit-
lichem Hahn.

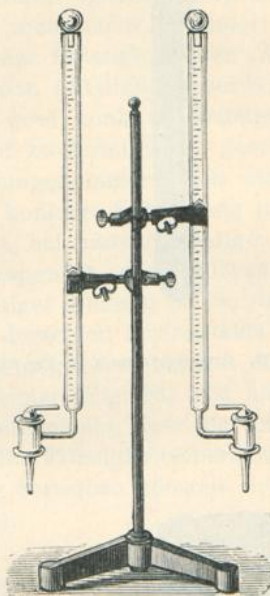


Fig. 91. Glashahnbüretten
an einem eisernen Stativ.

Bei den Glashahnbüretten, welche ganz aus Glas bestehen und daher zu allen bei der Maassanalyse in Betracht kommenden Flüssigkeiten benutzt werden können, befindet sich der Glashahn entweder in der Verlängerung des Glasrohrs oder zur Seite desselben (Fig. 89 u. 90). Zum Befestigen der Büretten verwendet man neuerdings mit Vorliebe eiserne Stative, wie ein solches Fig. 91 mit zwei Glashahnbüretten veranschaulicht.

Neben den Ausflussbüretten sind auch Ausgussbüretten in Gebrauch, von welchen Fig. 92 und 93 zwei Formen wiedergeben. Zweckmässig befestigt man diese Ausgussbüretten auf einer hölzernen Unterlage.

Beim Gebrauch dieser Büretten neigt man die erstere Form schwach seitlich und veranlasst hierdurch ein Austropfen der Flüssig-



Fig. 92. Ausgussbürette a.

Fig. 93. Ausgussbürette b.

Fig. 94. Füllen der Bürette mittelst Glasrichters.

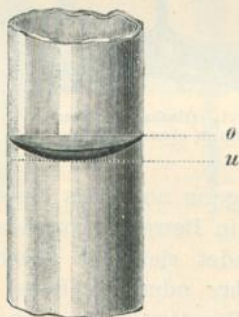


Fig. 95. Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

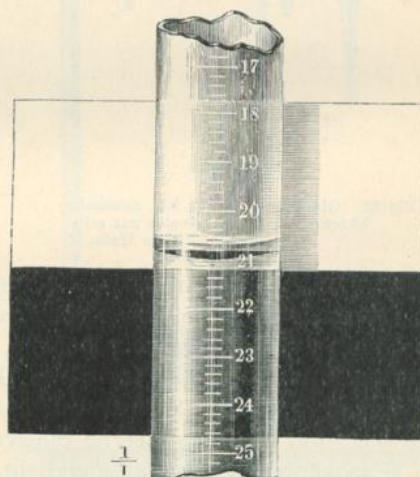


Fig. 96. Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

keit aus dem dünneren Schenkel. Bei der zweiten Form der Ausgussbürette verschliesst man die weitere, in der Zeichnung rechts

befindliche Oeffnung mit dem Finger, neigt das Rohr seitlich und bewirkt durch vorsichtiges Heben des Fingers ein Austropfen. — Das Füllen der Büretten geschieht mittels eines Trichterchens, dessen Schwanz derartig gekrümmt ist (Fig. 94), dass die einzugiessende Flüssigkeit an der Wandung der Bürette herabläuft. Hierdurch wird ein Spritzen und die Bildung von störenden Luftblasen vermieden. Vor dem Gebrauch der gefüllten Bürette hat man das Einfülltrichterchen zu entfernen und darauf zu achten, dass die Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette durch nachlaufende Tropfen aus dem oberen, nicht gefüllten Theil nicht mehr verändert wird. Erst dann verzeichnet man den Stand der Flüssigkeit, den dieselbe an der Skala einnimmt. Das Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette kann, da jene dem Auge zwei konkave Krümmungen (oben o, unten u, Fig. 95) darbietet, auf zweierlei Weise geschehen. Man ist jedoch allgemein dahin übereingekommen, dass man bei durchsichtigen Flüssigkeiten die untere konkave Krümmung (u), den unteren Meniskus, zum Ablesen wählt, bei undurchsichtigen Flüssigkeiten hingegen, wie bei Kaliumpermanganat- und Jodlösung, den oberen Meniskus. Wichtig für ein richtiges Ablesen ist es, dass die Flüssigkeitsoberfläche und das Auge in derselben horizontalen Ebene liegen. Um ein schärferes Ablesen zu ermöglichen, benutzt man ein halb schwarzes, halb weisses Stück Papier (Fig. 96) und hält dasselbe in der Weise hinter der Flüssigkeitsschicht, dass die schwarze Hälfte sich wenige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Die untere konkave Krümmung derselben spiegelt sich dann auf der weissen Hinterwand schwarz ab.

Pipetten.

Unter Pipetten versteht man verschieden gestaltete, meist ausgebauchte, zugespitzte Glasrohre, die mit einer Marke versehen sind, bis zu welcher eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter Flüssigkeit aufgesogen werden kann (Fig. 97, 98, 99). Auch bei den Pipetten gilt das bei den Büretten Gesagte: Die Oberfläche der eingesogenen Flüssigkeit muss mit ihrem unteren Meniskus mit der die Anzahl Kubikcentimeter angegebenden Marke zusammenfallen. Ausserdem sind die Pipetten so geacht, dass beim Auslaufen der Flüssigkeit der letzte Tropfen unberücksichtigt bleiben muss. Ein Nachspülen mit Wasser verbietet sich daher von selbst.

Zum Unterschiede von den soeben besprochenen Pipetten, den Vollpipetten, giebt es auch graduirte Pipetten (Messpipetten), welche jedoch nur verhältnissmässig selten in Gebrauch gezogen werden.

Kolben und Cylinder.

Die Maasskolben und Maasscylinder werden zur Herstellung grösserer Mengen von Maassflüssigkeiten benutzt. Man bevorzugt hierzu besonders die Maasskolben (Fig. 100), da bei diesen die den

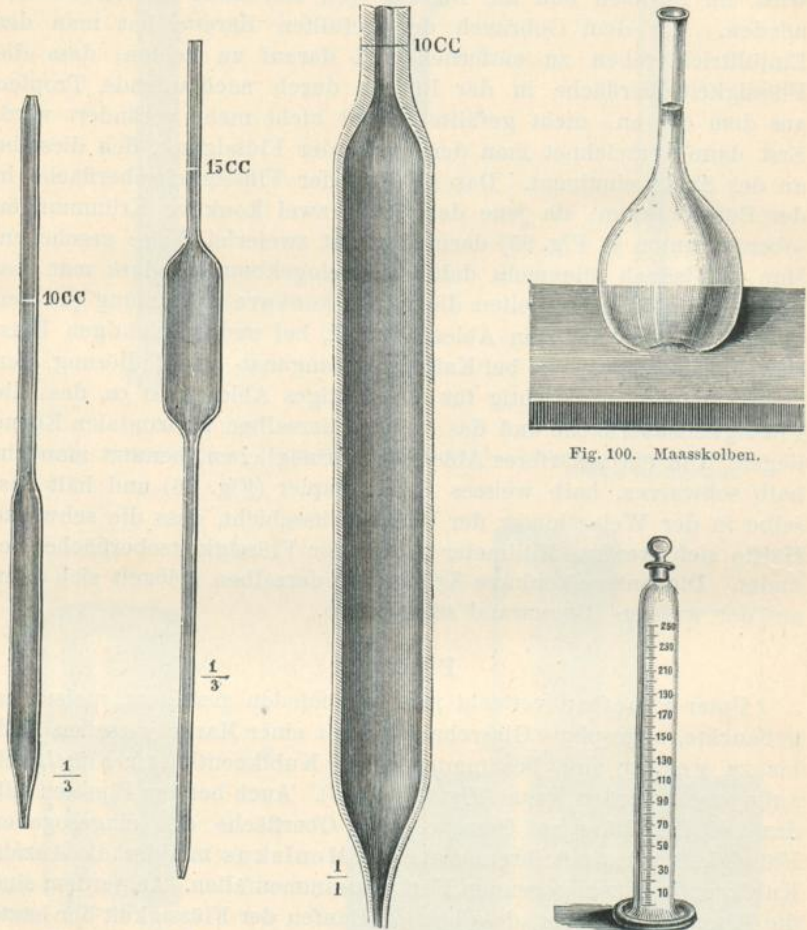


Fig. 97.
Pipette a.

Fig. 98.
Pipette b.

Fig. 99.
Pipette c.

Fig. 101.
Maasscylinder.

Inhalt nach Kubikcentimetern angegebene Marke in dem Hals des Kolbens sich befindet. Die Flüssigkeitsoberfläche hat hierdurch einen geringeren Durchmesser als in den Maasscylindern (Fig. 101) und gestattet daher ein schärferes Einstellen.

Herstellung der Maassflüssigkeiten.

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

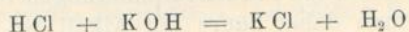
Die Normallösungen enthalten eine zum Atom-, bez. Molekulargewicht des wirksamen Körpers in einem einfachen Verhältniss stehende Menge, und zwar stellt man die Normallösungen derartig, dass im Liter (1000 Kubikcentimeter) das Grammgewicht eines Aequivalentes der Verbindung oder eines Theiles desselben ($\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$) enthalten ist. In letzterem Falle heisst die Lösung Zehntel-Normal oder Hundertstel-Normal.

Das Aequivalent der Salzsäure, HCl, ist gleich $1 + 35,5 = 36,5$; unter Normal-Salzsäure wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 Liter 36,5 g HCl oder 146 g der officinellen 25 procentigen Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 enthält.

Das Aequivalent des Kaliumhydroxyds, KOH, ist gleich $39 + 16 + 1 = 56$; unter Normal-Kalilauge wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 Liter 56 g Kaliumhydroxyd enthält.

Das Aequivalent des Silbernitrats, AgNO₃, ist gleich $108 + 14 + 48 = 170$; unter Zehntel-Normal-Silberlösung wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 Liter 17 g Silbernitrat enthält.

Bringt man eine gleiche Anzahl Kubikcentimeter Normal-Salzsäure und Normal-Kalilauge zusammen, so findet, da Salzsäure und Kaliumhydroxyd in ihren Aequivalenten auf einander einwirken:



eine völlige Sättigung statt.

Verwendet man an Stelle der Salzsäure Schwefelsäure zur Sättigung von Kaliumhydroxyd, so kommen zur vollständigen Sättigung folgende Verhältnisse in Betracht:



Man würde also bei Verwendung einer Normal-Schwefelsäure, welche $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 + 32 + 64 = 98$ g im Liter enthält, zur Sättigung von beispielsweise 10 ccm 20 ccm Normal-Kalilauge in Anwendung bringen müssen. Man hat der Bequemlichkeit halber diese

Verhältnisse derartig vereinfacht, dass man bei zweibasischen Säuren, wie die Schwefelsäure ist, nur das halbe Aequivalent, also $\frac{98}{2}$ g auf 1 Liter verwendet. Es werden dann 10 cem Normal-Schwefelsäure auch 10 cem Normal-Kalilauge entsprechen.

Unter Normallösung in diesem erweiterten Sinne versteht man also die Flüssigkeit, von welcher 1 Liter das Grammgewicht eines ein Wasserstoffatom ersetzbaren Aequivalentes der Verbindung enthält.

Die Herstellung der Maassflüssigkeiten muss mit grosser Sorgfalt geschehen. Man hat sich zuvor von der Reinheit des betreffenden Körpers zu überzeugen, das Abwägen desselben so genau wie möglich vorzunehmen, den Körper zunächst in einer kleineren Menge Flüssigkeit zu lösen und dann erst bis zu dem bestimmten Volumen bei einer Temperatur von 15° die Lösung aufzufüllen. Eine öftere Nachprüfung des Titers ist durchaus nothwendig und besonders dann auszuführen, wenn die betreffende Maassflüssigkeit längere Zeit ausser Gebrauch war, da trotz sorgfältiger Aufbewahrung viele Maassflüssigkeiten Veränderungen unterliegen.

Sättigungsanalysen.

Die Sättigungsanalysen zerfallen, wie bereits erwähnt, in acidimetrische und alkalimetrische, und gründen sich darauf, dass Säuren und Alkalien sich sättigen. Säuren einerseits und Alkalien andererseits reagiren auf Farbstofflösungen auf verschiedene Weise: Säuren röthen den blauen Lackmusfarbstoff, während ein Ueberschuss an Alkalien den letzteren wieder herstellen; Phenolphtaleinlösung (S. 391) wird durch Alkalien geröthet, durch Säuren nicht verändert. Diese Einwirkung auf Farbstofflösungen ist eine so scharfe, dass die geringsten Mengen eines Ueberschusses von Säure, bez. Alkali durch derartige Farbenveränderungen festgestellt werden können. Bringt man daher Säure mit Alkali bei Gegenwart einer Farbstoff gebenden Lösung zusammen, so zeigt letztere die vollzogene Sättigung auf das schärfste an. Man nennt daher derartige Färbungen erzeugende Körper Indikatoren. Ausser Lackmus- und Phenolphtaleinlösung (1 Th. Phenolphtalein in 100 Th. verdünnten Weingeistes gelöst) werden Cochenilletinktur, Rosolsäurelösung, Kaliumchromatlösung (bei Fällungsanalysen) u. s. w. als Indikatoren benutzt.

Bei der Oxydationsanalyse und bei der Jodometrie dienen die reagirenden Körper selbst, in ersterem Falle Kaliumpermanganat, in letzterem Jod, durch eintretende Entfärbung als Indikatoren.

Die Ausführung von Sättigungsanalysen mag an folgenden Beispielen erörtert sein:

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

Man misst mit einer Pipette 10 ccm der betreffenden Kalilauge ab, giebt dieselbe in ein Becherglas oder ein Kölbchen (Erlenmeyer), fügt einige Tropfen Lackmuslösung oder Phenolphthaleinlösung hinzu, wodurch in ersterem Falle die Flüssigkeit dunkelblau, in letzterem Falle roth erscheint, und lässt, indem man das Becherglas (Kölbchen) mit der rechten Hand in kreisender Bewegung erhält, aus einer Bürette, deren Hahn man mit der linken Hand öffnet, soviel Kubikcentimeter Normal-Salzsäure heraustropfen, bis die Sättigung der Kalilauge durch Salzsäure eine vollständige ist. Bei Verwendung von Lackmuslösung macht sich dieser Punkt bemerkbar an dem plötzlichen Uebergang der dunkelblauen Färbung in eine zwiebelrothe, bei Phenolphthaleinlösung verschwindet bei erfolgter Sättigung plötzlich die rothe Färbung. Um diesen Punkt zu erreichen, sind in dem gegebenen Fall 7,3 ccm Normal-Salzsäure erforderlich. Da diese 7,3 ccm Normal-Salzsäure einer gleichen Anzahl Kubikcentimeter Normal-Kalilauge entsprechen, und da in 1 ccm der letzteren 0,056 g KOH (1 Liter = 56 g) enthalten sind, so berechnet sich der Gehalt bei 7,3 ccm auf $0,056 \cdot 7,3 = 0,4088$ g.

In 10 ccm der geprüften Kalilauge sind daher 0,4088 g KOH enthalten, in 6 Litern daher $0,4088 \cdot 600 = 245,28$ g.

2. In einer verdünnten Schwefelsäure von unbekanntem Gehalt soll der Procentgehalt an H_2SO_4 bestimmt werden.

Man wiegt 10 g der zu prüfenden Schwefelsäure ab, verdünnt mit etwas Wasser, versetzt mit Lackmus- oder Phenolphthaleinlösung und tropft aus einer Bürette so lange Normal-Kalilauge hinzu, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit (bei Verwendung von Lackmus) in ein Zwiebelroth übergegangen ist, oder bis die farblose Lösung (bei Verwendung von Phenolphthalein) plötzlich roth gefärbt erscheint. Werden hierzu 13,4 ccm Normal-Kalilauge gebraucht, so berechnet sich der Gehalt der verdünnten Schwefelsäure wie folgt: 13,4 ccm Normal-Kalilauge entsprechen einer gleichen Anzahl Kubikcentimeter Normal-Schwefelsäure. 1 ccm der letzteren enthält 0,049 g H_2SO_4 (1 Liter = $\frac{98}{2}$ g), demnach die 13,4 ccm $= 0,049 \cdot 13,4 = 0,6566$ g.

In 10 g der geprüften Schwefelsäure sind 0,6566 g H_2SO_4 enthalten. Der Procentgehalt derselben beträgt daher 6,566 Proc.

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

Um Carbonate zu bestimmen, übersättigt man zweckmässig mit einer Normal-säure, erwärmt bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure auf dem Wasserbade und titirt den Ueberschuss der verwendeten Normal-säure zurück.

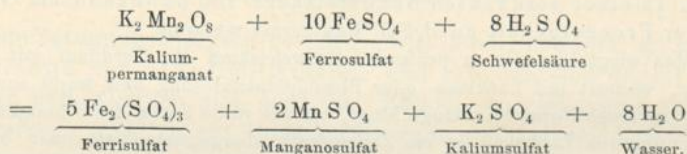
Man wiegt 1 g des verunreinigten Natriumcarbonats ab, löst in 10 g Wasser, versetzt mit 20 ccm Normal-Schwefelsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf titirt man nach Hinzufügung eines Indikators mit Normal-Kalilauge bis zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure.

Verbraucht man hierzu 4,5 ccm Normal-Kalilauge, so haben von den 20 ccm Normal-Schwefelsäure $20 - 4,5 = 15,5$ ccm zur Sättigung des Natriumcarbonats gedient. 1 ccm Normal-Schwefelsäure entspricht 0,053 g Na_2CO_3 [$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ *), das maassanalytische Aequivalent beträgt daher 53], die verbrauchten 15,5 ccm $= 0,053 \cdot 15,5 = 0,8215$ g. In der verunreinigten calcinirten Soda sind demnach 82,15 Proc. Na_2CO_3 enthalten.

Oxydations- und Reduktionsanalyse.

Diese Bestimmungen gründen sich darauf, dass leicht Sauerstoff aufnehmende Verbindungen andere Körper, welche denselben leicht abgeben, reduciren. Kennt man den Gehalt der oxydiren oder reducirenden Flüssigkeit, so kann man aus der verbrauchten Menge derselben auch die Menge des der Oxydation bez. Reduktion unterworfenen Körpers berechnen.

Als Oxydationsmittel kommt hier besonders das Kaliumpermanganat in Betracht. Dasselbe führt z. B. Eisenoxydulsalzlösungen in Eisenoxydsalzlösungen über, wobei es entfärbt wird. Man nimmt die Bestimmung am besten in schwefelsaurer Lösung vor. Das Kaliumpermanganat wirkt auf Ferrosulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung ein:



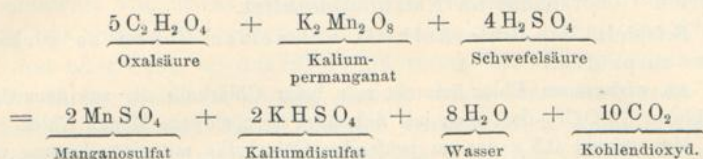
Die Ausführung geschieht in der Weise, dass man zu der zu prüfenden Eisenoxydulsalzlösung nach dem Hinzufügen von Schwefelsäure aus einer Bürette Kaliumpermanganatlösung so lange hinzulassen lässt, bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet. Sie bleibt bestehen, wenn sämtliches Eisenoxydulsalz in Oxydsalz übergeführt ist.

Die Kaliumpermanganatlösung ist eine Maassflüssigkeit mit empirischem Gehalt. Sie wird zu besonderen Zwecken verschieden stark eingestellt. Man bestimmt, bevor man die Kaliumpermanganatlösung zu Prüfungen verwendet, ihren Gehalt an $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$, indem man reinsten Eisendraht (mit einem Gehalt von 99,6 Proc. Fe) in verdünnter Schwefelsäure löst und das Entfärbungsvermögen der Permanganatlösung feststellt, oder indem man letztere auf Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt einwirken lässt. Die Oxalsäure

*) Das Krystallwasser ist in diesem Falle nicht zu berücksichtigen.

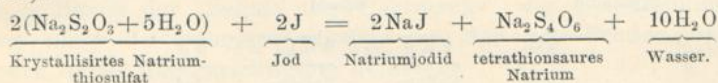
lässt sich leicht in völliger Reinheit erhalten. Man benutzt sie daher nicht nur zu dem soeben angedeuteten Zwecke, sondern auch zur Einstellung der Normal-Alkalilösungen.

Kaliumpermanganat und Oxalsäure reagiren bei Gegenwart von Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung (S. 240):

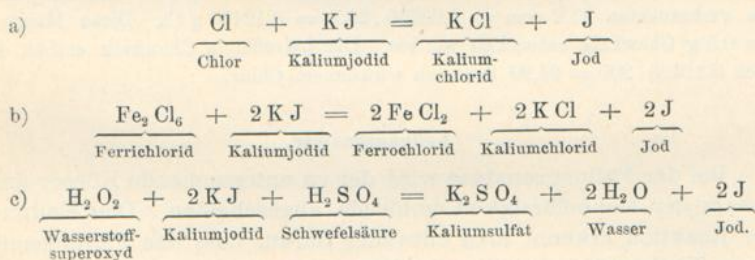


Jodometrie.

Jodlösungen wirken auf Natriumthiosulfat, wie folgt, ein (vergl. S. 138):



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



Diesen Gleichungen zufolge entspricht also 1 J : 1 Cl oder 2 J : Fe₂Cl₆ oder 2 J : H₂O₂. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Dieselbe wird bereitet durch Lösen von 24,8 g Natriumthiosulfat in 1 Liter (Na₂S₂O₃ + 5 H₂O = 46 + 64 + 48 + 90 = 248; das maassanalytische Zehntel-Aequivalent beträgt also 24,8). Es entspricht 1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zufolge obiger Gleichung = 0,0127 g Jod.

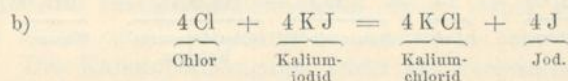
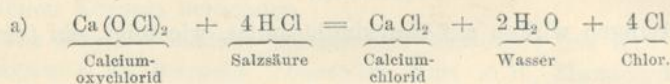
Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, dass man den zu prüfenden Körper auf Kaliumjodid einwirken und zu

der durch Jod braungefärbten Lösung aus einer Bürette so lange Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung hinzutropfen lässt, bis eine plötzliche Entfärbung eintritt. Man kann die Titration auch unter Zusatz von Stärkelösung vornehmen, welche durch das Jod dunkelblau gefärbt wird. Die Blaufärbung verschwindet durch den geringsten Ueberschuss an Natriumthiosulfat.

Beispiel: Ein Chlorkalk ist auf seinen Gehalt an wirksamem Chlor zu prüfen.

An wirksamem Chlor versteht man beim Chlorkalk die aus dem Calciumoxychlorid $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ desselben mit Salzsäure abcheidbare Menge Chlor.

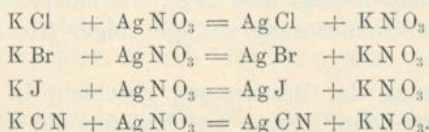
Man mischt 0,5 g des zu prüfenden Chlorkalks mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser und säuert mit 20 Tropfen Salzsäure an. Es entwickelt sich hierdurch Chlor, welches aus Kaliumjodid Jod frei macht:



Zur Bindung des Jods sind 35,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich. Man rechnet nun nicht das Jod aus, sondern direkt die demselben entsprechende Chlormenge. Zufolge obiger Gleichungen entspricht 1 Th. Jod 1 Th. Chlor, 1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung also 0,00355 g Chlor, die verbrauchten 35,2 ccm = $0,00355 \cdot 35,2 = 0,12496$ g Cl. Diese Menge ist aus 0,5 g Chlorkalk entwickelt worden. Der betreffende Chlorkalk enthält demnach $0,12496 \cdot 200 = 24,99$ Proc. an wirksamem Chlor.

Fällungsanalyse.

Bei der Fällungsanalyse wird der zu untersuchende Körper durch Zusatz der Maassflüssigkeit unlöslich abgeschieden. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man entweder daran, dass das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, oder ein solcher nicht mehr verschwindet oder endlich, dass ein Indikator einen Farbenwechsel bewirkt. Ein solcher Indikator ist z. B. das Kaliumchromat, der bei der Titration der Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide mit Silbernitrat in Anwendung kommt. Silbernitrat setzt sich mit genannten Körpern bekanntlich im Sinne folgender Gleichungen um:



Es scheiden sich diese Silberverbindungen als weisse oder gelblich weisse Niederschläge ab. Auch Kaliumchromat giebt mit Silbernitrat eine Fällung von Silberchromat, welche sich aber durch eine lebhaft rothe Farbe auszeichnet. Fügt man zu einer Chlorid, Bromid, Jodid, oder Cyanid haltenden neutralen Lösung bei Gegenwart von etwas Kaliumchromat Silbernitrat, so findet die Bildung des rothen Silberchromats erst dann statt, wenn das Chlor, Brom, Jod oder Cyan an das Silber gebunden ist. Das plötzliche Erscheinen einer rothen Färbung deutet daher den Endpunkt der Reaktion an, und man kann aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Zehntel-Normal-Silberlösung den Gehalt an Chlorid, Bromid, Jodid oder Cyanid berechnen.

Das Arzneibuch für das Deutsche Reich macht von der Fällungsanalyse und den anderen genannten maassanalytischen Methoden zur Werthbestimmung verschiedener Arzneikörper Gebrauch. In dem 5. Bande der „Schule der Pharmacie“, der „Waarenkunde“, haben diese Bestimmungsmethoden bei den betreffenden Arzneikörpern daher Berücksichtigung gefunden.