Volumetrische Lösungen.

bei 15° C.

Die volumetrischen Lösungen zerfallen in die sog. **Normallösungen** und **empirischen Lösungen**. Die Phk. reiht ihnen auch die sog. **Indicatoren** ein, welche durch Eintritt einer besonders augenfälligen Erscheinung, namentlich Färbung, mit grosser Empfindlichkeit den Augenblick anzeigen, in welchem bei vorsichtigem Zusatz der volumetrischen Lösung zu dem Untersuchungsobject die beabsichtigte chemische Wirkung, wie Neutralisation, Oxydation, Reduction, Fällung beendet oder bereits ein Ueberschuss des Reagens vorhanden, mit einem Wort die Endreaction erreicht ist. **Normallösungen** nennt man solche, die in einem Liter Flüssigkeit bei der Normaltemperatur 1 Aequivalent des wirksamen Reagens in Grammen, Decigrammen, Centigrammen oder einem einfachen Multiplum davon enthalten; und theilt sie darnach in Normal-, $^1/_{10}$ Normal-, $^1/_{100}$ Normal- etc. Lösungen. **Empirische Lösungen** enthalten ebenfalls eine genau ermittelte Menge von wirksamem Reagens, die aber zu dessen Aequivalentgewicht in keinem bestimmten einfachen Verhältniss zu stehen braucht, vielmehr darauf berechnet ist, den Gehalt der zu untersuchenden Körper an chemisch wirksamer Substanz möglichst bequem und ohne besondere Rechnung vor Augen zu bringen oder ablesen zu lassen, so dass z. B. der Verbrauch von je 1 ccm der volumetrischen Lösung einen bestimmten Gewichts- oder Procentgehalt des Untersuchungsobjects an chemisch wirksamer Substanz anzeigt.

Die **Darstellung** der volumetrischen Lösungen geschieht auf directem oder indirectem Wege. Im ersten

Fall wägt man die Substanz, deren Reinheit und vorschriftsmässige Beschaffenheit unzweifelhaft festgestellt sein muss, auf das Genaueste ab, und führt sie mit Hülfe einer Maassflasche durch Zusatz von reinem Wasser, bisweilen auch unter Vermittelung noch anderer Substanzen, in eine sorgfältig gemischte Flüssigkeit über, deren Volum bei der Normaltemperatur genau 1 Liter oder das erforderliche Multiplum davon beträgt. Der zweite Weg ist einzuschlagen, wenn man nicht im Stande ist, die Reinheit, Stärke, den Gehalt oder die Concentration des Reagens unzweifelhaft festzustellen; wenn es sich, weil etwa allzu flüchtig oder allzu hygroskopisch, nicht genau abwägen lässt u. dgl. Man stellt dann eine Lösung her, welche annähernd die richtige Concentration oder eine etwas höhere, nicht geringere, besitzt; bestimmt ihren Gehalt, indem man genau das Volumen ermittelt, welches von der Lösung erforderlich ist, um mit einer bestimmten Menge einer geeigneten anderen, nach ihrer Beschaffenheit genau bekannten Substanz die Endreaction hervorzubringen; und nimmt schliesslich die etwa nöthige Verdünnung vor.

Unerlässlich für Darstellung und Gebrauch volumetrischer Lösungen ist die Genauigkeit der erforderlichen **Apparate**, namentlich der Waage, der Gewichte, der Maassgeräthe, als Kolben, Buretten, Pipetten und ihrer Theilungen. Auf die **Prüfung** dieser Apparate kann hier nicht eingegangen werden; nur sei erwähnt, dass sie an sich unerlässlich ist, und daran erinnert, dass schon Mohr, der eigentliche Begründer der Titrirmethode, darauf hinwies, wie nothwendig es sei, dass nicht bloss die Gewichte und ihre Theilungen, sowie die Maasse und ihre Theilungen unter sich übereinstimmen, sondern dass diese Uebereinstimmung auch **zwischen Maass und Gewicht** herrsche, also bei der Normaltemperatur 1 Kilo Wasser auch genau 1 Liter, 100 Gramm Wasser genau 100 ccm dem Maass nach betrage und umgekehrt. Ohne diese Uebereinstim-

mung müssen auch bei aller sonstigen Genauigkeit alle Resultate falsch werden.

Die in die Phk. aufgenommenen „*Lösungen zu volumetrischen Prüfungen*“ sind die folgenden:

Acidum hydrochloricum volumetricum.

Normalsalzsäure.

146 *Gramm Salzsäure von* 1,124 *spec. Gew. werden mit Wasser zu* 1 *Liter verdünnt.* 1 *Gramm reinen, frisch geglühten Natriumcarbonats muss* 18,8 (genauer 18,868) *ccm dieser Säure zur Sättigung verbrauchen.*

Bekanntlich vermag man eine Wägung oder das Ablesen einer Theilung nicht ohne einen kleinen Beobachtungsfehler vorzunehmen, der theils in den Grenzen der erreichbaren Genauigkeit der Waagen, Gewichte und Messapparate, theils in der Individualität des Experimentirenden begründet ist. Dieser Beobachtungsfehler beschränkt sich aber auf eine gewisse, an sich sehr geringe Grösse, die nur **relativ** um so bedeutender sein muss, je kleiner die abzuwägende oder abzumessende Menge ist. Bei nur 1 Gramm kann der Beobachtungsfehler in der pharmaceutischen Praxis recht wohl 1 Centigramm oder 1% erreichen; er würde aber bei **5** Gramm auch nur 1 Centigramm oder $^1/_5$% betragen. Deshalb muss die Titrirung auf nur 1 Gramm Substanz unzweckmässig erscheinen. 3 Gramm $NaCO^3$ würden genau 56,6 (nicht nach der Phk. 56,4) ccm einer richtigen Normalsäure zur Sättigung gebrauchen. Uebrigens hätte es wohl näher gelegen, die Salzsäure mit Kalilauge und umgekehrt, als erstere mit Natriumcarbonat, letztere mit Oxalsäure gleichwerthig zu stellen.

Ueberträgt man den Sollgehalt der Normalsalzsäure und ihren Istgehalt nach der Phk. auf das Aequivalent, so beträgt dasselbe für ersteren 1000, für letzteren 996,396; meine eigenen Berechnungen bei den einzelnen Prüfungsobjecten beziehen sich auf den Sollgehalt, Aeq. = 1000.

Liquor Amyli volumetricus.

Jodzinkstärkelösung.

4 *Gramm Stärkemehl werden mit* 20 *Gramm Chlorzink und* 100 *Gramm Wasser unter Ersatz des Verdampfenden bis zur fast vollständigen Lösung des ersteren gekocht. Dann werden* 2 *Gramm reinen trocknen Jodzinks zugesetzt, die Flüssigkeit auf* 1 *Liter verdünnt und filtrirt; sie muss farblos sein und nur schwach opalisiren.*

Hat die Bedeutung einer haltbaren Stärkelösung, und wäre, da wir dieselbe schon in der leicht herzustellenden Solutio Amyli (S. 412) besitzen, entbehrlich gewesen, kann aber auch für sich als Reagens auf oxydirende Substanzen, wie Chlor, Brom etc. dienen, die aus dem Jodzink Jod frei machen und durch dieses die Stärke blau färben. Das Jodzink kann man durch Digestion von überschüssigem metallischem Zink mit Jod und Wasser herstellen, und den Gehalt der Lösung berechnen, ohne sie erst zur Trockne zu bringen.

Liquor Argenti nitrici volumetricus.

Zehntel-Normalsilberlösung.

17 *Gramm geschmolzenen Silbernitrats werden in Wasser zu* 1 *Liter gelöst.*

Das Silbersalz ist im höchsten Grade der Reinheit zu verwenden; das setzt auch die Phk. stillschweigend voraus, indem sie eine Prüfung oder Titrestellung der Lösung nicht vorschreibt, die Silberlösung vielmehr zur Stellung der Kochsalzlösung benutzt, was freilich eine indirekte Prüfung der ersteren einschliesst.

Liquor Jodi volumetricus.

Zehntel-Normaljodlösung.

12,7 *Gramm trocknen reinen Jods werden mit Hülfe von* 20 *Gramm Jodkalium in Wasser zu* 1 *Liter gelöst.*

Auch hier ist die Anwendung eines vollkommen reinen, einige Stunden lang über Schwefelsäure getrockneten oder geschmolzenen Jods und eines von jodsaurem Salz freien Jodkaliums unerlässliche Bedingung. Eine Prüfung ist auch hier nicht vorgeschrieben. Die Lösung muss in nicht sehr grossen Flaschen mit Glasstöpsel aufbewahrt werden, und darf mit organischen Substanzen nicht in Berührung kommen. Sie ist gleichwerthig mit dem Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus und durch diesen zu prüfen, wenn durch längere Aufbewahrung oder sonstige Gründe die Richtigkeit ihres Titres zweifelhaft geworden ist.

Liquor Kalii bromati volumetricus.

Kaliumbromidlösung.

5,94 *Gramm reinen, trocknen Kaliumbromids werden in Wasser zu* 1 *Liter gelöst.*

5,94 ist = $^1/_{20}$ oder 0,05 von 118,8, dem Aequivalent des K Br, wenn man K zu 39, Br zu 79,8 annimmt; wir haben also hier eine $^1/_{20}$-Normallösung. Dieselbe kommt nur gemeinschaftlich mit der folgenden, die als eine $^1/_{100}$-Normallösung zu betrachten ist, und in gleichem Maasse mit derselben, zur Verwendung; wird zu einer solchen Mischung beider eine stärkere Säure in hinreichender Menge gesetzt, so werden einerseits 5 Br H, andererseits 1 Br O^5 frei, welche sich sogleich in 6 Br und 5 HO umsetzen; das freiwerdende Brom kann durch eine Phenollösung von bekanntem Gehalt gemessen werden (vgl. S. 11/12).

Liquor Kalii bromici volumetricus.

Kaliumbromatlösung.

1,667 *Gramm reinen, trockenen Kaliumbromats werden in Wasser zu* 1 *Liter gelöst.*

Wenn das Aequivalent des Kaliumbromids, KBr, 118,8 beträgt, so muss das des Bromats, $KBrO^3$ oder KO, BrO^5 166,8 betragen; zu Herstellung der $^1/_{100}$-Normallösung sind also nicht 1,667, sondern 1,668 Gramm Kaliumbromat zu verwenden.

Die Mischung von je 50 *ccm der Kaliumbromid- und Kaliumbromat-Lösung entwickelt nach Zusatz von* 5 *ccm Schwefelsäure* (1,836—1,840) *so viel Brom, dass* 0,0469 *Gramm Carbolsäure als Tribromphenol gebunden werden.* Bei den hier angenommenen Aequivalenten, aus denen sich für das Phenol die Zahl 94 ergiebt, berechnen sich als $^1/_{20}$ oder 0,05 des letzteren nicht 0,0469, sondern 0,0470 (vgl. S. 11/12).

Liquor Kalii hydrici volumetricus.

Normalkalilösung.

Reine und kohlensäurefreie Kalilauge, von welcher 15,9 *ccm erforderlich sind, um* 1 *Gramm Oxalsäure zu neutralisiren.*

Im Text der Phk. finden wir die analogen Präparate mit Kali causticum, Liquor Kali und Natri caustici bezeichnet; es ist also auffällig, hier einer abweichenden Benennung zu begegnen. Auffallender ist es, das Normalkali nicht auf die Normalsalzsäure, sondern auf Oxalsäure gestellt zu sehen, welche anscheinend nur zu diesem Zweck in das Reagentien-Verzeichniss (S. 409) aufgenommen ist, mit der Weisung, dass sie lufttrocken sei und auf Platinblech ohne Rückstand verdampfe.

Genau genommen sind zur Sättigung von 1 Gramm Oxalsäure nicht 15,9, sondern nur 15,873 ccm Normalkalilauge erforderlich, welche 56 Gramm KHO im Liter enthält, und annähernd das spec. Gew. 1,046 besitzt. Das Aequivalent der officinellen Lauge stellt sich also um eine Kleinigkeit höher als 1000, nämlich auf 1001,701; meinen eigenen Berechnungen ist das erstere zu Grunde gelegt.

Liquor Kalii permanganici volumetricus.

Kaliumpermanganatlösung.

1 *Gramm Kaliumpermanganat wird in Wasser zu* 1 *Liter gelöst.*

Eine sog. empirische Lösung, von welcher 0,1 *Gramm reinsten Eisendrahtes nach seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure* 56,2 *ccm bis zum Eintritt der rothen Farbe verbrauchen muss.*

Die Angabe stimmt mit der Berechnung (56,428 ccm) sehr gut überein, wenn man den Gehalt des Drahtes, der Erfahrung entsprechend, zu 99,6 % reinen Eisens annimmt. Schwierig bleibt freilich die genaue Abwägung von nur 0,1 Gramm Draht, wobei ein Fehler von 1 Milligramm schon 1 % beträgt. Auch ist auf das Peinlichste zu sorgen, dass die Lösung des Drahtes völlig oxydfrei sei, und dass der zu ihrer späteren Oxydation erforderliche Sauerstoff aus keiner anderen Quelle, als der Permanganatlösung stamme (vgl. S. 144).

Liquor Natrii chlorati volumetricus.

Zehntel Normalkochsalzlösung.

5,85 *Gramm reinen, trockenen Kochsalzes werden in Wasser zu* 1 *Liter gelöst.*

10 *ccm dieser Lösung müssen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung* 10 *ccm der volumetrischen Silberlösung bis zum Eintritt einer schwachen Röthung verbrauchen;* genau genommen tritt dieselbe erst ein, sobald die letzteren 10 ccm, sei es auch nur um 1 Tropfen, überschritten sind.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus.

Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung.

24,8 *Gramm Natriumthiosulfat*, das bisherige Natrum subsulfurosum, *werden in Wasser zu* 1 *Liter gelöst.*

0,3 *Gramm Jod müssen* 23,6 (genauer 23,622) *ccm dieser Lösung bis zur Entfärbung bedürfen.* Das, wie bei Liquor

Jodi volumetricus (S. 416) völlig reine und trockne Jod ist zu diesem Zweck mit Hülfe von Jodkalium in Lösung zu bringen und dieser ein wenig Stärkelösung zuzusetzen.

Eigentlich ist diese, der Zehntel-Normaljodlösung gleichwerthige Lösung nicht eine $^1/_{10}$, sondern eine $^2/_{10}$ normale, da zwar das Moleculargewicht des Salzes 248, sein Aequivalentgewicht aber nur die Hälfte, nämlich 124, beträgt.

Solutio Phenolphtaleïni.

Phenolphtaleïnlösung.

Lösung von 1 *Gramm Phenolphtaleïn in* 100 *Gramm Spiritus dilutus. Sie soll farblos sein*; doch hält es bis jetzt noch schwer, ein vollkommen farblos lösliches Präparat zu bekommen; die meist sehr unerhebliche, blassgelbliche Färbung der Lösung beeinträchtigt ihre Anwendung nicht. Sie dient als ein sehr empfindlicher Indicator für Alkalien, durch welche sie roth gefärbt wird; durch Säure, und zwar schon durch Kohlensäure wird die rothe Farbe wieder zum Verschwinden gebracht; bei Gegenwart von Ammoniaksalzen ist das Phenolphtaleïn nicht anwendbar. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20} H^{14} O^4$.

Tinctura Coccionellae.

Cochenille-Tinctur.

3 *Gramm gepulverter Cochenille werden mit* 50 *ccm Spiritus und* 200 *ccm Wasser macerirt und filtrirt. Die Lösung sei rothgelb.*

Dieser Farbstoff dient als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung der Alkali-Carbonate. Er wird durch Alkali schön blauviolett, durch Säuren gelb; freie Kohlensäure beeinträchtigt die Erscheinungen etwas, aber in geringerem Grade als bei Lackmus, zu dessen Ersatz deshalb die Cochenilletinctur eingeführt ist. Die Gegenwart von Kalksalzen ist insofern hinderlich, als die Verbindung des Farbstoffs mit Kalk durch verdünnte Säure nur langsam zersetzt wird.