

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: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$

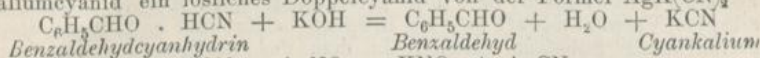
$$\begin{array}{cc} 58,5 & 169,97 \end{array}$$

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

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

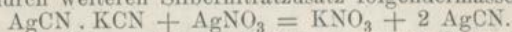
von 29,2:30,0 verdünnen. — Eine annähernd richtige, aber wieder absichtlich etwas zu stark gemachte Kochsalzlösung stellt sich dann sehr einfach nach dieser richtigen Silberlösung ein. Man ermittelt, wieviel *ccm* der letzteren auf 25 oder 50 *ccm* richtiger Silberlösung erforderlich sind und verdünnt, 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