

Einiges Wichtige über Massanalyse.

Allgemeines.

Die quantitative Analyse, die seit dem Erscheinen der II. Auflage der Deutschen Pharmakopöe bei der Prüfung und Wertbestimmung von Arzneimitteln zur Einführung gelangt ist, hat die Aufgabe, uns mit den Mengenverhältnissen bekannt zu machen, in welchen die in einer chemischen Verbindung oder in einem mechanischen Gemenge enthaltenen einzelnen Bestandteile vertreten sind.

Es lässt sich dieser Zweck entweder durch eine Gewichtsanalyse oder durch die volumetrische (massanalytische) Bestimmung erreichen. Während im ersteren Falle der zu bestimmende Körper, entweder in chemisch reiner Form abgeschieden, oder auch, nachdem man denselben in eine unlösliche Verbindung von unzweifelhaft bekannter Zusammensetzung übergeführt hat, zur Wage gebracht wird, lässt man bei der volumetr. Methode eine Reagenzlösung von genau bekanntem Gehalte auf den zu bestimmenden Körper einwirken und zieht unter Zugrundelegung des sich abspielenden chemischen Vorgangs aus dem Verbrauch an Reagenz einen Schluss auf die Quantität des Körpers. Dies ist, wie leicht einzusehen, nur möglich, wenn man den sogenannten „Endpunkt der Reaktion“ genau erkennen, d. h. beurteilen kann, wann genau so viel des Reagenzes zugesetzt ist, dass gerade die ganze Menge des zur Prüfung verwendeten Körpers mit dem Reagenz die Umsetzung eingegangen hat, die der Bestimmungsmethode zu Grunde liegt.

Es geschieht dies in manchen Fällen, wie z. B. bei der Permanganatprobe, durch das Reagenz selbst, indem eben der Umsetzungsprozess mit einem Verschwinden der Färbung des zugesetzten Reagenzes verbunden ist und der Endpunkt dadurch erkannt wird, dass die Färbung, die durch einen erneuten Zusatz an Reagenz entsteht, nicht mehr verschwindet. Bei der Silberprobe nach Liebig gibt das Entstehen eines bleibenden Niederschlages das Kriterium für die Beendigung des Umsetzungsprozesses ab; in weitaus den meisten Fällen ist man genötigt, zur Erkennung des Endpunktes einen dritten Körper zuzusetzen, der beim Vorhandensein des gelindesten Überschusses an Reagenz eine Farbenerscheinung giebt, sei es das Entstehen oder Verschwinden oder der Wechsel einer Färbung. Man bezeichnet diese Körper als Indikatoren.

Das leitende Prinzip der Titriermethoden besteht in der genauen Kenntnis des Gehaltes der verwendeten Reagentien an wirksamer Substanz. Bezieht man diesen Gehalt auf die Gewichtseinheit der Reagenzlösungen und stellt man den Verbrauch an diesen dem Gewichte nach fest, so nennt man die Methode „stathmetrisch“. Von ihr unterscheidet sich die volumetrische Methode dadurch, dass bei ihr der Gehalt der Lösungen auf die Volumeneinheit bezogen und auch der Verbrauch dem Volumen nach ermittelt wird. — Die stathmetrischen Methoden haben den Vorteil, dass man den Gebrauch graduierter Apparate

umgehen und sich von den Fehlerquellen unabhängig machen kann, die durch ungenau graduierte Instrumente bedingt werden; dieselben haben aber bei der Prüfung der Arzneimittel keine Verwendung gefunden.

Was nun den Gehalt der Lösungen betrifft, so kann dieser in verschiedener Weise gewählt werden. Man kann die als Reagenz dienende Substanz in einem bequemen Zahlenverhältnis ohne Rücksicht auf das chemische Wertgewicht derselben zur Lösung bringen und erhält so die sogenannten empirischen Lösungen, die in der Regel so eingerichtet sind, dass die Volumeneinheit derselben einen einfachen Gewichtsdruck des zu bestimmenden Körpers anzeigt. Derartige Lösungen werden vorzugsweise in der Technik gebraucht, wo einzelne Bestimmungen tagtäglich vorkommen und man sich die Berechnung möglichst vereinfachen will.

Hiervon verschieden sind die eigentlichen Normal-Lösungen, die in der Volumeneinheit — 1 Liter — das chemische Wertgewicht des Reagenzes in Grammen enthalten. Als chemisches Wertgewicht ist das Atom- resp. Molekulargewicht eines univalenten Körpers verstanden, bei mehrwertigen Körpern ergibt sich das äquivalente Gewicht durch Division des Mol.-Gew. mit der Wertigkeitszahl. Es sollen alle Normal-Flüssigkeiten von übereinstimmendem chemischem Charakter einander gleichwertig sein; daher kommt es, dass eine Normal-Lösung der zweiwertigen Schwefelsäure nur die Hälfte des Mol.-Gew. von Schwefelsäurehydrat enthalten darf, wenn sie das gleiche Sättigungsvermögen besitzen soll wie die entsprechende Normallösung der einwertigen Chlorwasserstoffsäure. Ganz dasselbe gilt von der häufig als Ausgangspunkt bei der Einstellung der acidimetrischen Flüssigkeiten dienenden Normal-Oxalsäure. Auch sie ist eine zweibasische Säure, d. h. 1 Mol. von ihr hat den gleichen Sättigungswert wie 2 Mol. der einwertigen Chlorwasserstoffsäure; eine Normal-Lösung der Oxalsäure ist daher der Normal-Salzsäure dann äquivalent, wenn sie das halbe Mol.-Gew. — das Äquivalentgewicht — in der Volumeneinheit gelöst enthält. Es ist unbedingt nötig, den Begriff des Äquivalentes von dem von Atom oder Molekül scharf auseinanderzuhalten. Das chemische Äquivalentgewicht wird stets durch den Quotienten des Mol.-Gew. (bei Elementen des Atomgew.) durch die Wertigkeitszahl ausgedrückt; bezeichnet man das erstere mit „Mol.“, die Wertigkeitszahl mit „val.“, so ist das Äquivalentgewicht = Mol.: val. Bisweilen würden durch Anwendung des ganzen Äquivalentgramms zu konzentrierte Lösungen hervorgehen, die bei ihrer Anwendung entweder zu viel von dem Untersuchungsmaterial erforderten, wenn man auf den üblichen Verbrauch an Reagenzvolum bedacht sein wollte, oder es würde eine zu geringe Raummenge an Reagenz verbraucht werden, so dass der mit dem Ablesen unvermeidlich verbundene Beobachtungsfehler zu sehr ins Gewicht fiel. In solchen Fällen nimmt man auf die Volumeneinheit statt des ganzen Äquivalent-Gew. des Körpers einen aliquoten, leicht rechenbaren Teil desselben und drückt dies in der Bezeichnung der Lösung durch Vorsetzung des betr. Bruches aus.

Eine Zehntel- oder Hundertelnormal-Lösung ist mithin eine solche, die im Liter das Äquivalent-Gew. statt in ganzen Grammen in Deci- resp. Zentigrammen enthält.

Bei den Prüfungen der Arzneimittel finden Verwendung als Normallösungen: Kalilauge und Salzsäure.

Halbnormallösungen: weingeistige Kalilauge und Salzsäure.

Zehntelnormallösungen: Ammoniumrhodanid, Kalilauge, Natriumchlorid, Natriumthiosulfat, Salzsäure und Silbernitrat.

Hundertelnormallösungen: Kalilauge und Salzsäure.

Den Normallösungen des neuen Arzneibuches sind die Atom- bez. Molekulargewichte zu Grunde gelegt, wie sie sich aus dem „Verzeichnis der Atomgewichte“ des Arzneibuches ergeben (siehe dort).

Für den Gebrauch der volumetr. Lösungen lassen sich einige allgemeine Regeln aufstellen, die an dieser Stelle noch vor der Beschreibung der erforderlichen Apparate eine kurze Besprechung erfordern und deren Befolgung dringend anzuraten ist, wenn man sich vor Irrtümern und überstürzten Titern schützen will; bisweilen gestaltet sich auch durch deren Beachtung die spätere Ausrechnung wesentlich einfacher.

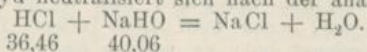
Es handelt sich um die Menge der für einen Versuch in Arbeit zu nehmenden Substanz und die dafür erforderliche Menge an Reagenz. Das Verhältnis zwischen beiden lässt sich leicht aus der stöchiometrischen Formel des bei der Einwirkung stattfindenden Vorgangs ersehen und es ist sehr empfehlenswert, sich den Wirkungswert des Reagenzes gegen die Substanz, die durch dasselbe bestimmt werden soll, vorrätig zu berechnen und als „Index“ zu bezeichnen. Man versteht also unter dem „Index“ einer Lösung die Gewichtsmenge der zu bestimmenden Substanz, die mit der Volumeneinheit — in diesem Falle 1 ccm — die chemische Umsetzung eingeht, die der Bestimmungsmethode im gegebenen Falle zu Grunde liegt.

Die Chlorwasserstoffsäure z. B. neutralisiert sich bekanntlich mit Kaliumhydroxyd nach der Gleichung

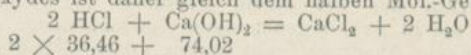
$$\text{HCl} + \text{KHO} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}.$$

36,46 56,16

Das Mol.-Gew. der Chlorwasserstoffsäure ist 36,46 g und ist in g enthalten in 1 l Normal-Salzsäure. Die Volumeneinheit — 1 ccm — enthält mithin 0,03646 g und ist imstande, 0,05616 g Kaliumhydroxyd zu neutralisieren, der Index der Normalsalzsäure für Kaliumhydroxyd beträgt daher 0,05616 g. Das Natriumhydroxyd neutralisiert sich nach der analogen Formel

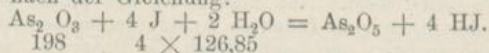


Da in diesem Falle schon 40,06 g Natriumhydroxyd den 36,46 g Chlorwasserstoff äquivalent sind, so beträgt der Index der Normal-Salzsäure für Natriumhydroxyd 0,04006 g. Bei dem zweiwertigen Calciumhydroxyd, wie es in dem Kalkwasser als wässrige Lösung vorliegt, sind auf 1 Mol. 2 Mol. Chlorwasserstoff erforderlich, das Äquivalent des Calciumhydroxydes ist daher gleich dem halben Mol.-Gew.



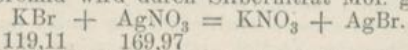
Der Index der Normal-Salzsäure für Calciumhydroxyd beträgt daher die Hälfte von 0,07402 = 0,03701 g.

Die arsenige Säure wird in wässriger Lösung durch Jod zu Arsen-säure oxydiert nach der Gleichung:



Ein Mol. Arsenitrioxyd erfordert daher 4 Atome Jod; ein Atomgewicht Jod, wie es in der Zehntelnormal-Jodlösung in Decigrammen gelöst ist, zeigt also den 4. Teil des Mol.-Gewichtes (49,5) von Arsenitrioxyd an, oder der Index der Zehntelnormal-Jodlösung für Arsenigsäureanhydrid beträgt 0,00495 pro ccm.

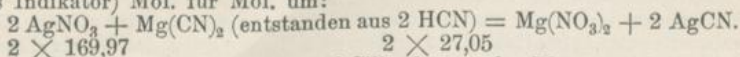
Das Kaliumbromid wird durch Silbernitrat Mol. gegen Mol. gefällt:



Der Index der Zehntelsilberlösung für Kaliumbromid beträgt daher 0,011911 g pro ccm.

Auch mit Cyanwasserstoffsäure setzt sich das Silbernitrat nach der

in der II. Ausg. der Pharmakopöe für die Gehaltsbestimmung des Bittermandelwassers angegebenen Methode (Magnesiamilch und Kaliumchromat als Indikator) Mol. für Mol. um:



Der Index der Zehntelnormal-Silberlösung für Blausäure beträgt also nach der Mohrschen Titrationsmethode 0,002705 g pro ccm.

Anders gestaltet sich dieser Index, wenn man die Titration der Blausäure mit Silber nach der von der Pharmakopöe aufgenommenen Liebig'schen Methode ausführt. Hier wird die Cyanwasserstoffsäure in Kaliumcyanid verwandelt und in alkalischer Lösung mit Silbernitrat versetzt. Unter diesen Verhältnissen vereinigt sich das mit jedem zugesetzten Tropfen entstehende Silbercyanid *in statu nascendi* mit dem gebildeten Kaliumcyanid zu einem löslichen Doppelcyanid von der Formel AgCN.KCN , und erst wenn alle vorhandene Cyanwasserstoffsäure in diese Doppelverbindung übergeführt ist kommt eine Einwirkung des Silbernitrats auf das erwähnte Doppelsalz oder das als Indikator zugesetzte Kochsalz zu stande und giebt durch die bleibende Trübung den Endpunkt der Reaktion zu erkennen.

Aus der Zusammensetzung des Kaliumsilbercyanids geht hervor, dass zu seiner Bildung auf 1 Mol. Silbernitrat 2 Mol. Cyanwasserstoffsäure erforderlich sind. Die Zehntelnormal-Silberlösung enthält das Mol.-Gew. in Decigrammen im l und zeigt bei der Liebig'schen Methode 2 Mol.-Gewichte Blausäure in Decigrammen an, oder der Index der Silberlösung für Blausäure beträgt bei der Liebig'schen Methode 0,00541 g pro ccm.

So wie bei diesen Beispielen lässt sich der Index einer volumetr. Lösung für alle Titrations berechnen und es gewährt eine gewisse Sicherheit beim Titrieren, wenn man diese Indices für jeden einzelnen Fall zum voraus berechnet hat; es werden deshalb bei der speziellen Besprechung die Indices für alle in der Pharmakopöe vorgesehenen Fälle aufgezählt werden; wegen ihrer Ableitung sei auf das soeben Gesagte verwiesen.

Die Berechnung der Resultate einer volumetr. Analyse ist an und für sich so einfach, dass es wohl genügt hier nur anzugeben, dass sich der Prozentgehalt einer Substanz nach der Formel $\text{ind. } t \times 100 : s$ ergibt, wobei t die Anzahl der bei einem Versuche verbrauchten Kubikzentimeter und s die in Arbeit genommene Gewichtsmenge der Substanz bedeutet. Aus obigem Ausdruck geht hervor, dass sich die Berechnung erheblich vereinfacht, wenn man die zu dem Versuche genommene Gewichtsmenge der Substanz so einrichtet, dass sie ein Zehnfaches oder Hundertfaches von dem Wert des Index beträgt oder sich doch bequem durch den Index teilen lässt. Hat man z. B. bei einer ganzen Normallösung das Hundertfache vom Index in Arbeit genommen, so hat man in der Zahl der verbrauchten ccm auch gleich die Prozente, wenn man mit 0,1, oder bei einer Zehntellösung, wenn man mit 0,01 multipliziert, weil sich die im Nenner stehende Gewichtsmenge in den im Zähler vorkommenden Index teilen lässt und so beide Zahlen nur noch als Dezimalstellen von 1 auftreten. Würde man durch Verwendung des Hundertfachen vom Index zu viel Substanz oder bei hochprozentigen Substanzen zu viel von der volumetrischen Lösung verbrauchen, so kann man in der Weise begegnen, dass man von diesem Multiplum des Index nur einen aliquoten Teil, z. B. die Hälfte, das Viertel, oder wenn es sich sonst gut teilen lässt, einen anderen Bruchteil in Arbeit nimmt und dann die Kubikzentimeterzahl der verbrauchten Lösung mit diesem Quotienten wieder vervielfacht. Nimmt man z. B. bei der Ermittlung des Cyanwasserstoff-

gehaltenes im Bittermandelwasser statt 27,05 g nur die Hälfte davon zum Versuch, also 13,525 g, so wird man, wenn das Präparat genau 1:1000 Blausäure enthält, nach Mohr 5 ccm Zehntelnormal-Silberlösung verbrauchen, den Prozentgehalt also ohne lange Berechnung finden, indem man das Doppelte von 5, also 10 mit 0,01 multipliziert. Da, wo ein und dieselbe Bestimmung in häufiger Wiederholung vorgenommen werden muss, empfiehlt es sich sehr dieses Rechenvorteils zu bedienen; in der Technik, wo dies besonders häufig der Fall ist, geht man selbst so weit, dass man sich für ganz spezielle Fälle besondere Gewichtsstücke anfertigen lässt, die einem leicht rechenbaren Multiplum des Index entsprechen und die dann jeweils zum Abwiegen der Substanz genommen werden, wobei man sich jedoch stets auch einer Lösung bedient, von der jeder ccm bei Verwendung der obigen Gewichtsmenge gerade 1 Proz. angiebt. Für alle Fälle ist jedoch darauf zu achten, dass die in Arbeit genommene Gewichtsmenge und die bei einem Versuch voraussichtlich zu verwendende Anzahl von ccm so gewählt werden (z. B. mindestens 10 ccm), dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler innerhalb solcher Grenzen liegen, dass sie die Genauigkeit des Resultats nicht allzusehr in Frage stellen. Nimmt man das Gewicht der Substanz auf der analytischen Wage, wie dies bei einer auf Genauigkeit Anspruch erhebenden Bestimmung selbstverständlich zu geschehen hat, so fällt der Wägungsfehler auf ein Minimum zurück.

Ein Berechnungsmodus, der sich häufig vorteilhaft verwenden lässt, — vorzugsweise bei der Bestimmung von zwei nebeneinander vorhandenen Haloïdsalzen durch einen Titer — gründet sich auf die Verschiedenheit des Äquivalentgewichtes der beiden Haloïdsalze und einen dementsprechend verschiedenen Reagenzverbrauch auf die Gewichtseinheit der einzelnen. Vorausgesetzt muss hierbei werden, dass neben den zwei Bestandteilen nicht noch andere Körper zugegen sind und dass sich die Mischung richtig wägen lässt. Die Berechnung selbst wird durch eine Gleichung mit zwei Unbekannten ausgeführt, in der Praxis kann man sich aber der, auf die einfachste Formel reduzierten Werte für x und y, wie sie aus der folgenden Buchstabenrechnung hervorgehen, bedienen und nur die für den speziellen Fall massgebenden Werte an die Stelle der einzelnen Zeichen einsetzen. Handelt es sich z. B. um ein Gemenge von Kaliumjodid mit Kaliumchlorid, so gelangt man zu folgender Rechnung:

Die abgewogene Substanz bezeichnet man mit A;
die in ihr enthaltene Menge von Kaliumjodid mit x
" " " " " " Kaliumchlorid mit y
so sind $x + y = A$.

Setzt man dann für das Verhältnis, in welchem Silbernitrat Kaliumjodid anzeigt, $\frac{\text{AgNO}_3}{\text{KJ}} = \alpha$, und dasjenige, in dem es Kaliumchlorid zu fällen vermag,

$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{KCl}} = \beta$, während man die verbrauchte Silbernitratmenge als a t (a-Gehalt pro ccm; t-Zahl der ccm) bezeichnet, so gelangt man zu einer zweiten Gleichung: $\alpha x + \beta y = a t$. — Aus den zwei Gleichungen erhält man: $y = \frac{a t - \alpha A}{\beta - \alpha}$ und $x = \frac{a t - \beta A}{\alpha - \beta}$.

Beispiel: 3 dec chloridhaltiges Natriumbromid = A verbrauchen statt der erlaubten 29,3 ccm 31,5 ccm $\frac{1}{10}$ Silberlösung, so ist dies ein Silberverbrauch von $31,5 \times 0,016997 = 0,5354 = a t$.

$$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{NaBr}} = \frac{169,97}{103,01} = \alpha = 1,65; \quad \frac{\text{AgNO}_3}{\text{NaCl}} \text{ oder } \frac{169,97}{58,5} = \beta = 2,906.$$

In 3 deg sind also enthalten:

$$x = \frac{0,5354 - 0,8718}{1,65 - 2,906} = \frac{0,3364}{1,256} = 0,2677 \text{ g NaBr.}$$

Die ähnliche Rechnung mit veränderten Werten kann man gebrauchen für die Bestimmung einer Mischung von Kaliumbromid und Kaliumchlorid, Lithiumkarbonat neben Natriumkarbonat, *Ferrum reductum*, Ermittlung des Verhältnisses von metallischem Eisen und Oxyduloxyd etc.

Nicht immer lässt sich das Resultat einer volumetr. Bestimmung direkt erhalten, in zahlreichen Fällen ist es vielmehr nicht zu umgehen, dass man von einem volumetr. Reagenz einen gemessenen Überschuss zusetzt, durch einen „Resttiter“ dann ermittelt, wieviel von dem Reagenz nicht verbraucht wurde und bei der Berechnung des Resultates abzuziehen ist. Es ist dies besonders der Fall, wenn sich bei dem Vorgang ein Nebenprodukt bildet, das das Erkennen der Endreaktion erschwert, wie das Auftreten der Kohlensäure bei der acidimetr. Bestimmung der Carbonate, oder wenn Umsetzungen, die eine längere Einwirkungsdauer erfordern, die Grundlage der Reaktion bilden, wie dies z. B. bei der „Verseifungszahl“, der „Jodzahl“ und der Senfölbestimmung der Fall ist.

Auch wenn die chemische Umsetzung das Entstehen eines Niederschlages zur Folge hat, ist der Endpunkt bisweilen nicht gut direkt zu erkennen und es ist dann bequemer, wenn man die Fällung durch einen Überschuss von Reagenz bewirkt und in einem aliquoten Teile des Filtrates den Rest von Reagenz ermittelt, der sich an der Umsetzung nicht beteiligen konnte. Man bezeichnet solche Analysen oder Titer als Restanalysen oder Resttiter.

Die massanalytischen Instrumente

sind in den speziellen Lehrbüchern über Massanalyse so ausführlich beschrieben und durch Abbildungen veranschaulicht — auch in dem Schlickumschen „Apothekerlehrling“ ist hierüber ein ausführliches Kapitel enthalten — dass hier von Abbildungen gänzlich abgesehen werden kann und nur die wesentlichsten Apparate kurze Aufzählung finden sollen.

Man kann die massanalytischen Instrumente in solche einteilen, die zur Darstellung der volumetr. Flüssigkeiten dienen, und solche, deren man sich bei der Ausführung der volumetr. Analysen selbst bedient.

Zur Bereitung der Normal-Flüssigkeiten hat man solche Gefässe, die nur mit einer Marke versehen sind, bis zu welcher sie eine bestimmte Raummengde aufnehmen, und solche, welche ausserdem noch der Länge nach Bruchteile dieser Raummengde anzeigen. Die ersteren haben meist die Form der Kochkolben und sind um so brauchbarer, je enger der Durchmesser des Halses ist; ausserdem ist es zweckmässig, wenn sich die Marke nicht allzu nahe an der Mündung befindet, damit man noch bequem durch Schütteln mischen kann. — Als Gefässe, die auch in Bruchteile ihres Rauminhalts eingeteilt sind, bedient man sich der Mischcylinder und zwar am besten solcher, die keinen zu grossen Durchmesser besitzen und oben in einen engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Hals ausgehen. Die gleichweiten, oben offenen graduirten Cylinder eignen

sich nur zum Abmessen von Flüssigkeiten, zum Mischen von solchen sind sie weniger empfehlenswert.

Die Einteilung in Bruchteile des Rauminhalts richtet sich nach der absoluten Grösse des letzteren. Bei den Mischcylindern von 500 und 1000 *ccm* genügt eine Abtheilung von 10 zu 10 *ccm*, während bei den kleineren Cylinderchen von 25 bis 100 *ccm* Inhalt auch noch die einzelnen Kubikzentimeter ablesbar sein müssen. Ein Blick auf diese Apparate genügt, um zu zeigen, dass das Ablesen um so richtiger vorgenommen werden kann, je kleiner der Durchmesser derselben ist, denn in dem gleichen Verhältnis kommen die Abtheilungsstriche weiter auseinander zu stehen.

Bei der Ausführung der volumetr. Bestimmungen kommen von Apparaten die Pipetten und Büretten zur Anwendung, die beide in verschiedenartiger Ausführung in Gebrauch sind.

Büretten. Die ältesten und bekanntesten sind die Mohrschen oder Quetschhahnbüretten. Es sind gerade, beiderseits offene, der Länge nach in $\frac{1}{10}$ *ccm* geteilte Glasröhren, die am unteren Ende vermittelst eines mit Quetschhahn verschliess- und öffenbaren Gummischlauchstückes mit einem zur Spitze ausgezogenen gläsernen Ausflussröhrchen verbunden sind. Der Quetschhahn lässt sich mit Vorteil durch ein kurzes Stückchen Glasstab (längliche Glasperle) ersetzen, das man in den Gummischlauch einführt, wo man dann durch Drücken mit den Fingern die Bürette zum tropfenweisen Ausfliessen öffnen und durch Entfernung der Finger wieder schliessen kann. Da sich diese Büretten für solche Flüssigkeiten nicht gebrauchen lassen, die man mit Kautschuk nicht in Berührung bringen darf (wie Silber, Permanganat, Jod), der Kautschukschlauch auch bei längerer Unthätigkeit unbrauchbar wird, hat man die Büretten auch mit Glashahn hergestellt. Um ein Festsetzen der Glashähne zu vermeiden, reibt man dieselben hin und wieder mit etwas Paraffinsalbe ein.

Die Gay-Lussacschen Büretten, welche übrigens immer mehr durch die Glashahnbüretten verdrängt werden, umgehen den etwas zerbrechlichen Glashahn und den nicht für alle Zwecke dienlichen Kautschukschlauch durch ein seitliches, parallel der Bürette, aufsteigendes kommunizierendes Steigrohr von geringerem Durchmesser, welches zum bequemen Tröpfen am oberen Ende schnabelartig gekrümmt ist. Sie sind in einen Holzfuss eingepasst und brauchen so kein Stativ, wie die Mohrschen Büretten. — Bei den Blasebüretten ist das Steigrohr in die Bürette selbst eingeführt, es wird durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel eingepasst, durch dessen zweite Bohrung ein winklig gebogenes Blaseröhrchen geht, ähnlich der Spritzflaschen-Einrichtung. — Die englischen oder Binksschen Büretten besitzen kein besonderes Auslaufrohr, sondern sind oben nach einer Seite in eine umgebogene Ausflussspitze ausgezogen, während an die entgegengesetzte Seite ein kurzes Einfüllrohr von annähernd dem Durchmesser der Bürette angesetzt ist. Für genaue Bestimmungen sind dieselben nicht verwendbar.

Pipetten. Man unterscheidet Messpipetten und Vollpipetten. Die Messpipetten sind gleichweite, beiderseits offene, gerade Glasröhren, unten zu einer Ausflussspitze ausgezogen, oben zum bequemeren Schliessen mittelst des Fingers etwas verjüngt und gut rund geschmolzen. Sie sind der Länge nach in ganze und zehntel Kubikzentimeter geteilt und haben, wie die Büretten, an deren Stelle sie sich in manchen Fällen mit Vorteil verwenden lassen, den Nullpunkt am obersten Teilstrich; auch der unterste Teilstrich sollte, wie bei den Büretten, etwas über der Ausflussspitze liegen, so dass man sie nicht leerzulaufen lassen braucht

wie die Vollpipetten. Letztere sind gleichfalls Glasröhren, die unten in eine Ausflussspitze ausgezogen, aber ausserdem entweder am unteren Ende oder in der Mitte bauchig aufgeblasen sind. Sie sind oft nur mit einer Marke am oberen dünnen Teil der Glasröhre geaicht und tragen die Inhaltsbezeichnung meist an der bauchigen Erweiterung eingezätzt. Man hält sich von ihnen eine ziemliche Anzahl in entsprechenden Abstufungen vorrätig und benützt sie vorzugsweise zum Abmessen der in Arbeit zu nehmenden Substanz. Man bedient sich ihrer zum Abmessen der Titrierflüssigkeiten, zum Korrigieren „überstürzter“ Titer oder bei den Resttitern.

Kontrolle der Richtigkeit der massanalytischen Instrumente und Regeln beim Ablesen.

So notwendig es ist, dass man sich vor der Ingebrauchnahme eines Gewichtsatzes von der absoluten Richtigkeit der Gewichte und der relativen Übereinstimmung der einzelnen Gewichtsstücke überzeugt, so notwendig ist es auch, die sämtlichen Massgefässe, die man zum Titrieren verwenden will, auf ihre Genauigkeit und in erster Linie auf ihre gegenseitige Übereinstimmung zu untersuchen. Man kann bekanntlich mit Gewichten, die nicht ganz absolut richtig mit der Gewichtseinheit übereinstimmen, genaue Analysenresultate durch die Wage erhalten, wenn die Gewichte unter sich im richtigen Verhältnis stehen, vorausgesetzt, nur dass man sowohl die Substanz, als auch alle während der Analyse sich ergebenden Körper mit dem gleichen Gewichtsatz wägt. Das Gleiche gilt von den Massgefässen. — Man beginnt die Prüfung am besten mit den kleinsten Vollpipetten, indem man diese bis zur Marke mit destilliertem Wasser füllt, den Inhalt in ein genau tariertes Bechergläschen auslaufen lässt und das Gewicht des Wassers ermittelt. Es ist dabei darauf zu achten, dass sowohl die Temperatur des Wassers, als auch die der Umgebung auf etwa 15° C. erhalten bleibt. Auch ist es von Belang, ob die Pipetten die ihrer Bezeichnung entsprechende Gewichtsmenge Wasser beim ruhigen Auslaufen, oder erst beim Abstrich an die Gefässwandung, oderschliesslich erst beim Ausblasen abgeben. Dementsprechend hat man die Pipetten zu bezeichnen und beim Titrieren zu gebrauchen; es ergibt sich auch hieraus, dass das Nachspülen einer Pipette mit Wasser, wie es bisweilen geübt wird, unter allen Umständen unstatthaft ist. Von Vollpipetten sollte man in Übereinstimmung mit den Vorschriften für geaichte Instrumente nur noch solche auf Abstrich verwenden. — Bei den in einzelne Kubikzentimeter und Teile davon eingeteilten Büretten und Messpipetten hat man sich zunächst zu überzeugen, ob sie vom obersten bis zum tiefsten Teilstrich so viel enthalten, als ihre Graduierung angiebt. Ausserdem müssen aber auch die zwischen diesen Grenzpunkten gelegenen Abteilungen auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Bei den Messpipetten kontrolliert man dies am einfachsten durch die Wage wie bei den Vollpipetten, bei den Büretten kann man statt dessen auch, nachdem man sie bis zum tiefsten Teilstrich hat leerlaufen lassen, wiederholt eine, etwa dem 10. Teil des Bürettenvolumens entsprechende, als richtig erkannte Vollpipette mit Wasser oder dünner Sodalösung einfließen lassen und konstatieren, ob der stets gleiche Zuwachs von Flüssigkeit den Bürettenangaben entspricht. In der gleichen Weise müssen

auch die Mischcylinder und Masskolben, deren man sich beim Titrieren oder beim Einstellen der Lösungen bedient, mit den Pipetten und Büretten, wie unter sich, übereinstimmen und entweder durch Einwiegen oder Einfüllen mit kontrollierten Apparaten geprüft werden.

Während man bei den Gewichten progressive Fehlergrenzen aufgestellt hat, um die sie von der absoluten Richtigkeit abweichen dürfen, verlangt man von den volumetr. Apparaten, dass sie auf etwa $\frac{1}{10}$ Proz. ihres Gesamtvolumens richtig seien, wenn die Genauigkeit der Resultate nicht zu sehr beeinflusst werden soll. Daraus erklärt sich die weiter vorn aufgestellte Forderung, dass man bei allen titrimetrischen Versuchen auf ein Minimalverbrauch von 10 bis 20 ccm abzielen soll.

Von der gleichen Bedeutung wie die Richtigkeit der Apparate ist die Richtigkeit des Ablesens des Flüssigkeitsstandes. Man bringe stets das Auge in die gleiche Höhe mit dem abzulesenden Teilstrich und achte darauf, dass die untere (nur bei undurchsichtigen Flüssigkeiten die obere) Krümmung des Meniscus mit dem Teilstrich abschneidet. Bei den Stehbüretten bringt man diese durch Emporhalten immer in die gleiche Augenhöhe und, indem man sie am oberen Ende zwischen zwei Fingern fest hält, in die natürliche senkrechte Lage. Bei den auf einem Stativ befestigten Mohrschen Büretten muss man sein Auge dem jeweiligen Flüssigkeitsstande anpassen und sich an ein möglichst horizontales Visieren gewöhnen. War das Reagenz etwas rasch aus der Bürette ausgeflossen, so muss man bis zum Ablesen einige Augenblicke warten, damit die an der Bürettenwandung haftende Flüssigkeit wieder zusammenlaufen kann.

Als Untergrund zum Aufstellen des Becherglases während des Titrierens wähle man, wenn eine Farbenerscheinung den Endpunkt der Reaktion anzeigt, ein weisses Stück Papier oder eine weisse Porzellanplatte, dagegen ein schwarzes Papier oder dergl., wenn das Ende der Reaktion durch das Auftreten einer bleibenden Trübung erkannt wird, wie dies bei der Liebigschen Cyanprobe z. B. der Fall ist.

Urtitersubstanzen.

Die zur Herstellung der volumetr. Flüssigkeiten dienenden Stoffe liegen nur in seltenen Fällen, wie z. B. beim Silbernitrat, in einem solchen Zustande von chemischer Reinheit vor, dass man die betreffenden Lösungen einfach durch Auflösen der genau gewogenen Substanzen zum richtigen Volumen bereiten könnte. Fast ausnahmslos muss man den wahren Wirkungswert der durch Zusammenmischen oder Auflösen der Ingredientien in dem annähernd richtigen (aber etwas stärker zu wählenden) Verhältnisse erzielten Lösungen gegen genau abgewogene Mengen von anerkannt chemisch reinen Substanzen ermitteln und auf Grund dieser Titer erst das Verhältnis feststellen, in welchem solche Lösungen noch verdünnt werden dürfen. Man nennt solche Stoffe die Urtitersubstanzen und hat in einzelnen Fällen eine ziemliche Auswahl darin. So kann man bei den acidimetr. Flüssigkeiten von chemisch reinem Calciumkarbonat, Natriumkarbonat, chem. reiner Oxalsäure, Kaliumtetraxalat etc. ausgehen. Bei der Permanganat- oder Chamäleonlösung dient reines Eisen (Klaviersaite) oder Ferro-Ammoniumsulfat als Urtitersubstanz, für die Jod- und Thiosulfatlösung wählt man chemisch reines,

über konz. Schwefelsäure getrocknetes Jod oder Kaliumdichromat zum Ausgangspunkt.

An Stelle des Einstellens auf trockene Ursubstanz hält man sich in vielen Fällen mit Vorteil titerbeständige Urtiterlösungen vorrätig, gegen welche man den Wirkungswert einer Titrierflüssigkeit vergleichen kann. Näheres bei den einzelnen Lösungen.

Indikatoren.

Das, was für die Gewichtsanalyse das feine Spiel der Wage, bedeutet für die Massanalyse der Indikator. Ein unzweifelhaftes Erkennen des ersten Tropfens Reagenzüberschuss bildet die Grundlage der Genauigkeit einer Massanalyse. Einer der schönsten Indikatoren ist Stärkelösung auf Jod, deshalb sucht man vielfach den Gang der Analyse auf das Gebiet der Jodometrie hinüberzuziehen.

Für die sehr häufig vorkommenden Sättigungsanalysen ist leider noch kein Indikator gefunden worden, der für alle Fälle den Anforderungen genügt.

Die einzelnen Indikatoren werden bei dem Artikel „Reagentien“ besprochen werden; hier sei erwähnt, dass sich

Lackmums nur für starke Säuren (Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Oxalsäure), sowie für ätzende (kohlenstofffreie) Alkalien eignet. Wegen unsicherer Endreaktionen können mit Lackmus nicht titriert werden: Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure, schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff sowie die schwachen Basen, z. B. Alkaloide.

Phenolphthalein eignet sich zur Titration schwächerer Säuren (Essig-, Ameisen-, Oxal-, Wein- und Citronensäure) und freier Alkalien (KOH , NaOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2). Sobald sich bei der Titration Kohlensäure entwickeln kann, ist zu beachten, dass

kohlensaure Alkalien	doppelkohlensaure Alkalien	freie Kohlensäure
z. B. Soda	z. B. Natr. bicarbon.	
wie freie Alkalien	indifferent	wie Säure

auf Phenolphthalein wirkt.
Nicht verwendbar ist Phenolphthalein bei Ammoniak und seinen Salzen, sowie bei den Alkaloiden; letztere lässt das Arzneibuch mit Hilfe von Jodeosin oder Haematoxylin titrieren.

Sättigungsanalysen.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

Dieselbe umfasst alle diejenigen Bestimmungen, die vermittelst der volumetr. Säuren oder Laugen ausgeführt werden können und sich in Neutralisationsvorgängen abspielen oder auf solche zurückführen lassen.

Die hierher gehörenden Titerflüssigkeiten des Arzneibuches sind:

Normalkalilauge	56,16 g	KOH im Liter enthaltend
Zehntel-Normalkalilauge	5,616 g	" " " "
Hundertel-Normalkalilauge	0,5616 g	" " " "

Halbnormal, weingeistige Kalilauge 28,08 g KOH in 1 Liter Wein-
geist enthaltend.

Normalsalzsäure 36,46 g HCl im Liter enthaltend

Halbnormalsalzsäure . . . 18,23 g " " " "

Zehntel-Normalisalzäure . . 3,646 g " " " "

Hundertel-Normalisalzäure 0,3646 g " " " "

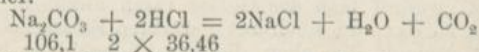
Als Indikatoren dienen hauptsächlich Phenolphthaleinlösung, Cochenilletinktur, Lackmustinktur, Jodeosin, Rosolsäure und Hämatoxylin. Ausser diesen sind noch zahlreiche Pflanzenfarbstoffe, sowie auch solche aus der Klasse der Teerfarbstoffe empfohlen worden; sie besitzen aber vor den genannten Substanzen keine wesentlichen Vorzüge.

Die Normal-Salzsäure soll, wie schon oben erwähnt, im Liter das Molekulargewicht des einwertigen Chlorwasserstoffs in Grammen (36,46 g) enthalten und wäre demgemäss am einfachsten zu erhalten, indem man von der officinellen 25proz. Chlorwasserstoffsäure die berechnete Menge, also 145,84 g, genau abwägt und mit destilliertem Wasser zum Liter verdünnt. Da aber der wahre Chlorwasserstoffgehalt um Bruchteile von Prozenten zu gross oder zu klein sein kann, und sich 145,84 g nur sehr schwer mit der hierfür erforderlichen Genauigkeit abwägen lassen, so stellt man sich besser zunächst eine Säuremischung von annähernd richtigem, aber absichtlich etwas zu starkem Gehalt dar und prüft diese auf ihren wahren Gehalt durch einen oder mehrere Versuche gegen eine genau gewogene Menge einer notorisch reinen Ursubstanz. Man hat hierin eine ziemliche Auswahl und kann entweder von chemisch reinem Natriumkarbonat oder von dem noch leichter in einem Zustande von absoluter Reinheit darstellbaren Calciumkarbonat ausgehen und die Normal-Säure darnach einstellen. Oder man stellt zuerst die Normal-Alkalilauge auf Grund mehrerer Titer gegen chemisch reine Oxalsäure oder Kaliumtetraoxalat genau ein und macht ihr die Normal-Säure gleichwertig.

Einstellung der Normal-Salzsäure mit Natriumkarbonat.

Das hierzu verwendbare Natriumkarbonat muss vollkommen rein und gänzlich wasserfrei sein; es wird am besten kurz vor dem Versuch durch einstündiges Erhitzen auf 300° (event. bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet) aus chem. reinem Natriumbikarbonat dargestellt und — im Exsiccator erkaltet — in ein Wägegläschen gebracht. Aus diesem entnimmt man durch Rücktarieren des gefüllten Röhrchens etwa 2 g, löst dieselben in einer Porzellanschale in etwa 50 ccm heissem dest. Wasser und titriert in die auf einer kleinen Flamme oder auf dem Wasserbade heiss erhaltene und mit *Tinct. Coccionellae* gefärbte Flüssigkeit so lange von der einzustellenden Salzsäure*) zu, bis ein Tropfen derselben einen Farbumschlag in Gelbrot bewirkt.

Hatte man z. B. 2,105 Natriumkarbonat in Arbeit genommen und 35 ccm der Säure verbraucht, so berechnet sich der wahre Gehalt derselben nach der Formel:



$$106,1 \quad 2 \times 36,46$$

$$106,1 : 72,92 = 2,105 : x = 1,4467 \text{ g.}$$

Diese Zahl geteilt durch 35, giebt den Gehalt der Säure in 1 ccm an.

*) Durch Verdünnen von 150 g 25proz. Salzsäure zum Liter erhalten.

Wenn man sich durch einen zweiten, in ganz gleicher Weise mit einer neu abgewogenen Menge Natriumkarbonat (z. B. 2,5 oder 3 g) ausgeführten Versuch von der Richtigkeit seiner Arbeit und Ausrechnung überzeugt hat, was der Fall ist, wenn die in beiden Versuchen gefundenen Werte erst in der vierten Dezimalstelle kleine Abweichungen zeigen, so zieht man aus den beiden Werten das arithmetische Mittel und nimmt dasselbe als den wahren Gehalt an. Dies Mittel betrage z. B. für 1 ccm = 0,041418 g HCl.

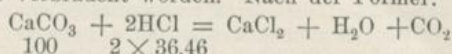
Nun misst man seinen Restvorrat an Säure genau ab; derselbe betrage beispielsweise noch 910 ccm — dann sind in dieser Raummenge $910 \times 0,041418$ g oder 37,698 g Chlorwasserstoff enthalten. Da jeder ccm der richtigen Normal-Salzsäure 0,03646 g HCl enthalten muss, so genügen die 910 ccm zu $\frac{37,698}{0,03646} = 10339$ ccm, man darf also noch 10339—910 = 123,9 ccm Wasser zusetzen. Will man nicht mehr als gerade 1 Liter Flüssigkeit erhalten, so kann man auch berechnen, wieviel man von der geprüften Säure für 1 Liter richtiger Normal-Säure zu nehmen hat, vorausgesetzt, dass der Restvorrat überhaupt noch hierzu ausreicht. Die Rechnung würde dann so lauten: 1 Liter Normalsalzsäure erfordert 36,46 g HCl, diese sind in $\frac{36,46}{0,041418} = 880,3$ ccm obiger Säure enthalten, man wird also 1000—880,3 = 119,7 ccm Wasser in einen Literkolben messen und mit der untersuchten Säure bis zur Marke auffüllen.

Die erstere Art der Rechnung ist übrigens die empfehlenswertere, da häufig die Flüssigkeits-Raummenge nicht mehr zur Herstellung eines ganzen Liters ausreicht.

Wählt man Calciumkarbonat als Urtitersubstanz, so empfiehlt es sich, wenn auch nur zum Zwecke der Einstellung der Salzsäure, eine Ammoniakflüssigkeit von ungefähr dem halben Sättigungsvermögen der Salzsäure, also ein Halbnormal-Ammoniak herzustellen, was man durch Verdünnen von 85 ccm der officinellen 10proz. Ammoniakflüssigkeit zum Liter erreicht. Will man dieses Halbnormal-Ammon nicht für spätere Zwecke vorrätig halten, sondern nur zur einmaligen Einstellung benutzen, so genügt natürlich auch schon die Hälfte oder der vierte Teil dieser Menge.

Man pipettiert 50 ccm von diesem Halbnormal-Ammon in ein Becherglas, färbt mit Lackmus und titriert mit der annähernd richtigen Salzsäure, die auf den wahren Gehalt geprüft werden soll, dazu, bis die blaue Farbe in Rot umspringt, was bei Zusatz von einem Tropfen deutlich wahrnehmbar sein muss. Hat man so das Neutralisationsverhältnis zwischen der alkalischen Ammoniakflüssigkeit und der Säure festgestellt und z. B. gefunden, dass zur Sättigung der 50 ccm Ammon 22 ccm Salzsäure verbraucht worden sind, so wägt man etwa 1 g chem. reines Calciumkarbonat in ein hohes Becherglas oder in eine geräumige, mit Uhrglas zu bedeckende Porzellanschale, lässt aus einer Bürette oder mit einer Messpipette 20 ccm der zu prüfenden Salzsäuremischung dazufliessen und erhitzt, nachdem man mit Lackmustinktur schwach gefärbt hat, bis das Kohlendioxyd vollständig fortgegangen ist, worauf man das Gefäß rasch abkühlt. Nach dem Erkalten fügt man zu der nun noch rot gefärbten Flüssigkeit so lange von dem verdünnten Ammon, bis eben die kornblumenblaue Färbung da ist und notiert die dazu gebrauchten ccm. Da man den Gehalt dieses Ammons nicht genau kennt, vielmehr nur das Verhältnis desselben gegen die Säure festgestellt hat, so muss man die Zahl der zum Rücktitrieren verbrauchten ccm durch die Proportion $50 : 22 = rt : x$ in der Salzsäure gleichwertige

ccm umrechnen und den so korrigierten Rücktiter von den zugesetzten 20 ccm der Säure abziehen. Hätte man z. B. zum Rücktitrieren 5,5 ccm verbraucht, so entspricht dieses einem Überschuss an unverbrauchter Salzsäure von $50 : 22 = 5,5 : x = 2,42$ ccm. — $20 - 2,42 = 17,58$ ccm Salzsäure sind mithin zur Sättigung von 1 g (d. h. der abgewogenen Menge) Calciumkarbonat verbraucht worden. Nach der Formel:



sind auf 50 Teile Calciumkarbonat 36,46 Teile Chlorwasserstoff erforderlich, die abgewogene Menge CaCO_3 ist daher $50 : 36,46 = 1,0 : x = 0,7292$ g. Chlorwasserstoff äquivalent. Diese Menge ist in den verbrauchten 17,58 ccm der Säure enthalten, der Gehalt eines ccm beträgt daher $0,7292 : 17,58 = 0,04095$ g. Die Verdünnungsgleichung wird nun wie bei der Einstellung durch Natriumkarbonat ausgeführt.

Ist man einmal im Besitze einer richtig eingestellten Normal-Salzsäure, so bietet die Einstellung einer ihr genau gleichwertigen Normal-Kalilauge keine Schwierigkeiten mehr. Eine solche soll im Liter 1 Molekulargewicht = 56,16 g Kaliumhydroxyd enthalten; man stellt auch hier die Lösung wieder absichtlich etwas zu stark her und löst, weil auch das Kalihydrat in der Regel nicht frei von Feuchtigkeit zu erhalten ist, etwa 70 g *Kali causticum alcohole depuratum* in destilliertem Wasser und verdünnt zum Liter. Steht eine von Karbonat freie Ätzkalilauge zu Gebote, so kann man natürlich auch eine entsprechende Menge hiervon nehmen. Von der auf die eine oder andere Weise gewonnenen Laugenmischung pipettiert man 25 ccm in ein Becherglas, färbt mit Lackmus und titriert mit der richtig eingestellten Säure bis zum Farbenwechsel. Hat man z. B. hierzu 26,2 ccm verbraucht und sich durch einen wiederholten Titer von der Richtigkeit der Arbeit und Ablesung überzeugt, so stellt man die Raummengende des Restbestandes der Kalilauge fest und verdünnt, wenn man z. B. noch 950 ccm davon hat, in dem Verhältnis: $25 : 26,2 = 950 : x = 995,6$; man darf also noch $995,6 - 950 = 45,6$ ccm dest. Wasser zusetzen.

Findet man bei einem Versuch die zu prüfende Probelösung zu schwach, so lässt sich der erforderliche Substanzzusatz nur sehr schwierig und nicht absolut genau berechnen, weil ja mit dem Zusatz auch wieder eine, wenn auch meist nur kleine Raummengende-Zunahme verbunden ist. Es empfiehlt sich, in diesen Fällen den Zusatz grösser zu wählen, als er der Rechnung nach sein muss, und den Titer frisch zu suchen.

Einstellung gegen Oxalsäure.

Es wäre nun noch zu erwähnen, wie man zu arbeiten hat, wenn man die chemisch reine Oxalsäure als Urtitersubstanz gewählt hat und also zuerst die alkalische Normal-Lösung richtig einstellt.

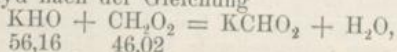
Die krystallisierte Oxalsäure lässt sich in hohem Grade chemischer Reinheit darstellen und ist in dieser Hinsicht als Urtitersubstanz geeignet, sie ist zweibasisch und enthält 2 Mol. Krystallwasser, die sich bei 100° vollkommen austreiben lassen. Die lufttrockene Säure entspricht der Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und hat das Mol.-Gew. 126,06, also das Äquivalentgewicht 63,03; die bei 100° verwitterte Säure stellt das reine Säurehydrat dar und hat das Mol.-Gew. 90,02, also das Äquivalentgewicht 45,01. Ein Liter richtiger Normal-Oxalsäure muss 63,03 g krystallisierte Säure enthalten und der Index der richtigen Normal-Lauge für Oxalsäure beträgt pro ccm 0,06303, für die vom Krystallwasser befreite 0,04501 g. Das

Titernehmen geschieht genau wie bei der Einstellung der Salzsäure gegen Natriumkarbonat. Man wägt etwa 1 g Oxalsäure genau ab, löst in Wasser und ermittelt, wieviel cem von der Laugenmischung zur Neutralisation erforderlich sind. Den Gehalt von Kaliumhydroxyd ($KHO = 56,16$) erfährt man dann bei der Verwendung von lufttrockener Oxalsäure durch die Gleichung $63,03 : 55,16 = S : x$, bei einer bei 100° vollkommen entwässerten Säure durch die folgende: $45,01 : 56,16 = S : x$, wobei S immer die Gewichtsmenge der zum Titer genommenen Oxalsäure bedeutet. Verdünnungsrechnung genau wie bei der Salzsäure. — Ebenso ist über die Einstellung der Normal-Säure auf Grund einer so gewonnenen richtigen Normal-Lauge nichts zu erinnern.

Häufiger vorkommende acidimetrische Bestimmungen sind in die Pharmakopöe aufgenommen:

1. Die Bestimmung der Essigsäure. Die Essigsäure wird bei Gehaltsangaben als das Essigsäurehydrat $C_2H_4O_2 = 60,04$ gerechnet. Da sie einwertig ist, so ist 1 Mol. derselben auch 1 Mol. Kaliumhydroxyd äquivalent, der Index der Kalilauge für die Essigsäure beträgt daher 0,06004 g. — Präparate, bei denen eine Bestimmung des Essigsäuregehaltes stattfindet, sind: *Aceta*, *Acidum aceticum*, (*Vina*).

2. Bestimmung der Ameisensäure. Diese ist wie die Essigsäure einbasisch und hat die Formel $CH_2O_2 = 46,02$, sie neutralisiert sich mit Kaliumhydroxyd nach der Gleichung



woraus der Index der Normal-Kalilauge für Ameisensäure zu 0,04602 hervorgeht. — Die Bestimmung findet bei *Acidum formicicum* und *Mel* statt; bei dem aus Ameisensäure dargestellten *Spiritus formicarum* geht der Säuretiter allmählich infolge von Esterbildung zurück.

3. Bestimmung des Chlorwasserstoffs. Hierfür ist der Index schon eingangs berechnet und zu 0,03646 bestimmt worden.

Sie ist nur bei der reinen Salzsäure aufgenommen.

4. Bestimmung der freien Salpetersäure. Die Salpetersäure HNO_3 ist einwertig, sie erfordert deshalb auch für jedes Mol. 1 Mol. Normal-Kali. Ihr Mol.-Gew. ist 63,05, der Index der Normal-Kalilauge daher 0,06305. — Sie ist für *Acidum nitric. purum* vorgeschrieben.

5. Bestimmung der Weinsäure. Die Weinsäure ist zweibasisch, ihre Zusammensetzung $C_4H_6O_6$, das Mol.-Gew. mithin 150,06. Sie erfordert zur Neutralisation 2 Mol. Kaliumhydroxyd, 1 Mol. des letzteren entspricht demnach $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. der Weinsäure oder der Index der Normal-Kalilauge für Weinsäure beträgt 0,07503 g. — Sie ist bei der Prüfung des Tamarindenmuses auf Minimalgehalt an Säure, sowie bei Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes der Weine vorgeschrieben.

Aufgenommene alkalimetrische Bestimmungen sind:

6. Bestimmung des Kaliumhydroxydes. Dieselbe geht aus dem bei der Einstellung der Normal-Lauge Gesagten hervor; der Index der Normal-Salzsäure für Kaliumhydroxyd beträgt 0,05616. — Vorgeschrieben bei *Kalium caustic. fusum*; bei *Sapo viridis* ist eine Grenze für den Gehalt an freiem Ätz-Kali gesteckt, die man mittelst des genannten Index in einen Zahlenwert an Kali umrechnen kann.

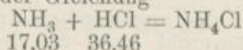
7. Bestimmung des Kaliumkarbonats. $K_2CO_3 = 138,30$, ist zweiwertig, erfordert also 2 Mol. der einwertigen Salzsäure, 1 Mol. der letzteren zeigt daher nur die Hälfte von dem Mol.-Gew. des Kaliumkarbonats an: der Index der Normal-Salzsäure für Kaliumkarbonat beträgt 0,06915, vorausgesetzt, dass nicht mit Hilfe von Phenolphthalein

in der Kälte titriert worden ist, in welchem Falle bekanntlich durch ein Molekül Salzsäure ein Molekül gleich zwei Äquivalenten Kaliumkarbonat (Natriumkarbonat etc.) angezeigt werden. Der Index der Normal-salzsäure ist im letzteren Falle also nicht 0,06915, sondern 0,1383.

Da die bei der Sättigung freiwerdende Kohlensäure den Farbenwechsel nicht gut erkennen lässt, so führt man die Bestimmung des Kaliumkarbonats, sowie aller anderen Karbonate am besten durch einen Resttiter aus. Man bringt zu der abgewogenen Menge der Substanz einen Überschuss von Normal-Säure, kocht die Kohlensäure hinaus und ermittelt durch einen Resttiter mit Normal-Lauge, wieviel von der zugesetzten Säure nicht verbraucht worden ist. — Der Titer der Salzsäure für Kaliumkarbonat kommt bei der reinen und rohen Pottasche, bei Seifenanalysen etc. zur Anwendung.

8. Bestimmung des Natriumkarbonats. Ausführung und Berechnung wie bei *Kalium carbonicum*. Der Titer wird entweder auf das krystallisierte oder auf wasserfreies Salz berechnet. Beide sind zweiwertig und haben die Mol.-Gew. 286,3 bez. 106,1, der Index der Normal-Salzsäure für krystallisierte Soda ist daher 0,14315, der für das wasserfreie Natriumkarbonat 0,05305 g. — Aufgenommen für *Natrium carbonicum* und *Natrium carbonicum siccum*.

9. Bestimmung des freien Ammoniaks. Ammoniak neutralisiert sich mit Salzsäure nach der Gleichung



Der Index der Salzsäure für Ammoniak beträgt daher 0,01703. — Aufgenommen bei der Prüfung des *Liquor Ammon. caust.*

10. Bestimmung des Lithiumkarbonats. Lithiumkarbonat $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 74,06$ ist zweiwertig, verbraucht daher bei der Sättigung 2 Mol Salzsäure. Der Index der Normal-Salzsäure für Lithiumkarbonat beträgt daher 0,03703. — Vorgeschieden für *Lithium carbonicum*.

Ein mit Alkalikarbonaten versetztes oder verunreinigtes Präparat würde wegen des höheren Indexes der ersteren einen kleineren Säureverbrauch ergeben. Hat man ein Gemisch von Natriumkarbonat und Lithiumkarbonat vor sich, welches nur diese beiden Bestandteile enthält, so kann man aus dem Säuretiter auch hier nach der Seite 5 angegebenen Rechnung das Verhältnis, in welchem die beiden Karbonate zugegen sind, berechnen.

Ausser diesen eigentlichen acidi- bez. alkalimetrischen Bestimmungen bedient man sich der Sättigungsanalyse auch noch bei der Warenprüfung zur Ermittlung von Alkaloiden, sowie bei der Prüfung der Fette und Öle in Form der sog. „Verseifungszahl“, „Säurezahl“ und „Esterzahl“.

Die verschiedenen Alkaloide besitzen ein verschiedenes hohes Mol.-Gew. und verbrauchen dementsprechend bei der Sättigung mit Säuren verschiedene Mengen hiervon. Man macht hiervon Gebrauch und bestimmt den Gehalt der narkotischen Extrakte an giftigen Alkaloiden, indem man diese auf geeignete Weise (s. bei den betr. Extrakten) isoliert und aus der Alkaleszenz durch Titrierung gegen $\frac{1}{10}$, in einzelnen Fällen auch $\frac{1}{100}$ Normal-Säure auf die Menge des Alkaloides schliesst. Die Indices der einzelnen in Betracht kommenden Alkaloide sind durch Versuche festgestellt und im nachstehenden Kommentar bei den einzelnen Prüfungen angeführt. Dass man eine $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ Normalsäure durch Verdünnen von 100 bez. 10 ccm Normal-Säure zum Liter erhält, sei hier nur beiläufig erwähnt, ebenso, dass als Indikatoren Jodeosin und Haematoxylin Verwendung finden, Lackmus und Phenolphthalein gegen Alkaloide unempfindlich sind.

Das Arzneibuch lässt folgende Arzneimittel auf ihren Alkaloidgehalt untersuchen: *Cort. Chinae*, *Cort. Granati*, *Extr. Belladonnae*, *Extr. Chinae aquosum* und *spirituosum*, *Extr. Hyoscyami*, *Extr. Opii*, *Extr. Strychni*, *Opium*, *Rad. Ipecacuanhae*, *Semen Strychni*, *Tinct. Opii simplex* und *crocata*, *Tinct. Strychni*, *Tubera Aconiti*. (Vergl. *Cort. Chinae* und *Extr. Opii*.)

Die Ermittlung der Verseifungs-, Säure- und Esterzahl. Je nachdem ein Fett oder fettes Öl mehr oder weniger freie Fettsäure enthält und je nach der Grösse des der gebundenen Fettsäure eigenen Mol.-Gew. werden bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge grössere oder kleinere Mengen von Kaliumhydroxyd zur Verseifung verbraucht. Diejenige Kalimenge, die zur Bindung der in dem Fette enthaltenen freien Fettsäure erforderlich ist, nennt man, in Milligrammen KOH auf 1 g Fett ausgedrückt, die Säurezahl. Sie wird ermittelt, indem man etwa 20–25 g des zu prüfenden Fettes oder Öles mit etwa der 3fachen Menge 95 proc. Weingeist bei einer über dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur durchschüttelt, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung oder Rosolsäure zusetzt und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rötung titriert. Will man statt der Säurezahl das Resultat der Prüfung in einer Prozentzahl haben, so bezieht man die Acidität auf Ölsäure und setzt als Index für 1 ccm $\frac{1}{10}$ Alkali = 0,0282 g. Für die Säurezahl dient folgender Ausdruck. $S: (t \times 0,005616) = 1,00 : x = \text{Säurezahl}$.

S bedeutet die Menge des angewandten Fettes, t die Zahl der ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kali. — Die Säurezahl giebt uns in erster Linie Aufschluss über die gute Beschaffenheit oder das Verdorbensein eines Fettes, indem das „Ranzigwerden“ in einer Abspaltung der freien Fettsäuren besteht.

Es möge nicht unerwähnt bleiben, dass neuerdings vielfach unter „Säuregrad“ oder „Säurezahl“ eines Fettes die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Alkali verstanden werden, die zur sofortigen Sättigung von 100 g Fett bei gewöhnlicher oder mindest möglichst niedriger Temperatur

erforderlich sind. Die Werte sind mithin mit $\frac{100}{56,16}$ zu multiplizieren, also fast doppelt so hoch. Diese Grade werden als Burstyn'sche Säuregrade bezeichnet.

Die erlaubten bez. geforderten Burstyn'schen Säuregrade der Arzneimittel betragen für *Adeps* höchstens 2 Grade, *Adeps Lanae anhydricus* höchstens 2,5 Grade, *Balsam. Copaivae* 135–150 Grade, *Balsam. toluatanum* 200–300 Grade, *Cera alba* und *flava* 33–43 Grade, *Colophonium* 270 bis 320 Grade.

Die Ermittlung der Verseifungszahl erfordert eine gänzliche Bindung der Fettsäuren an Kali, wie sie nur durch Kochen des Fettes mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge zu erzielen ist. Man stellt den dabei stattfindenden Verbrauch an Kaliumhydroxyd durch einen Resttiter fest und führt die ganze Bestimmung in folgender Weise aus: Ungefähr 1–2 g des zu prüfenden Fettes oder Öles werden in einem weithalsigen Kolben, den man während der Digestion mit einem Trichter als Rückflusskühler bedeckt, mit 25 ccm weingeistiger Halb-Normal-Kalilauge auf dem Wasserbade etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang im gelinden Sieden erhalten, und alsdann der verbliebene Alkaliüberschuss durch Halb-Normal-Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert:

$$\frac{(t-t_1 \times 0,05616)}{s} = \text{Verseifungszahl, wobei } S \text{ das Gewicht der Substanz in g bedeutet.}$$

Die Verseifungszahl lässt das Arzneibuch bei *Balsamum Peruvianum* mindestens 224,6), *Oleum Lavendulae* (mindestens 84,24), *Ol. Jecoris Aselli* (höchstens 196,56) bestimmen. Zieht man von dieser Verseifungszahl die frühere Säurezahl ab, so erfährt man die Kalimenge, die zur Zerlegung der in Form von Glycerin-Estern in dem Fette enthalten gewesenen Fettsäuren verbraucht worden ist. Man bezeichnet diese Zahl als „Esterzahl“ oder wohl auch als „Ätherzahl“. Dieselbe soll betragen bei *Balsamum Copaivae* höchstens 8,42, bei *Balsam. toltitanum* (nach Angaben von Beckurts) 55–71, bei *Cera alba* u. *flava* 73,0–75,8.

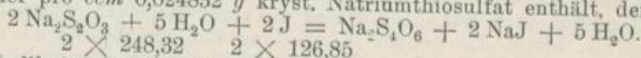
Das Verhältnis, in welchem diese Zahl und die ermittelte Säurezahl in der Verseifungszahl vertreten sind, giebt in den vielen Fällen, so z. B. bei der Wachsprüfung, ein sehr wertvolles Beurteilungsmoment für etwa vorliegende Verfälschungen mit anderen Fettsubstanzen ab. (Vergl. *Cera alba*.)

Jodometrie.

Unter diesem Ausdruck fasst man eine grosse Anzahl von Bestimmungen zusammen, die entweder direkt oder indirekt auf der Ermittlung der Menge von freiem Jod beruhen, welche man vermittelt einer abgewogenen Menge des zu untersuchenden Körpers durch geeignete Behandlung aus Kaliumjodid in Freiheit setzen kann oder die man in Form einer Jodlösung von genau bekanntem Gehalt zur Oxydation oder Jodierung eines Körpers verbraucht.

Die massanalytischen Flüssigkeiten, die man hierzu braucht, sind:

1. eine Zehntel-Normal-Jodlösung, $\frac{1}{10}$ Atomgramm Jod pro l. also 0,012685 g pro cem enthaltend; die bisherige Jodlösung enthielt, entsprechend den älteren Atomgewichten, 0,0127 g Jod in 1 cem;
2. eine Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, die der Jodlösung äquivalent eingestellt ist und dann pro l $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. in g oder pro cem 0,024832 g kryst. Natriumthiosulfat enthält, denn:



$$2 \times 248,32 \quad 2 \times 126,85$$

Als Indikator verwendet man entweder einfach einen dünnen, aus Oblate stets frisch bereiteten Stärkekleister oder die in die Pharmakopöe aufgenommene Jodzinkstärkelösung — *Liquor Amyli c. Zinco jod.* — Die sehr scharfe Endreaktion ist entweder das Auftreten der blauen Jodstärkefärbung oder, wo es sich um die Ermittlung von ausgeschiedenem Jod handelt, auch das Verschwinden derselben.

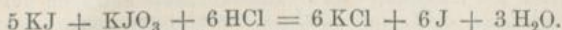
In der Wärme wird das blaue Jodstärke-Additionsprodukt zersetzt, woraus hervorgeht, dass jodometrisch nur Lösungen von gewöhnlicher Temperatur (12–18°) bestimmt werden können.

Die genaue Einstellung der jodometrischen Flüssigkeiten kann auf Grund eines Urtiters gegen chemisch reines, durch wiederholte Resublimation über Kaliumjodid von anhaftendem Chlor und Brom befreites Jod geschehen, welches man noch kurz vor dem Abwiegen durch mehrstündiges Stehenlassen über konz. Schwefelsäure trocknen muss.

Angenommen, man habe sich die beiden Lösungen annähernd richtig, aber ebenso wie in den seitherigen Fällen absichtlich, um eine Kleinigkeit zu stark hergestellt, so wägt man sich auf der analytischen Wage etwa 0,25 bis 0,3 g des trockenen reinen Jods in ein kleines Uhrglas, und fügt, nachdem man das Gewicht bis zur 4. Dezimalstelle genau notiert hat, etwa 1–2 g reines Kaliumjodid und einige cem Wasser hinzu.

Sämtliches zu jodometrischen Arbeiten zu verwendendes Jodkalium

muss sorgfältig auf jodsaures Kalium geprüft werden, indem man nach dem Arzneibuche die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete wässrige Lösung (1 = 20) mit Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Eine eintretende Blaufärbung würde jodsaures Kalium anzeigen, welches bei Gegenwart von Jodkalium auch mit den schwächsten Säuren (z. B. der Kohlensäure des Wassers) folgendermassen reagiert:



Das entstehende Jod würde selbstredend die Genauigkeit der Analyse illusorisch machen.

Sobald sich das abgewogene Jod in der konz. Jodkaliumlösung aufgelöst hat, was man durch vorsichtiges Schwenken des Uhrglases begünstigen kann, spült man die braune Lösung in ein Becherglas von ca. 200 ccm Rauminhalt und fügt nun aus einer Bürette von der einzustellenden Natriumthiosulfatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Nun erst giebt man etwas Stärkelösung hinzu und vorsichtig tropfenweise noch soviel von der Thiosulfatlösung, bis die blaue Farbe eben verschwindet. Die Reaktion ist sehr scharf und tritt schon bei einem Bruchteil von einem Tropfen mit unzweifelhafter Sicherheit ein.

Hat man beispielsweise 0,3047 g Jod zum Versuch genommen und bis zum Verschwinden der blauen Färbung 23 ccm der Thiosulfatlösung verbraucht, so berechnet sich der wahre Gehalt der letzteren durch die Gleichung: $\text{J} : (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = 0,3047 : x = 0,596$.

126,85 248,32

Sind nun von dieser Lösung z. B. noch 920 ccm vorhanden, so enthalten diese: $23 : 0,596 = 920 : x = 23,84 \text{ g}$. Da jeder ccm einer richtigen Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung 0,024832 g kryst. Salz enthalten muss, $\frac{23,84}{0,024832} = 960,0 \text{ ccm}$; man darf daher noch 960,0—920 oder 40,0 ccm dest. Wasser hinzufügen.

Nachdem man auf diese Weise zu einer richtigen Thiosulfatlösung gelangt ist, bietet die genaue Einstellung der gleichwertigen Jodlösung keine Schwierigkeiten mehr. Man pipettiert 25 ccm der richtigen Thiosulfatlösung in ein Becherglas, fügt Stärkelösung und dann aus einer Steh- oder Glashahnbürette von der einzustellenden Jodlösung zu, bis 1 Tropfen davon bleibende Blaufärbung bewirkt. Genügen hierzu beispielsweise 24,5 ccm, so sind diese den 25 ccm Thiosulfatlösung „äquivalent“; man darf also seinen ganzen Vorrat an Jodlösung im Verhältnis von 24,5 : 25 mit dest. Wasser verdünnen und wird bei einem zur Kontrolle ausgeführten Versuch finden, dass die beiden Lösungen nun gleichwertig geworden, beide also richtig „zehntelnormal“ sind.

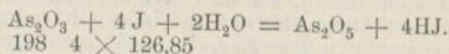
Weder die Natriumthiosulfatlösung, noch die Jodlösung sind für die Dauer titerbeständig, die erstere lässt anfänglich gerne etwas Schwefel fallen, unter Bildung von Natriumsulfit, das grosse Neigung besitzt, sich durch atmosphärischen Sauerstoff zu Sulfat zu oxydieren; sie wird mithin in diesem Falle am Reduktionsvermögen verändert sein. Die Jodlösung hat die unangenehme Anlage, unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs auf das als Lösungsmittel vorhandene Kaliumjodid, an freiem Jod reicher, mithin stärker zu werden. Es ergibt sich hieraus, dass die beiden Lösungen von Zeit zu Zeit auf ihren wahren Gehalt geprüft und eingestellt werden müssen.

Um hierbei das etwas umständliche und zeitraubende Trocknen und Wägen des reinen Jods zu umgehen, hält man sich mit Vorteil eine Ur-titerprobelösung, die sich ohne merkliche Titeränderung jahrelang vorrätig

aufbewahren lässt. Als solche empfiehlt sich eine der richtigen Zehntelnormal-Jodlösung äquivalente Lösung von Natriumarsenit oder, was jetzt in der Regel geschieht, von Kaliumdichromat. Die erstere ist weiter unten unter „Bestimmung des Arsentrioxys“ beschrieben und wird direkt in genau abgemessener Menge unter Zusatz von Stärkelösung der Jodlösung gegenübergestellt. Bei der Kaliumdichromatlösung muss man eine abgemessene Raummengung, z. B. 25 ccm, im verschlossenen Glasstöpselglas mit 1 bis 2 g absolut jodsäurefreiem Jodkalium, 100 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure einige Zeit stehen lassen und, wenn sich alles Jod abgeschieden haben kann, dieses der Natriumthiosulfatlösung gegenüber stellen. Auch diese Lösung wird bei der „jodometr. Bestimmung des Kaliumdichromats“ kurz Erwähnung finden.

Es folgen nun, um im Texte später Wiederholungen thunlichst zu vermeiden, die in die Pharmakopöe aufgenommenen jodometr. Bestimmungen nebst Ableitung der betr. „Indices“ nach den der Berechnung zu Grunde liegenden Substanzen zusammengestellt.

1. Bestimmung des Arsentrioxys durch Jod. Die arsenige Säure oder, richtiger ausgedrückt, ihr Anhydrid, das Arsentrioxyd, wird in wässriger Lösung (der man zur Bindung des auftretenden Jodwasserstoffs etwas Natriumbikarbonat, nicht aber etwa Soda zusetzt) bei Gegenwart von freiem Jod zu Arsenpentoxyd, Arsensäure, oxydiert nach der Gleichung:



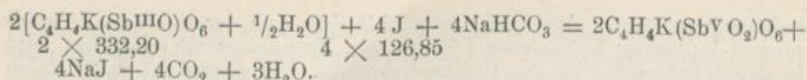
Ein Mol.-Gew. Arsentrioxyd erfordert mithin zu seiner Oxydation die Anwesenheit von 4 Atomen Jod oder: so oft 1 Atomgewicht Jod verbraucht wird, ist der 4. Teil von 1 Mol.-Gew. Arsentrioxyd oxydiert worden; in Zahlen: 126,85 Gew.-Teile Jod vermögen $\frac{198}{4} = 49,5$ Gew.-Teile Arsentrioxyd in Pentoxyd zu verwandeln. Da 1 ccm der Zehntelnormal-Jodlösung 0,012685 g Jod enthält, so berechnet sich der Index derselben für Arsentrioxyd zu 0,00495 g.

Arsentrioxydbestimmungen finden sich in dem Arzneibuch bei *Acidum arsenicosum* und *Liquor Kalii arsenicosi* (siehe dort).

Anhang. Die weiter oben als titerbeständig empfohlene Urtiterlösung von Natriumarsenit muss nach dem soeben Gesagten den 40. Teil des Mol.-Gew. von Arsentrioxyd im l in g enthalten.

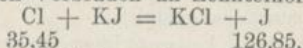
Man stellt dieselbe dar, indem man 4,950 g reine arsenige Säure in der nötigen Menge Natronlauge unter Erwärmen löst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, um den Überschuss von kaustischem Natron zu binden. Nun beseitigt man den kleinen Säureüberschuss durch nicht zu wenig Zusatz von Natriumbikarbonat und verdünnt, wenn das Bikarbonat völlig gelöst ist, zum l. — Die Anwendung dieser zehntelnormal-arsenigen Säure zur Kontrollierung der ihr im richtigen Zustande gleichwertigen Zehnteljodlösung ergibt sich eigentlich von selbst. Man pipettiert z. B. 20 ccm davon in ein Becherglas, fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung bis zur Blaufärbung. Von richtiger Zehnteljodlösung müssen dann ebenfalls 20 ccm verbraucht werden; genügt aber schon weniger, so ist die Jodlösung zu stark und im Verhältnis der verbrauchten ccm zu zwanzig zu verdünnen. —

2. Bestimmung des Brechweinsteins. Der vom Arzneibuch angegebenen Methode liegt folgende Formel zu Grunde:



4NaJ + 4CO₂ + 3H₂O.
1 Atom Jod (0,012685 g) zeigt also 1/2 Mol. Brechweinstein (0,01661 g) an. Die vom Arzneibuche für 0,200 g Brechweinstein geforderten 12 ccm Jodlösung entsprechen mithin einem Gehalte von 0,19932 g = 99,66 % Antimonyl-Kaliumtartrat.

3. Bestimmung des freien Chlors. Das Chlor treibt als stärkstes die beiden anderen Halogene, das Brom und Jod, aus ihren Verbindungen aus. Auf dieses Verhalten gründet sich die Bestimmung des freien oder naszierenden Chlors auf jodometrischem Wege. Man bringt das bereits freies Chlor enthaltende oder bei einem chemischen Prozess Chlor in Freiheit setzende Präparat in genau gewogener oder gemessener Menge mit einem Überschuss von Kaliumjodid zusammen und misst das ausgeschiedene Jod durch den Verbrauch an Zehntelnormal-Natriumthiosulfat:

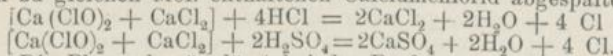


Da je 126,85 Teile Jod frei werden, so oft 35,45 Teile Chlor vorhanden waren, der Index der Thiosulfatlösung für Jod 0,012685 g beträgt, so kann man den Index derselben für Chlor auch direkt zu 0,003545 schreiben.

Die Pharmakopöe lässt das freie Chlor nur bei zwei Präparaten als solches bestimmen, bei *Aqua chlorata* und beim Chlorkalk.

Von *Aqua chlorata* sollen 25 g, in Jodkaliumlösung gegossen, zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes 28,2 bis 35,3 ccm Zehntel-Natriumthiosulfat erfordern. Dies entspricht einem Gehalte von 0,09996 bez. 0,125 g Chlor. Das Chlorwasser soll demnach 0,4 bis 0,5 % Chlor enthalten.

Beim Chlorkalk liegt der Fall nicht so einfach, hier muss man in erster Linie wissen, was man unter „wirksamem“ oder „aktivem“ Chlor versteht. Es ist nämlich hierunter nicht nur das Chlor gemeint, das in Form von Hypochlorit darin enthalten ist, sondern die Menge von Chlor, die bei der Behandlung des Chlorkalks mit Salzsäure oder Schwefelsäure frei wird. Aus den beiden Formeln für diese Vorgänge ist ersichtlich, dass bei der Zersetzung des Chlorkalks durch Salzsäure die anfangs frei werdende unterchlorige Säure mit weiterer Salzsäure eine Umsetzung in freies Chlor und Wasser erfährt; bei der Behandlung mit Schwefelsäure wird die hierzu erforderliche Chlorwasserstoffsäure erst aus dem neben dem Calciumhypochlorit im Chlorkalk zu gleichen Mol. enthaltenen Calciumchlorid abgespalten.



Die Pharmakopöe lässt bei der Prüfung den Chlorkalk durch Salzsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von überschüssigem Jodkalium zersetzen. Der Gehalt berechnet sich auch hier nach der gleichen Formel wie bei *Aqua chlorata*. (Vergl. *Calcaria chlorata*.)

In der Technik begegnet man ausser diese Bezeichnung des Chlorkalks nach den Gewichtsprozenten „wirksamen“ Chlors noch häufig einer aus Frankreich stammenden Bezeichnung nach Graden. Da es dem Apotheker ab und zu vorkommen kann, über die richtige „Grädigkeit“ eines Chlorkalkes urteilen zu sollen, so sei im Folgenden eine kurze Erklärung und Formel zur Umrechnung der Prozente in Grade gegeben:

Die „Grade“ des Chlorkalkes besagen, wieviel l (bei 0° und 760 mm) Chlorgas aus 1 kg Chlorkalk durch Behandlung mit Säure in Freiheit gesetzt werden können.

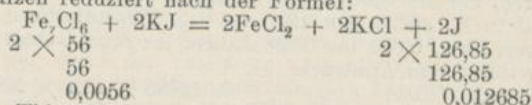
Um dies aus dem Titer oder dem gefundenen Prozentgehalt berechnen zu können, muss man sich die Krithzahl (das Litergewicht des Wasserstoffs = 0,0896) merken und daraus das Litergewicht des Chlors durch Multiplikation mit dem Atomgewicht zu $35,5 \text{ Krith} = 3,18$ berechnen. Die Grade des Chlorkalks ergeben sich durch den Ausdruck

$$\frac{0,00355 \times t \times 1000}{S \times 3,18} = l \text{ Chlorgas aus } 1 \text{ kg Chlorkalk oder französische Grade.}$$

Ein 100grädiger Chlorkalk entspricht einem solchen mit 31,8 Gew.-Proz. Chlor, man rechnet daher Prozente in Grade am einfachsten durch Multiplikation mit $\frac{100}{31,8}$ um.

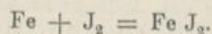
Der offizinelle Chlorkalk soll in 100 Teilen mindestens 25 Teile (theoretisch 24,96 Teile) wirksames Chlor enthalten.

4. Bestimmung des Eisens auf jodometrischem Wege. Die Ferrisalze werden durch gelöste Jodide unter Ausscheidung von freiem Jod zu Ferrosalzen reduziert nach der Formel:



Da 1 cem Thiosulfatlösung 0,012685 g Jod bindet und diese Menge durch die jeweilige Gegenwart von 0,0056 g in Form von Ferrisalz vorhandenem metallischem Eisen ausgeschieden wird, so beträgt der Index der $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung für met. Eisen 0,0056 g. Hat man schon fertig gebildete Ferrisalze zu bestimmen, so bringt man dieselben in genau gewogener Menge mit einem Überschuss von Kaliumjodid und etwas Salzsäure in einem gut schliessenden Glasstöpselglas zusammen und lässt die Reaktion der Jodausscheidung durch einstündiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, indem man von Zeit zu Zeit umschwenkt. Ferrosalze bedürfen vor dem Zusammenkommen mit dem Kaliumjodid der Überführung in Ferrisalz, was in zweckentsprechender Weise durch Zusatz von Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung und Zerstörung eines etwaigen Permanganatüberschusses durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist geschehen soll. Man kann statt dessen die Oxydation auch durch Salzsäure und Kaliumchlorat bewirken, muss aber in diesem Falle das dabei auftretende freie Chlor sehr sorgfältig verjagen, da dieses natürlich ebenfalls aus dem Kaliumjodid Jod ausscheiden würde. Bei Eisenpräparaten, die viel organische Substanz, wie Zucker, zu ihren Bestandteilen zählen, werden diese zunächst durch vorsichtiges Glühen zerstört, das Eisen aus der Asche durch Salzsäure aufgenommen, wobei es, wenn gut gegläht war, fast vollkommen schon als Ferrisalz gelöst wird und infolge dessen nur wenig Permanganatlösung zur Vollendung der Oxydation erfordert. Der Prozentgehalt berechnet sich bei den Eisenpräparaten nach dem Ausdruck $0,0056 t \times 100 : s$. Jodometrische Eisenbestimmungen sind für folgende Präparate in der Pharmakopöe vorgeschrieben: *Ammonium chloratum ferratum*, *Extractum Ferri pomati*, *Ferrum carbonic. sacch.*, *Ferrum citricum oxydatum*, *Ferrum oxydatum sacchar. solub.*, *Ferrum pulveratum*, *Ferrum sulfuricum siccum*.

Den Gehalt des *Ferrum reductum* lässt das Arzneibuch dadurch ermitteln, dass es auf eine genau gewogene Menge *Ferr. reduct.* eine ebenfalls genau gewogene Jodmenge, welche in Jodkalium gelöst ist, einwirken lässt:



Das nicht verbrauchte Jod wird wie üblich zurücktitriert und aus dem zur Eisenjodürbildung verbrauchten Jod der Eisengehalt berechnet. Der letztere soll mindestens 91,30% betragen.

5. Bestimmung des freien Jods durch Natriumthiosulfat. Der Index der $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung für freies Jod beträgt, wie dies schon am Anfang des Abschnittes „Jodometrie“ gezeigt worden ist, 0,012685 g pro ccm. Der Prozentgehalt an freiem Jod berechnet sich daher ebenfalls nach dem allgemeinen Ausdruck $\frac{\text{Index} \times t \times 100}{S}$. Die direkte Be-

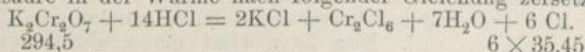
stimmung von freiem Jod ist für das Jod selbst und für die Jodtinktur vorgeschrieben. — Bei der Jodtinktur ist die in Arbeit zu nehmende Substanz der Raummenge nach vorgeschrieben, man muss deshalb hier den nach obiger Formel erhaltenen Ausdruck unter Berücksichtigung des vorgeschriebenen spez. Gewichtes der Jodtinktur mit $\frac{1}{0,895}$ bez. $\frac{1}{0,898}$ multiplizieren, um die wahren Gewichtsprocente zu bekommen. Die Jodtinktur soll z. B. auf 2 ccm 12,1 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung verbrauchen und das spez. Gew. 0,895 bis 0,898 haben, ihr Proz.-Gehalt an freiem Jod wird daher durch den Ausdruck

$$\frac{0,012685 \times 12,1 \times 100}{2 \times 0,895} = 8,68 \text{ oder } \frac{0,012685 \times 12,1 \times 100}{2 \times 0,898} = 8,55 \text{ Proz.}$$

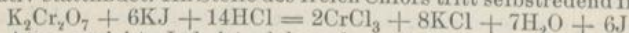
gefunden.

6. Bestimmung von Natriumthiosulfat. Dieselbe kommt nur bei der Bereitung der Zehntelnormallösung vor, wenn eine richtige $\frac{1}{10}$ Jodlösung vorhanden ist. Der Index der $\frac{1}{10}$ Jodlösung für Natriumthiosulfat beträgt nach dem früher Gesagten 0,024832 g.

7. Bestimmung des Kaliumdichromats. Dieselbe ist zwar nicht in die Pharmakopöe aufgenommen, sie soll aber hier doch nicht ganz unerwähnt bleiben, weil man häufig eine $\frac{1}{10}$ -normale Kaliumdichromatlösung als titerbeständige Urtiterlösung an Stelle der erwähnten $\frac{1}{10}$ -normalarsenigen Säure vorrätig hält. Das Kaliumdichromat wird durch Chlorwasserstoffsäure in der Wärme nach folgender Gleichung zersetzt:



Findet diese Umsetzung bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumjodid statt, so treten an Stelle der 6 Atome Chlor 6 Atome freies Jod auf. Bemerkenswert ist, dass der Prozess bei Gegenwart von Jodkali auch bei Anwendung von verdünnter Salzsäure bereits in der Kälte schnell und quantitativ stattfindet. An Stelle des freien Chlors tritt selbstredend freies Jod.



1 Atomgewicht Jod ist daher dem 6. Teil von 1 Mol.-Gew. des Kaliumdichromats äquivalent. Eine Kaliumdichromatlösung wird daher der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung äquivalent sein, wenn sie im l $\frac{294,5}{60} = 4,9083$ g

Kaliumdichromat gelöst enthält. — Ist man im Besitz einer solchen Lösung, so nimmt man den Titer der volumetr. Thiosulfatlösung in folgender Weise: Man bringt z. B. 25 ccm der Chromatlösung in ein etwa 200–300 ccm fassendes Glasstößelglas, verdünnt mit etwa der 4fachen Raummenge Wasser, fügt 5 ccm reine Salzsäure und etwa 2 g chem. reines Kaliumjodid, das keine Spur von Jodat enthalten darf, hinzu und lässt einige Minuten gut verschlossen stehen. Nun titriert man mit der zu prüfenden Thiosulfatlösung, bis die Hauptmenge des Jods gebunden, also eine hellgelbe Lösung entstanden ist, setzt jetzt etwas Stärkelösung zu (Blaufärbung) und

führt den Titer zu Ende, was daran erkannt wird, dass die blaue Färbung der Lösung mit einem Tropfen Thiosulfat verschwindet und der rein grünen des gelösten Chromchlorids Platz macht. Die verbrauchte Raummenge der Thiosulfatlösung enthält dann so viel wirksame Substanz, als in 25 ccm enthalten sein soll, man kann daraufhin das Verdünnungsverhältnis in bekannter Weise berechnen. —

8. Bestimmung des Jodadditionsvermögens oder der „Jodzahl“ nach von Hübl. Die fetten Öle sind bekanntlich im wesentlichen aus den Glycerin-Estern der verschiedenen Fettsäuren zusammengesetzt. Die einzelnen Öle unterscheiden sich durch die Natur der in diesen Estern enthaltenen Säuren und zwar bestehen die nichttrocknenden Öle vorzugsweise aus dem Triglycerid der Ölsäure, während in den trocknenden Ölen die Triglyceride von wasserstoffärmeren — ungesättigten — Säuren (Linoleinsäure und Ricinusölsäure) vorherrschen. So wie nun diese letzteren zur Sauerstoffaufnahme geneigt sind und infolge dessen „trocknen“, so vermögen dieselben auch Jod, bezw. Chlor und Jod zusammen in ihr Mol. aufzunehmen, was einen wertvollen Anhaltspunkt zur Identifizierung und Unterscheidung der einzelnen Öle abgibt. Je nach dem Verhältnis, in welchem die einzelnen Glyceride in einem Öle enthalten sind, nehmen dieselben bei der durch das Verfahren vorgeschriebenen Behandlung mit freiem Jod von diesem grössere oder kleinere Mengen auf. Es addieren die Fettsäuren

der Stearinsäure-Reihe	0	Atome Jod
„ Ölsäure-Reihe	2	„ „
„ Leinölsäure-Reihe	4	„ „ u. s. f.

Wenn man nun im gegebenen Falle die Jodmenge feststellt, die auf eine in Arbeit genommene Gewichtsmenge des fetten Öles gebunden wird und den gefundenen Wert auf 100 Teile Öl berechnet, so gelangt man zu einer Zahl, die man als „Jodzahl“ des untersuchten Öles bezeichnet. Da man von den bekannteren Ölen diese Zahlen kennt, so ist es auch möglich, wenn diese Zahl unter ein festgesetztes Minimum herunter oder über ein Maximum hinausgeht, zu erklären, dass man es in diesen Fällen nicht mit einem reinen Öle zu thun gehabt hat.

Die Jodlösung, deren man sich für diese Untersuchungen bedient, ist nicht die Zehntelnormal-Lösung, sondern eine alkoholische Lösung von Jod und Quecksilberchlorid. Man hält jedoch die Lösung beider nicht fertig gemischt vorrätig, sondern eine Lösung von 25 g Jod in 500 ccm 95proz. Alkohol einerseits und eine solche von 30 g Mercurichlorid in ebenfalls 500 ccm Alkohol andererseits, die man mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauch zu gleichen Raumteilen mischt und jedesmal in Form eines Kontrollversuches (also unter Zusatz von Chloroform, Jodkali und Wasser) mittelst $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung auf den wahren Gehalt an freiem Jod von neuem prüft. In derselben Weise ermittelt man auch nach Beendigung der Reaktion durch einen Resttiter die Jodmenge, die von dem Öle nicht gebunden worden ist. Die Differenz zwischen den beiden Mengen, berechnet auf 100 Teile Öl, ergibt die Jodzahl. — Die praktische Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, dass man von trocknenden Ölen 0,2 bis 0,25 g, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4 g, von festen Fetten 0,8 bis 1,0 g auf der analytischen Wage — und zwar am besten durch Zurückwiegen aus einem leichten Gläschen, z. B. einem homöopathischen Arzneigläschen — abwägt.

Von festen Fetten werden 20–30 g bei geringer Wärme vollständig geschmolzen, von dem gut durchgemischten flüssigen Fette etwa 3 g in das Arzneigläschen gegeben — event. durch Einhalten in warmes Wasser

nochmals geschmolzen — und in obiger Weise ungefähr die vorgeschriebene Menge sehr genau in einem runden oder Erlenmeyerschen Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen von etwa 300 ccm Rauminhalt abgewogen. Man löst das Öl oder Fett in etwa 15 ccm reinstem Chloroform, setzt die bei jedem Gegenstande vorgeschriebene Menge Jodquecksilberchloridlösung hinzu und lässt an einem dunklen Orte unter häufigerem Umschütteln die ebenfalls genau vorgeschriebene Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sollte die Mischung nicht klar werden, so fehlt es an Chloroform, es ist dann hiervon noch vorsichtig bis zur Klärung zuzusetzen; ebenso hat man, falls die Jodlösung nicht ausreichend und infolgedessen im Verlaufe einer Viertelstunde schon Entfärbung eingetreten sein sollte, noch weitere 10 ccm der Jodlösung zuzusetzen. Nun muss eine noch intensiv braun gefärbte Flüssigkeit verbleiben, andernfalls wäre ein nochmaliger Zusatz von 10 ccm der Jodlösung zu machen und die mehrstündige Digestion zu wiederholen. Hat man es so erreicht, dass noch ungebundenes Jod in der Flüssigkeit verblieben ist, so setzt man 15—20 ccm 10proz. Kaliumjodidlösung und 150 ccm Wasser hinzu und ermittelt das freie Jod durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung unter Beobachtung der bei der Bestimmung des Kaliumdichromats genannten Vorsichtsmassregeln. Scheidet sich beim Jodkalizusatz ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkali ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium verbessern. Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes zur Prüfung der Reinheit der Reagentien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titors der Jodlösung zu verbinden.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen. Man berechnet aus den Versuchsergebnissen, wieviel Gramm Jod von 100 g Substanz aufgenommen worden sind und erhält so die Hübl'sche Jodzahl der betreffenden Substanz.

Da sich bei der Bestimmung der Jodzahl die geringsten Versuchsfehler in besonders hohem Masse multiplizieren, so ist peinlich genaues Arbeiten erforderlich. Zum Abmessen der Lösungen sind genau eingeteilte Pipetten und Büretten, und zwar für jede Lösung stets das gleiche Messinstrument zu verwenden.

Die Berechnung der Jodzahl geschieht folgendermassen: Angenommen 1 ccm der Natriumthiosulfat (gegen Kaliumdichromat frisch eingestellt, s. oben) entspreche 0,01152 g Jod.

20 ccm Jodquecksilberchloridlösung erfordern bei der Titerstellung = 37,4 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Angewendetes Fett = 0,8402 g. Zur Jodierung der 0,8402 g Fett seien, wie gewöhnlich, 50 ccm Jodquecksilberchloridlösung verwendet.

50 ccm HgJ-Lösung = 93,5 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Zur Rücktitration erforderlich = 54,7 „ „

Verbraucht = 38,8 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,01152 g Jod (s. oben); 38,8 = 0,446976 g Jod. 0,8402 g Fett erfordern also 0,446976 g Jod, 100 g Fett mithin = 53,19 g.

53,19 ist nach obigen Ausführungen die „Jodzahl“ des untersuchten Fettes.

Die einzelnen Fette und Öle sind als Naturprodukte selbstredend nicht immer gleichartig zusammengesetzt, es müssen mithin die Jodzahlen gewissen Schwankungen unterliegen. Das Arzneibuch gibt deshalb folgende Grenzzahlen: *Adeps suillus* 46—66, *Oleum Amygdalarum* 95—100, *Ol. Cacao* 34—38, *Ol. Jecoris Aselli* 140—152, *Ol. Lini* nicht weniger als 150, *Ol. Olivarum* 80—84, *Ol. Papaveris* 130—150.

Fällungsanalysen.

Es sind dies Bestimmungsmethoden, bei denen die zu untersuchende Substanz mit dem Reagenz eine unlösliche Verbindung eingeht, also ein Niederschlag entsteht, der um so bedeutender wird, je mehr von der zu bestimmenden Substanz zugegen ist. Da aber in einer durch den entstehenden Niederschlag trüb werdenden Flüssigkeit nicht gut zu erkennen ist, wann die Endreaktion erreicht ist, so muss man diese auf einem Umweg zu erreichen suchen. Es geschieht dies bald durch sog. Tüpfelproben, bald dadurch, dass man gleichzeitig einen Körper zusetzt, der geringere Verwandtschaft zu dem Reagenz besitzt und erst, wenn die zu untersuchende Substanz gänzlich in dem der Bestimmungsmethode zu Grunde liegenden Sinne verbraucht ist, einen anders gefärbten Niederschlag bildet. Dies ist bei der in das Arzneibuch aufgenommenen Bestimmung der Halogenverbindungen durch Silbernitrat mit dem Zusatz von Kaliumchromat beabsichtigt; bei der Bittermandelwasserprobe nach der Liebig'schen Methode sind die Bedingungen so gewählt, dass der anfangs entstehende Niederschlag von Silbercyanid im Überschuss des vorhandenen Cyankaliums löslich bleibt und der Endpunkt der Reaktion daran erkannt wird, dass die lösliche Doppelverbindung, sobald kein Cyankali mehr vorhanden ist, durch weiteren Reagenzzusatz in unlösliches Silbercyanid und in Kaliumnitrat zerlegt wird. An dem Auftreten des weissen, unlöslichen Silbercyanides erkennt man das Ende der Reaktion. — Sehr häufig lassen sich Fällungsanalysen durch die Resttitermethode ausführen. Von volumetr. Flüssigkeiten, die zu Fällungsanalysen dienen, hat das Arzneibuch aufgenommen: Zehntel-Normal-Silberlösung 16,997 g Silbernitrat im l, also im *ccm* 0,016997 g enthaltend. — Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung, der Silberlösung äquivalent und dementsprechend 0,00585 g Natriumchlorid im *ccm* enthaltend. — Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanid, ebenfalls der Silberlösung äquivalent und mithin im l 7,618 g, im *ccm* 0,007618 g Ammoniumrhodanid enthaltend. — Als Indikator dient entweder Kaliumchromatlösung oder, bei der Bestimmung des ätherischen Senföles, Ferri-Ammoniumsulfatlösung.

Das salpetersaure Silber kann man sich in einem Zustande von absoluter chemischer Reinheit darstellen; man wird daher eine richtige Zehntel-Normal-Lösung erhalten, wenn man $\frac{1}{10}$ des Mol.-Gew. des Silbernitrats, also 16,997 g genau abwägt und zum l löst. Zur genauen Einstellung haben wir im chem. reinen Kochsalz oder im krystallisierten und durch starkes Glühen von aller Feuchtigkeit befreiten Steinsalz eine sehr gute Urtitersubstanz. — Um die Silberlösung, die man sich auch wieder annähernd richtig, aber absichtlich eine Kleinigkeit zu stark hergestellt hat, mittelst Chlornatrium auf den wahren Gehalt zu prüfen, wägt man auf der analytischen Wage genau 0,15 bis 0,2 g des entsprechend vorgetrockneten Salzes ab, löst dasselbe in 10 bis 20 *ccm* dest. Wasser, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung bei und titriert unter Umrühren von der einzustellenden Silberlösung dazu, bis ein Tropfen hiervon eine bleibende Rötung des Niederschlages bewirkt. Aus der Zahl der hierzu verbrauchten *ccm* berechnet sich der wahre Silbernitratgehalt, wenn man z. B. 0,1755 g Kochsalz genommen und 29,2 *ccm* Silberlösung gebraucht hat, nach der Gleichung: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$

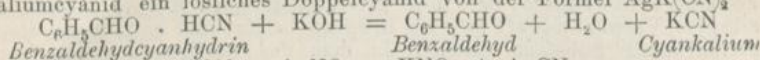
$$\begin{array}{cc} 58,5 & 169,97 \end{array}$$

$$58,5 : 169,97 = 0,1755 : x = 0,50991 \text{ g Silbernitrat.}$$

Da diese Menge in 30 *ccm* der richtigen Zehntel-Normal-Silberlösung enthalten sein soll, so darf man seinen Vorrat an derselben im Verhältnis

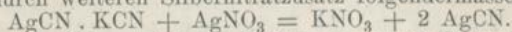
von 29,2:30,0 verdünnen. — Eine annähernd richtige, aber wieder absichtlich etwas zu stark gemachte Kochsalzlösung stellt sich dann sehr einfach nach dieser richtigen Silberlösung ein. Man ermittelt, wieviel *ccm* der letzteren auf 25 oder 50 *ccm* richtiger Silberlösung erforderlich sind und verdünnt, wenn z. B. nur 24 bez. 48 *ccm* erforderlich waren, nach der Gleichung 24:25 bez. 48:50. — Die Pharmakopöe hat Titrationen mit Silberlösung oder Kochsalz für folgende Körper vorgeschrieben:

1. Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure (nach Liebig). Hierbei bildet sich aus dem durch den Zusatz von Kalilauge entstandenen Kaliumcyanid ein lösliches Doppelcyanid von der Formel $\text{AgK}(\text{CN})_2$



$\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{AgCN}$
welch letzteres in KCN zu AgCN. KCN löslich ist.

Das lösliche Doppelsalz wird, sobald kein Cyankalium mehr vorhanden ist, durch weiteren Silbernitratzusatz folgendermassen zersetzt:



Die durch AgCN entstehende Trübung wird als Endreaktion benutzt, so dass 1 Mol. AgNO_3 genau 2 Mol. HCN anzeigt. 1 *ccm* AgNO_3 entspricht mithin nach dieser Methode 0,00541 g. HCN.

Nach der früher vorgeschriebenen und auch heute noch vielfach befolgten, von Mohr herrührenden Titration wird der freie Cyanwasserstoff durch einen Zusatz von Magnesiamilch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Magnesiumcyanid übergeführt und unter Anwendung von neutralem Kaliumchromat als Indikator alles Cyan durch Zusatz von Silbernitrat als Silbercyanid gefällt. In diesem Falle wird durch je 1 Mol. Silbernitrat auch 1 Mol. Cyan ausgeschieden, der Index der $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung für Cyanwasserstoffsäure beträgt daher nur 0,002705 g. — Blausäurebestimmung ist vorgeschrieben bei *Aqua amygdalarum amararum*.

2. Bestimmung des Silbernitrats. Wie schon aus der Einstellung der Flüssigkeiten für die Fällungsanalysen hervorgeht, beträgt der Index der Zehntelnormal-Kochsalzlösung für Silbernitrat 0,016997 g. — Die Ermittlung des Silbernitratgehaltes kommt bei *Argentum nitricum* und *Argentum nitricum c. Kalio nitrico* vor.

3. Ermittlung von Bromiden. Sämtliche löslichen Haloïdsalze werden durch Silbernitrat unter Bildung von unlöslichem Silberhaloïdsalz umgesetzt. Der Silberverbrauch steht im umgekehrten Verhältnis zu der Höhe des Mol.-Gew. der einzelnen Haloïdverbindungen. Liegt ein bestimmtes Chlorid, Bromid oder Jodid für sich allein vor, so lässt sich die Reinheit sehr leicht durch die Ermittlung des aus der stöchiometr. Berechnung hervorgehenden Silbertiters beweisen. Hat man, wie dies gerade bei diesen Salzen gerne vorzukommen pflegt, ein mit erheblichen Mengen eines wohlfeileren Haloïdsalzes verunreinigtes oder gar verfälschtes Präparat vor sich, so kann man — vorausgesetzt, dass in dem Gemisch der beiden nicht noch wesentliche Mengen anderweitiger Verunreinigungen enthalten sind — aus einem Silbertiter das Verhältnis berechnen, in welchem die beiden Haloïdsalze vertreten sind. (Siehe Seite 5.)

Von Bromiden sind das *Ammonium bromatum* (Mol.-Gew. = 98,04), *Kalium bromatum* (Mol.-Gew. = 119,11) und *Natrium bromatum* (Mol.-Gew. = 103,01) aufgenommen. — Der Index der $\frac{1}{10}$ Silberlösung für *Ammoniumbromid* beträgt 0,009804 g., der für *Kaliumbromid* 0,011911 und der für *Natriumbromid* 0,010301 g. — Von Jodiden sind *Kaliumjodid* und *Natriumjodid* in das Arzneibuch aufgenommen, als Verunreinigung kommen bei der Berechnung *Kaliumchlorid* und *Natriumjodid* in Betracht. Der Index

der $\frac{1}{10}$ Silberlösung für *Kaliumjodid* beträgt 0,0166, für *Natriumjodid* 0,01499, für *Kaliumchlorid* 0,00746 und für *Natriumchlorid* bekanntlich 0,00585. — Bei den Bromiden ist jeweils der für eine bestimmte Menge Substanz erforderliche Silbertiter fixiert und so berechnet, dass kleine Spuren von Chlorid dabei vorkommen können. — Bei den Jodiden ist das Silbernitrat in einer für reines Jodid genau ausreichenden Menge bei Gegenwart von überschüssigem freiem Ammoniak zuzusetzen und die abfiltrierte ammoniakalische Flüssigkeit durch Übersättigen mit Salpetersäure auf einen etwaigen Gehalt an Chlorid zu prüfen, in welchem Falle das in Ammoniak leicht lösliche Silberchlorid wieder ausfallen würde.

Zur Bestimmung des ätherischen Senföles, sowie desjenigen in Senfsamen, Senfpapier, Senfspiritus und Löffelkrautspiritus, lässt das Arzneibuch das event. abdestillierte Senföl in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat zersetzen, wobei sich Schwefelsilber Ag_2S bildet. Das nicht-verbrauchte Silbernitrat wird nach dem Filtrieren in salpetersaurer Lösung mit Zehntelnormal-Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Silber berechnet man den Gehalt an ätherischem Senföl. 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,00496 C_7H_5 . NCS . (Allylsenföl.) Näheres vergl. *Charta sinapisata*.

Oxydimetrie.

Sie umfasst die Bestimmung einer Anzahl von Körpern, die leicht Sauerstoff aufnehmen und diesen bei gewöhnlicher Temperatur einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Oxydationswert zu entziehen vermögen. Als Indikator dient die Probelösung selbst, indem dieselbe der zu prüfenden Flüssigkeit eine einige Zeit anhaltende Rötung erteilt, sobald die Oxydation zu Ende geführt ist. Hieraus geht hervor, dass nur farblose oder doch nur wenig gefärbte Flüssigkeiten auf diesem Wege geprüft werden können; auch dürfen keine anderen Körper — organische Substanzen — zugegen sein, auf die das Permanganat oxydierend einwirkt.

Da der Titer der Kaliumpermanganatlösung beim längeren Aufbewahren, besonders unter der Einwirkung des Lichtes, zurückgeht, so thut man gut, dieses Reagenz unmittelbar vor oder nach seiner Anwendung gegen eine Urtitersubstanz zu vergleichen und das Resultat daraufhin zu berechnen. Als Urtitersubstanz kann man ein genau gewogenes Stück (etwa 0,1 g) chem. reines Eisen — Klaviersaite — nehmen, das man unter Luftabschluss in verdünnter Schwefelsäure auflöst, wobei die II. Ausgabe der Pharmakopöe von der Permanganatlösung verlangte, dass von ihr zur Überführung von 0,1 g met. Eisen von Ferrosalz in Ferrisalz genau 56,2 ccm ausreichen. Bequemer geht man von dem in ganz reinem Zustande erhältlichen und bei zweckmässiger Aufbewahrung in luftdicht geschlossenen Gefässen auch auf sehr lange Zeit brauchbar bleibendem Ferroammoniumsulfat $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}]$ aus, das noch den Rechen-vorteil bietet, dass es genau den 7. Teil seines Gewichtes met. Eisen als Ferrosalz enthält. Um mittelst dieses den Wirkungswert einer Permanganatlösung (1 : 1000) zu erfahren, löst man ca. 0,5 g — genau gewogen — schön ausgebildeter Krystalle in einem Becherglase in etwa 20 ccm ausgekochtem Wasser, setzt einige ccm verd. Schwefelsäure hinzu und titriert mit der Kaliumpermanganatlösung aus einer Glashahn- oder Stehbürette bis zur bleibenden Rötung. Hat man t ccm verbraucht und s Ferroammoniumsulfat genommen, so ergibt die Formel $\frac{t \times 7 \times 0,1}{s}$, die Anzahl

von *ccm*, die imstande ist, 1 *dg* met. Eisen von Ferrosalz zu Ferrisalz zu oxydieren.

Die volumetr. Kaliumpermanganatlösung findet zwar als solche in der vorliegenden Ausgabe des Arzneibuches keine Anwendung mehr, sondern dient nur zur Überführung von Ferro- in Ferrisalz ohne Berücksichtigung der Menge des ersteren, sowie zum Nachweis der An- oder Abwesenheit verlangter oder unzulässiger Brennstoffe, z. B. bei Benzoëssäure, Holzessig, Essigsäure u. s. w.; sie findet aber sonst sowohl zur quantitativen Bestimmung des Eisens, als auch in der Trinkwasseruntersuchung zur Ermittlung des Gehaltes an organischer Substanz noch häufig Anwendung, weshalb sie an dieser Stelle nicht gänzlich unerwähnt bleiben konnte.