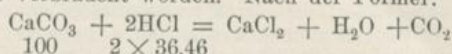


ccm umrechnen und den so korrigierten Rücktiter von den zugesetzten 20 ccm der Säure abziehen. Hätte man z. B. zum Rücktitrieren 5,5 ccm verbraucht, so entspricht dieses einem Überschuss an unverbrauchter Salzsäure von $50 : 22 = 5,5 : x = 2,42$ ccm. — $20 - 2,42 = 17,58$ ccm Salzsäure sind mithin zur 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.

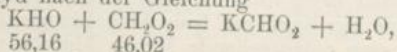
Die krystallisierte Oxalsäure lässt sich in hohem Grade chemischer Reinheit darstellen und ist in dieser Hinsicht als Urtitersubstanz geeignet, sie ist zweibasisch und enthält 2 Mol. Krystallwasser, die sich bei 100° vollkommen austreiben lassen. Die lufttrockene Säure entspricht der Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\text{KHO} = 56,16$) 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 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 60,04$ 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 $\text{CH}_2\text{O}_2 = 46,02$, 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 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 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.

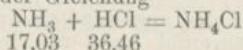
7. Bestimmung des Kaliumkarbonats. $\text{K}_2\text{CO}_3 = 138,30$, ist zweiwertig, erfordert also 2 Mol. der einwertigen Salzsäure, 1 Mol. der letzteren zeigt daher nur die Hälfte von dem Mol.-Gew. des Kaliumkarbonats an: der Index der Normal-Salzsäure für Kaliumkarbonat beträgt 0,06915, vorausgesetzt, 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.

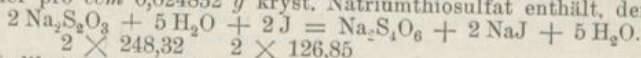
Das Verhältnis, in welchem diese Zahl und die ermittelte Säurezahl in der Verseifungszahl vertreten sind, giebt in den vielen Fällen, so z. B. bei der Wachsprüfung, ein sehr wertvolles Beurteilungsmoment für etwa vorliegende Verfälschungen mit anderen Fettsubstanzen ab. (Vergl. *Cera alba*.)

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