II. Quantitative Analyse.

Die quantitative Analyse hat die Aufgabe, die ihrer Natur nach bereits bekannten *Bestandteile zusammengesetzter Substanzen ihrer Menge nach zu bestimmen.* Zur Lösung dieser Aufgabe kann sie zwei Wege einschlagen, den der *Gewichtsanalyse* oder den der *Maßanalyse.*

A. Gewichtsanalyse.

(vgl. hierzu III. Anhang).

Die Gewichtsanalyse führt im allgemeinen die zu bestimmenden Bestandteile einer Substanz, seien es Elemente oder Verbindungen, vermittels chemischer Umsetzung aus ihrer Lösung in *unlösliche Körper bestimmter und bekannter Zusammensetzung über.* Die Mengen dieser Umwandlungsprodukte ermittelt sie durch *Wägung.* Aus dem gefundenen Gewicht eines Umwandlungsproduktes und der bekannten Zusammensetzung desselben ergibt sich dann durch *Rechnung* die Menge des umgewandelten Bestandteiles.

Die Ausführung zuverlässiger Gewichtsanalysen erfordert neben theoretischer Einsicht größere, nur durch längere Übung zu erreichende praktische Gewandtheit. Hierzu reicht die dem medizinisch-chemischen Praktikum zugeteilte Zeit nicht aus; im folgenden soll daher in der Hauptsache nur auf die im medizinischen Laboratorium viel verwendete *Maßanalyse* eingegangen werden. Einige kleine Übungen in einfachen Gewichtsanalysen sind zu wahlfreier Benutzung in den Anhang des Buches aufgenommen.

B. Maßanalyse.

Allgemeines.

Das der Maßanalyse zugrunde liegende Prinzip ist wesentlich verschieden von dem der Gewichtsanalyse. Beide nehmen mit dem zu bestimmenden Stoffe chemische *Umwandlungen* vor; aber die *Gewichtsanalyse* bestimmt die *Menge des Umwandlungsproduktes,* die *Maßanalyse* andrerseits ermittelt die *Menge des Reagenzes,* welche zur vollständigen Vollziehung der Umwandlung gerade ausreicht.

So bestimmen wir beispielsweise in einer Flüssigkeit gelöstes Silber *gewichtsanalytisch* durch Fällen mit Natriumchlorid und *Wägung* des gebildeten unlöslichen *Chlorsilbers*; ebensogut können wir aber, nach den Grundsätzen der *Maßanalyse*, feststellen, *wieviel* von einer *Chlornatriumlösung* bekannten Gehaltes zu dieser Silberlösung zugesetzt werden muß, damit gerade alles Silber in Form von Chlorsilber unlöslich abgeschieden wird. Die hierzu erforderliche *Menge der Kochsalzlösung* ist dann das *Maß* für die in der Flüssigkeit vorhanden gewesene *Menge Silber*. Die gebildete *Menge des Umwandlungsproduktes*, des Chlorsilbers, kommt hingegen im letzteren Falle für uns direkt *nicht in Betracht*.

Titrierte Lösungen.

Die Lösungen bestimmten Gehaltes, welche wir zur Vollziehung der gewünschten chemischen Umwandlungen benutzen, führen nach dem französischen Worte titre, Gehalt, den Namen „*titrierte Lösungen*"; die Verfahrungsweisen, welche von ihnen Gebrauch machen, heißen „*Titriermethoden*".

Meist pflegt man die bei den betreffenden Versuchen verbrauchten Mengen dieser titrierten Lösungen nicht durch Wägung derselben, sondern, der Einfachheit und Bequemlichkeit halber, durch *Volummessung* zu bestimmen. Dieser Umstand besitzt eigentlich nur eine nebensächliche Bedeutung, denn eine Wägung der verbrauchten titrierten Flüssigkeit würde natürlich zum gleichen Ziele führen. Man hat sich aber gewöhnt, die Titriermethoden wegen der meist damit verbundenen *Volummessungen* als *volumetrische* oder *maßanalytische* zu bezeichnen und das Ganze derselben als *Volumetrie* oder *Maßanalyse*.

Gehalt der titrierten Lösungen.

Der *Gehalt der titrierten Flüssigkeiten* an wirksamer Substanz kann nach verschiedenen Gesichtspunkten gewählt werden.

Man kann einmal Lösungen herstellen, von denen ein bestimmtes rundes Volum einer runden Gewichtsmenge des zu bestimmenden Körpers entspricht. So erhält man z. B. durch Auflösen von 5,417 g Natriumchlorid zu einem Liter eine Flüssigkeit, von der ein Kubikzentimeter genau ein Zentigramm Silber ausfällt. Lösungen, die in dieser Weise eingestellt sind, bezeichnet man als „*empirische*" Titrierflüssigkeiten. Wegen des Wegfalls jeder Rechnung bei ihrem Gebrauch finden solche empirische Lösungen in der Technik häufig Anwendung. Es haftet ihnen jedoch der Nachteil an, daß sie bequem nur zur Bestimmung einer einzigen Substanz dienen können; will man dieselben für verschiedene Körper verwenden, so bedarf es umständlicher Umrechnungen.

In der Wissenschaft benutzt man fast immer Lösungen anderer Art. Der Gehalt derselben ist so bemessen, daß alle einschlägigen titrierten Flüssigkeiten untereinander in fester, durch die stöchiometrischen Zahlen gegebener Beziehung stehen. Diese systematische Beziehung bezeichnet man als „*titrimetrisches System*", die Lösungen,

welche diesem titrimetrischen System entsprechen, als „*Normallösungen*". Wendet man solche Normallösungen an, so kann man mittels einer und derselben Flüssigkeit Bestimmungen an einer ganzen Reihe von Substanzen vornehmen, ohne daß sich die nötigen Rechnungen wesentlich komplizieren.

Normallösungen.

Unter Normallösung einer Substanz versteht man eine Lösung, welche in einem Liter Flüssigkeit soviel des in der Substanz wirksamen Bestandteils in Grammen enthält, als einem Grammatom[1]) Wasserstoff entspricht, d. h. soviel des Bestandteils in Grammen, wie sich mit einem Grammatom Wasserstoff vereinigen oder es ersetzen oder oxydieren kann.

Dieser einfache wohl zu beachtende Satz ist der Schlüssel zu dem ganzen titrimetrischen System. Bei sachgemäßer Anwendung desselben lassen sich sämtliche Rechnungen, welche zur Anfertigung der verschiedensten Normallösungen sowie zur Verwertung der mit den Lösungen ausgeführten Analysen nötig sind, mit Leichtigkeit ausführen.

Im nachstehenden finden sich einige wenige Übungsbeispiele für wichtigere maßanalytische Methoden.

I. Alkalimetrie und Azidimetrie.

Unter diesem Namen begreift man diejenigen maßanalytischen Methoden, durch die man unbekannte Mengen von *Alkalien* durch Absättigen mittels einer *Normalsäure* und unbekannte Mengen von *Säuren* durch Absättigen mittels einer *Normalalkalilauge* bestimmt.

Die Absättigung, „*Neutralisation*" (52, 53, 54), vollzieht sich ohne sichtbare Zustandsänderung. Man setzt deswegen der Versuchsflüssigkeit einen Farbstoff zu, der durch Farbenänderung das Ende des Vorgangs, die *gerade vollzogene Neutralisation*, anzeigt. Hierfür geeignete Farbstoffe nennt man „*Indikatoren*". Näheres hierüber siehe unten.

Herstellung einer Normalsäure.

Nach der oben gegebenen Definition einer Normallösung müßte ein Liter einer Normalsäure von *einbasischen Säuren*, wie HCl, NO_3H usf., welche alle in ihrer Molekel *ein einziges* durch Metalle vertretbares *Wasserstoffatom* führen, *ein Mol*, von *zweibasischen*,

---

[1]) Unter einem *Grammatom* eines Elementes versteht man das in Grammen abgewogene Atomgewicht desselben; unter einer *Grammmolekel* oder kürzer einem *Mol* einer Verbindung das in Grammen abgewogene Molekulargewicht dieser Verbindung.

wie SO_4H_2, deren Molekel *zwei* derartige Wasserstoffatome einschließt, *ein halbes Mol* enthalten. Von Salzsäure oder Salpetersäure wären demnach 36,47 bzw. 63,02 Gramm, von Schwefelsäure $\frac{98,09}{2} = 49,05$ Gramm zu einem Liter aufzulösen.

Annähernde Einstellung.

Eine direkte Abwägung dieser berechneten Säuremengen ist nicht tunlich, weil solche Säuren uns im Laboratorium nicht in wasserfreier Form, sondern nur in Form mehr oder minder starker Lösungen zu Gebote stehen. Wollen wir derartige stärkere Säurelösungen des Laboratoriums zu einer Normallösung verdünnen, so ermitteln wir zuerst den Gehalt der vorrätigen *stärkeren* Säurelösung an reiner Säure. Hierzu benutzt man den Umstand, daß das spezifische Gewicht der Säurelösungen eine Funktion ihres Säuregehaltes ist (siehe S. 2, V.). Wir bestimmen also von einer solchen Säurelösung das spezifische Gewicht. Hierzu genügt die Anwendung einer Senkspindel (Aräometer), welche eine Änderung des spezifischen Gewichts um fünf Stellen der dritten Dezimale desselben noch ablesen läßt. Dann entnehmen wir einer auf Grund direkter Beobachtungen ausgearbeiteten Tafel (siehe Tabellenanhang), wieviel Prozenten Säure das gefundene spezifische Gewicht entspricht. Endlich berechnen wir, in wieviel Grammen oder Kubikzentimetern dieser gerade vorliegenden konzentrierteren Säurelösung das zur Herstellung der Normalsäure notwendige Säurequantum enthalten ist. Die letztere so gefundene Menge ist abzuwägen oder abzumessen und auf ein Liter zu verdünnen (siehe folgendes Zahlenbeispiel).

Zahlenbeispiel.

Das spezifische Gewicht einer vorrätigen verdünnten Salzsäure wurde gefunden bei 15°: 1,095. Es entspricht dies (siehe Tabelle im Anhang)

$$19,06\% \text{ HCl}.$$

Da demnach 19,06 g wasserfreier Chlorwasserstoff sich in 100 g Säure vorfinden, so ist die für ein Liter Normalsäure notwendige Menge von 36,47 g HCl nach dem Ansatze

$$19,06 : 100 = 36,47 : x \quad (191,3).$$

in 191,3 g der verdünnten Säure enthalten. 191,3 g Säure sind demnach in einen leeren Literkolben einzuwägen und die Meßflasche bis zur Marke aufzufüllen.

Meist ist es bequemer, die *Wägung* der Säure durch eine *Messung* zu ersetzen. Hierfür ist zu berücksichtigen, daß man allgemein das von einer bestimmten, in Grammen abgewogenen Gewichtsmenge eines Körpers eingenommene *Volum in Kubikzentimetern* erfährt, wenn man die Anzahl der Gramme durch das spezifische Gewicht des Körpers dividiert. Die 191,3 g Säure vom spezifischen Gewicht 1,095

entsprechen demnach $\frac{191,3}{1,095} = 174,7$ Kubikzentimetern. Diese, oder besser einige cc mehr, im Versuche 176 cc, wurden in den Literkolben eingemessen und der Kolben bis zur Marke aufgefüllt.

Genaue Einstellung.

Der Gehalt einer so dargestellten Normallösung ist auf die beschriebene Art natürlich nur annähernd gefunden; er bedarf also noch einer genaueren Feststellung. Diese erfolgt durch Absättigungsversuche mit *genau abgewogenen Alkalimengen*, die demnach, wie man zu sagen pflegt, als *Urtitersubstanz* dienen.

Wegen der *Hygroskopizität* und *nicht völligen Reinheit* des Kalium- oder Natriumhydroxyds unserer Laboratorien ist eine direkte Wägung dieser Stoffe nicht zuverlässig. An Stelle der freien Ätzalkalien benutzen wir daher solche genau wägbare *Salze der Alkalien*, deren Säure, bei passender Wahl des Indikators (siehe unten bei Indikatoren) auf die Absättigung erfahrungsgemäß keinen Einfluß ausübt. Hierzu kann dienen reines wasserfreies Natriumkarbonat, CO_3Na_2, oder noch bequemer *kristallisiertes Natriumborat* (*Borax*).

Von reinem kristallisiertem, im feingeriebenen Zustande eine Stunde lang, auf Filtrierpapier ausgebreitet, der Luft ausgesetzt gewesenem Borax, $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$ mit dem Molekulargewicht 382,2, ist, da derselbe *zwei einwertige Natrium*atome in der Molekel enthält, zur Herstellung einer Normallösung ein *halbes* Mol = 191,1 g zu einem Liter zu lösen.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Borax wägt man jedoch besser ein Zehntel dieser Menge, also 19,11 g ab und löst dieses Quantum zu einem Liter auf. *100 cc dieser Lösung entsprechen dann 10 cc einer normalen Alkalilösung*, einer sog. „$^1/_1$ *normalen Lauge*".

Zu 100 cc solcher zehntelnormaler Boraxlösung setzt man als Indikator einige *wenige* Tropfen einer Lösung von *Methylorange* und läßt dann so lange von der oben angenähert eingestellten Normalsäure aus einer Meßröhre hinzufließen, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit gerade in ein schwaches Rot umschlägt. Würde die Normalsäure völlig richtig sein, so müßten bis zu diesem Punkte von derselben genau 10 cc verbraucht werden. Man *wiederholt* den Versuch *mehrmals* mit *je 200 cc Boraxlösung*; diese Bestimmungen müssen bei guter Ausführung untereinander auf ein bis zwei Zehntel Kubikzentimeter übereinstimmen. Aus ihrem Mittelwert berechnet sich dann der *genaue Gehalt* der Normalsäure.

Zahlenbeispiel.

Die oben erhaltene, annähernd normale Salzsäure verwendete man zur Neutralisation einer mit Methylorange versetzten zehntelnormalen Boraxlösung bis zur Rötung. Es wurden verbraucht

1. auf	100 cc	Boraxlösung	9,9	cc	Säure
2. „	200 „	„	19,8	„	„
3. „	200 „	„	19,9	„	„
4. „	200 „	„	19,85	„	„

Im Mittel also auf 100 cc Boraxlösung, die *10 cc Normalboraxlösung* entsprechen, *9,92 cc Säure* verbraucht anstatt 10 cc. *Die Normalsäure ist demnach etwas stärker als verlangt.*

Damit sie ganz genau normal würde, d. h. damit auf 10 cc einer $^1/_1$ Normalboraxlösung anstatt 9,92 cc genau 10,0 cc verbraucht würde, wären also je 9,92 cc noch mit 0,08 cc Wasser zu verdünnen. Man könnte also von der untersuchten Säure genau 900 cc in einem Meßzylinder abmessen und hierzu nach dem Ansatze

$$9{,}92 : 0{,}08 = 900 : x \quad (x = 7{,}2)$$

noch 7,2 cc Wasser hinzufügen.

Normalitätsfaktor. Da ein solches Verdünnen erfahrungsgemäß absolut genau kaum gelingt, so ist es in den meisten Fällen, *besonders bei nur kleinen Abweichungen der Säure* von der gewünschten Stärke (wie in unserem Beispiel *9,92 cc Istverbrauch* anstatt *10 cc Sollverbrauch*), bequemer, *die genaue Normalität* der Säure *zu berechnen*, um dann den gefundenen Wert bei späteren Versuchen jedesmal in Rechnung zu ziehen.

Im Beispiel entsprachen 9,92 cc Säure 10 cc Normalalkalilauge, die wirkliche *Normalität* der Säure ist also nicht 1,00, sondern $\frac{10}{9{,}92} = 1{,}008$. Eine solche Säure ist demnach zu bezeichnen als

Salzsäure, 1,008 normal,

oder in anderen Worten: 100 cc dieser Säure sind von gleicher Stärke wie 100,8 cc einer wirklich $^1/_1$ normalen Säure.

Umrechnung beim Gebrauch auf cc Normalsäure. Hieraus ergibt sich unmittelbar, daß die bei späteren Anwendungen der Säure verbrauchten Kubikzentimeter derselben durch einfache Multiplikation mit diesem *Normalitätsfaktor* sofort auf Kubikzentimeter Normalsäure *umgerechnet* werden können. Wären z. B. bei einer Analyse 24,2 cc der hergestellten Säure verbraucht worden, so entsprechen diese $24{,}2 \cdot 1{,}008 = 24{,}4$ *cc Normalsäure.* Mit dieser *letzteren korrigierten* Zahl ist dann die Analyse zu *berechnen.*

Säuren geringerer Normalität. Zu manchen Verwendungen ist es erwünscht, titrierte Säuren von geringerer Stärke als $^1/_1$ Normalsäure zu benutzen. Meist stellt man solche von *halber* oder *zehntel Stärke* dar, also 0,5 normale oder 0,10 normale Säuren. Man erhält solche Säuren entweder durch Verdünnen einer bereits eingestellten Normalsäure oder auch durch direkte Herstellung bzw. Einstellung nach dem beschriebenen Verfahren.

Herstellung einer Normallauge.

Ein Liter einer $^1/_1$ normalen Natronlauge soll gemäß der Definition der Normallösung von der einwertigen Base NaOH *ein*

Mol = 40,01 g enthalten. Das käufliche Natriumhydroxyd enthält stets etwas Wasser und dazu geringfügige fremde Verunreinigungen, besonders auch *Natriumkarbonat*, CO_3Na_2. Deshalb wägt man etwas mehr davon, etwa 45 g, rasch auf einer Handwage ab. Das Ätznatron wird in einer verschließbaren, mit einer der Montierung einer Spritzflasche ähnlichen Hebervorrichtung versehenen Flasche in einem Liter Wasser gelöst und, nachdem noch eine Lösung von etwa 1 g kristallisiertem Ätzbaryt in 2—3 cc heißem Wasser zugesetzt ist, sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden hat sich das aus dem im Ätznatron enthaltenen Natriumkarbonat entstandene Baryumkarbonat klar abgesetzt und man kann, ohne den Niederschlag aufzurühren, fast völlig die klare kohlensäurefreie Lauge in das Aufbewahrungsgefäß abhebern. Die Befreiung der Lauge von der Kohlensäure ist notwendig, da letztere bei der Anwendung gewisser Indikatoren die Erkennung des Farbenumschlages erschwert.

Die Ermittelung der Normalität dieser Lauge erfolgt so, daß man jetzt die oben gewonnene Normalsalzsäure als die Urtitersubstanz ansieht und daß man bestimmt, *wieviel Natronlauge nötig* ist, um eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter dieser *Normalsalzsäure abzusättigen.*

Als Indikator verwendet man in diesem Falle vorteilhaft einige Tropfen einer Phenolphtaleinlösung. Man versetzt damit ein in ein Becherglas mit einer Pipette eingemessenes bestimmtes Volum der Normalsäure, fügt rund doppelt soviel Wasser hinzu und läßt so lange die Natronlauge aus einer Meßröhre einfließen, bis die bis dahin farblose Flüssigkeit eine bleibende schwache *Rötung* annimmt.

Zahlenbeispiel.

Abgemessen jedesmal 25 cc Salzsäure 1,008 n.

In 3 Versuchen zur Neutralisation verbraucht

Natronlauge a) 25,3 b) 25,25 c) 25,35 im Mittel 25,3 cc.

Die abgemessenen 25 cc 1,008 normaler Salzsäure entsprechen $25 \cdot 1{,}008 = 25{,}2$ cc $^1/_1$ normaler Salzsäure.

Da zur Absättigung dieser Menge 25,3 cc Natronlauge gebraucht wurden, so ist die Lauge etwas zu schwach. Ihre Normalität ist also $\frac{25{,}2}{25{,}3} = 0{,}996$. Sie erhält die Bezeichnung:

Natronlauge, 0,996 normal.

100 cc dieser Lauge entsprechen 99,6 cc einer wirklich $^1/_1$ normalen Natronlauge. Analog wie bei obiger Normalsäure mit 1,008

müssen die bei irgend einer Bestimmung verbrauchten Kubikzentimeter dieser Lauge *mit 0,996 multipliziert* werden, um die Anzahl Kubikzentimeter wirklicher $^1/_1$ Normallauge zu erhalten.

Verwendung der Normalsäuren und Normallaugen.

Mit Säuren oder Laugen bekannter Normalität läßt sich selbstverständlich der Gehalt jeder anderen Lauge oder Säure unbekannter Stärke ermitteln.

Man ermittele

a) mit Normalsäure

1. in der vorrätigen, als Reagenz dienenden *Natriumkarbonatlösung* den Gehalt an CO_3Na_2 in 100 cc.

Man verwende 10 cc der Natriumkarbonatlösung, verdünne mit Wasser auf etwa 100 cc und benutze als Indikator *wenige Tropfen* Methylorangelösung.

b) mit Normallauge

2. in der vorrätigen, als Reagenz dienenden verdünnten Schwefelsäure den Gehalt an SO_4H_2 in 100 cc.

Man verwende wie oben 10 cc verdünnte Schwefelsäure, verdünne mit Wasser auf etwa 100 cc und benutze als Indikator einige Tropfen Phenolphtaleinlösung.

3. in einer Probe käuflichen Essigs den Gehalt an *Essigsäure* in 100 cc.

Man verwende 25 cc Essig, verdünne mit etwa ebensoviel Wasser und benutze als Indikator Phenolphtalein. — Guter Essig muß 5 bis 6% Essigsäure enthalten.

Zur Berechnung der Messungen.

Da ein Liter einer Normallösung *einem Mol* einer *einwertigen, einem halben Mol* einer *zweiwertigen Base* entspricht, und dasselbe nach sinngemäßer Umkehrung von Normallaugen gilt, so erhalten wir als *Wirkungswerte* der betreffenden $^1/_1$ n. Maßflüssigkeiten für die hauptsächlichsten Basen und Säuren folgende Zahlen.

Es zeigt an

1 Kubikzentimeter Normalsäure ($^1/_1$ n.)	Molekulargewicht
0,04001 g Natriumhydroxyd, NaOH	40,01
0,05611 „ Kaliumhydroxyd, KOH	56,11
0,05300 „ Natriumkarbonat, CO_3Na_2	106,0
0,06910 „ Kaliumkarbonat, CO_3K_2	138,2
0,01703 „ Ammoniak, NH_3	17,03
0,08570 „ Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$	171,39

1 Kubikzentimeter Normallauge ($^1/_1$ n.)		Molekulargewicht
0,03647 g	Salzsäure, HCl	36,47
0,06302 ,,	Salpetersäure, NO_3H	63,02
0,04905 ,,	Schwefelsäure, SO_4H_2	98,09
0,06003 ,,	Essigsäure, $C_2H_3O_2H$	60,03
0,04501 ,,	Oxalsäure, wasserfreie, $C_2O_4H_2$	90,02
0,06303 ,,	Oxalsäure, krist. $C_2O_4H_2+2$ aq.	126,06

Hierbei darf allerdings ein Umstand nicht übersehen werden. Eine azidimetrische bzw. alkalimetrische Bestimmung bedeutet immer nur eine Messung der *Azidität* bzw. *Alkalinität* der betreffenden Flüssigkeit. Mit anderen Worten, sie ist, da der Neutralisationsvorgang eine Vereinigung des Wasserstoffjons mit dem Hydroxyljon darstellt (52, 54), *eine Bestimmung der Menge des in der Flüssigkeit vorhandenen Wasserstoff- bzw. Hydroxyljons.* Die *Natur* des mit dem Wasserstoffjon verbundenen *Säurerestes* oder des mit dem Hydroxyljon verbundenen *Metalls* bleibt hierbei außer Belang.

Hat man also eine gewisse „Azidität" oder „Alkalinität", ausgedrückt in Kubikzentimetern Normallauge bzw. -säure, gefunden, so kann diese nur dann auf *Gewichtsmengen einer bestimmten Säure oder Base* berechnet werden, wenn man die *Natur* der vorhandenen *Säure* oder *Base* bereits *kennt* bzw. zugleich weiß, daß *neben derselben keine andere* vorhanden ist.

In einer Lösung, welche z. B. gleichzeitig Salpetersäure und Schwefelsäure, oder gleichzeitig Kaliumhydroxyd und Baryumhydroxyd enthält, gibt eine einfache azidimetrische oder alkalimetrische Bestimmung wohl Aufschluß über die Gesamtmenge des in dem Säuren- bzw. Laugengemische vorhandenen *Wasserstoffjons* bzw. *Hydroxyljons*, sie kann jedoch nichts darüber aussagen, in welchem Mengenverhältnis die *einzelnen Säuren oder Basen* in der betreffenden Lösung enthalten sind. Für *Gemische verschiedener Säuren bezw. Basen* gelten daher diese oben angeführten Wirkungswerte der Maßflüssigkeiten nicht.

Indikatoren.

Die zahlreichen in der Alkalimetrie und Azidimetrie als „*Indikatoren*" angewendeten Farbstoffe sind ihrer chemischen Natur nach Säuren oder Basen; die meisten sind *schwache Säuren*. Sie beteiligen sich also am Neutralisationsvorgang; in *sauren* Flüssigkeiten bestehen sie als *freie Säuren*, in *alkalischen* als *Alkalisalze*. Da sie nun weiter die Eigentümlichkeit besitzen und, wenn sie als Indikatoren überhaupt brauchbar sein sollen, besitzen müssen, im *freien Zustande* eine *andere Farbe* zu zeigen als in *Salzform*, so wird, wenn sie an dem Neutralisationsvorgange teilnehmen, durch ihre Farbenänderung das Ende der Absättigung wahrnehmbar.

In der Sprache der Jonentheorie würde man dies folgendermaßen ausdrücken: Als Indikatoren sind nur Säuren (bzw. Basen) verwendbar, deren Anionen (Kationen) eine andere Farbe haben als die freie, undissoziierte oder fast undissoziierte Säure (bzw. Base). Daraus folgt

daß ein Indikator stets eine *sehr schwache* Säure (bzw. Base) sein muß. Wäre er stärker, d. h. stärker dissoziiert, so zerfiele er ja auch in *freiem Zustande* bereits in farbloses H' Jon (bzw. OH') und *gefärbtes Anion* (bzw. Kation). Dann bestände auch kein Unterschied zwischen den Farben des Indikators in sauren und alkalischen Lösungen; er wäre unbrauchbar.

Nicht alle der in großer Zahl vorgeschlagenen Indikatoren sind für alle Zwecke gleich brauchbar. Bei Verwendung gewisser Indikatoren machen sich im Verlauf der Neutralisation insbesondere *schwacher Säuren und Basen* starke Störungen bemerkbar, so daß der Gebrauch dieser Indikatoren für solche Fälle untunlich erscheint.

Der Grund für diese Unregelmäßigkeiten liegt darin, daß die einzelnen Indikatoren untereinander immerhin Unterschiede im Grad ihrer elektrolytischen Dissoziation aufweisen. Dadurch treten bei den „*schwächsten*" Indikatoren bei der Neutralisation schwacher Säuren und Basen in der Lösung hydrolytische (120) Spaltungen des *gefärbten Indikatorsalzes* auf und die Bestimmung wird mehr oder weniger unsicher.

Nachstehende Tafel gibt eine für gewöhnlich genügende Übersicht über die Verwendungsfähigkeit der für alkalimetrische bez. azidimetrische Bestimmungen am häufigsten benutzten Indikatoren.

Indikator	*Farbe in saurer alk. Lösung*		Bei Titration von			
			starken Säuren oder Basen	**schwachen** Säuren oder Basen	**Ammoniak** oder ammonsalzhaltigen Flüssigkeiten	**Karbonaten** oder CO_2haltigen Lösungen
Methylorange	rot	gelb	anwendbar	anwendbar	anwendbar	anwendbar, auch i. d. Kält. (ebenso für Borate)
p-Nitrophenol	farblos	gelb	anwendbar	anwendbar	anwendbar	anwendbar nur i. d. Hitze unter Wegkoch. d. CO_2
Lackmus	rot	blau	anwendbar	meistens anwendbar	anwendbar bei geringen Mengen Ammon	ebenso
Phenolphtaleïn	farblos	rot	anwendbar	selten anwendbar	nicht anwendbar	ebenso

2. Oxydationsmethoden.

Bei den volumetrischen Oxydationsmethoden führt man durch eine Oxydationsflüssigkeit bestimmten Gehaltes einem Körper Sauerstoff zu. Hierdurch bewirkt man, daß derselbe von einer niederen in eine höhere Oxydationsstufe übergeht oder auch in irgendeiner gesetzmäßigen Weise zersetzt wird. Die bei diesem Vorgange verbrauchte Menge der Oxydationsflüssigkeit bzw. die Menge des hierbei nötig gewesenen Sauerstoffs kann dann als Maß für die Menge des zu bestimmenden Körpers dienen.

Jede normal gestellte Oxydationsflüssigkeit muß im Liter soviel wirksamen Stoff, hier also verfügbaren Sauerstoff, enthalten oder übertragen können, als ein Grammatom Wasserstoff zu oxydieren vermag, demnach ein halbes Grammatom = 8,00 g verfügbaren Sauerstoff.

Als Oxydationsflüssigkeiten sind am häufigsten Lösungen von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat im Gebrauch. Im folgenden beschränken wir uns auf einige Anwendungen der Kaliumpermanganatlösung.

Herstellung einer $^1/_{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung.

Wenn Kaliumpermanganat *in saurer Lösung* Sauerstoff an oxydable Körper abgibt, so wird dasselbe erfahrungsgemäß *selbst* völlig zu einer Verbindung des zweiwertigen Mangans, zu einem *Manganosalz* reduziert.

$$2\,MnO_4K + 3\,SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 3\,H_2O + 5\,O.$$

Der Vorgang wird für unsere Zwecke verständlicher, wenn wir die nach dieser Gleichung in Reaktion tretenden 2 Molekeln Kaliumpermanganat und ebenso die entstehenden 2 Molekeln Manganosulfat uns *formal* in Säureanhydride und Metalle zerlegt denken:

$$Mn_2O_7 \cdot K_2O + 3\,SO_4H_2 = 2\,MnO \cdot SO_3 + 5\,O + SO_4K_2 + 3\,H_2O.$$

Alsdann erhalten wir folgende, formal nur auf Anhydrid bzw. Oxyd bezogene Reaktionsgleichung:

$$Mn_2O_7 = 2\,MnO + 5\,O.$$

2 Mole Permanganat haben demnach 5 Grammatome Sauerstoff zur Abgabe verfügbar. Jedes Liter einer normalen Oxydationslösung soll aber für das Liter $\frac{1}{2}$ Grammatome Sauerstoff abgeben können; sie muß also, aus Permanganat hergestellt, im Liter $\frac{2\,MnO_4K}{5 \cdot 2} = \frac{316{,}1}{10} = 31{,}61$ *Gramm* Kaliumpermanganat enthalten. — Für eine $^1/_{10}$ normale Lösung beträgt also das *Normalgewicht für ein Liter 3,161 g.*

Wägt man 3,161 g gut kristallisiertes trockenes Kaliumpermanganat ab, löst in einem Literkolben in etwa 200 ccm *reinem* Wasser unter Erwärmen und verdünnt nach dem Erkalten zur Marke, so ist die so gewonnene Lösung bei der großen Reinheit des jetzt im Handel vorkommenden Salzes meist völlig richtig, und auch auf längere Zeit hinaus viel haltbarer, als man gewöhnlich annimmt.

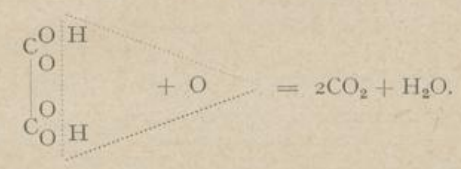
Zur größeren Sicherheit wie auch zur Kontrolle einer länger aufbewahrten Permanganatlösung dient eine Einstellung derselben auf Oxalsäure als Urtitersubstanz.

Herstellung einer $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung.

Die Oxydation der Oxalsäure durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung verläuft nach der Gleichung

$$5\,C_2O_4H_2 + 2\,MnO_4K + 3\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Mn + SO_4K_2 + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

oder, übersichtlicher, nach dem einfachen Schema



Eine Grammolekel Oxalsäure benötigt also zur völligen Zerlegung ein Grammatom Sauerstoff.

Um eine normale, der normalen Oxydationslösung mit einem *halben* Grammatom verfügbarem Sauerstoff äquivalente Oxalsäurelösung zu erhalten, muß daher *ein halbes Mol* Oxalsäure zu einem Liter aufgelöst werden.

Man wägt von reiner, kristallisierter, unverwitterter Oxalsäure, $C_2O_4H_2 + 2\,aq$, Mol.-Gew. 126,06, für eine $^1/_{10}$ normale Lösung $\frac{126{,}06}{2 \cdot 10} = 6{,}303$ g ab und löst zu einem Liter. Sollte ein solches Präparat nicht in genügender Reinheit zur Hand sein, so ist dasselbe durch Umkristallisieren herzustellen.

Einstellung der Permanganatlösung auf Oxalsäure.

25 cc der 0,1 normalen Oxalsäurelösung versetzt man mit etwa der doppelten Menge Wasser und etwa 20 cc verdünnter Schwefelsäure. Man erwärmt die Flüssigkeit auf 40—50° und läßt aus einer Meßröhre (*mit Glashahn*) so lange Permanganatlösung hinzutropfen, bis die Flüssigkeit eine *schwache bleibende Rötung* annimmt. Ein Indikator ist bei dieser Bestimmung überflüssig; die

intensive Färbung der Permanganatlösung läßt den geringsten Überschuß derselben leicht erkennen.

Zahlenbeispiel.

Auf 25 cc 0,1 n. Oxalsäure = 2,5 cc $^1/_1$ n. Oxalsäure wurden verbraucht:

a) 25,2, b) 25,1, c) 25,25 cc, im Mittel 25,18 cc Permanganat.

Die Permanganatlösung ist also für 0,1 n. etwas zu schwach; sie ist $\frac{\text{Sollverbrauch}}{\text{Istverbrauch}} = \frac{2,5}{25,18} = 0,0993$ *normal.*

Hieraus geht ohne weiteres hervor, daß man in gleicher Weise *umgekehrt* in jeder Lösung von Oxalsäure oder oxalsauren Salzen durch Verwendung von titrierter Permanganatlösung den Gehalt an *Oxalsäure* bestimmen kann.

Wasserstoffsuperoxyd und seine Bestimmung.

Das Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd, H_2O_2, ist im reinen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur eine dickliche, salpetersäureartig riechende, oft ohne sichtbaren Anlaß explosionsartig zerfallende Flüssigkeit (Erstarrungspunkt — 2° C). In verdünnterer wässeriger Lösung ist es ziemlich beständig. In den Handel gelangt das Wasserstoffperoxyd hauptsächlich in zwei Formen, als sog. „Perhydrol", das eine ca. 30proz. wässerige Lösung von H_2O_2 darstellt, und in verfestigter Form (Pulver, Tabletten, Stäbchen), als sog. „Perhydrit", eine chemische Verbindung von Harnstoff (Karbamid, s. S. 131 u. f.) mit Wasserstoffperoxyd: $CO(NH_2)_2 . H_2O_2 (M = 94)$. In beiden Formen gibt das H_2O_2, in der ersten leichter, in der anderen langsamer, nach der Gleichung

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

Sauerstoff ab, der dann im Entstehungszustand stark oxydierend wirkt. Hierauf beruht der medizinische Wert des Wasserstoffsuperoxyds; der Harnstoff im Perhydrit hat, als ein für sich ziemlich irrelevanter Körper, hier nur die Bedeutung eines „Verfestigungsmittels", das zugleich die Sauerstoffabgabe verzögert, also auf eine längere Zeit verteilt.

In der **Heilkunde** wird das Wasserstoffsuperoxyd vielfach benutzt. *Äußerlich* dient es in der Chirurgie als ausgezeichnetes Wundmittel wegen seiner antiseptischen, desodorisierenden und die Granulation anregenden Wirkung; man braucht es in flüssiger wie verfestigter Form zur Behandlung von offenen Wundflächen wie auch von tiefergehenden Höhlen, Wundkanälen, Fisteln usw. Die **Zahnheilkunde** bedient sich seiner mit Vorliebe, ebenfalls in beiden Formen, als kräftigem Desinfizienz für die Mundhöhle, sowie zur Behandlung

fauliger tiefgehender Wurzelkanäle, besonders auch deshalb, weil bei seiner Zersetzung lediglich das unschädliche Wasser als Reaktionsprodukt auftritt. Auch *innerlich* macht die Medizin vom *Wasserstoffsuperoxyd* sowie von dem bei seiner Auflösung im Magen H_2O_2 liefernden *Magnesiumsuperoxyd* MgO_2 Gebrauch bei manchen Magen- und Darmleiden, die mit abnormen Gärungserscheinungen verknüpft sind.

Obwohl das Wasserstoffsuperoxyd in Lösungen im allgemeinen sich nur langsam verändert, so kann es doch wünschenswert sein, den Gehalt seiner, aus *Perhydrol* oder auch *Perhydrit* hergestellten verdünnteren Lösungen, nach längerem Stehen derselben, zu ermitteln. Hierzu dient eine eigentümliche Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Kaliumpermanganat.

In schwefelsaurer Lösung spielt sich erfahrungsgemäß folgender Vorgang ab:

$$5\,H_2O_2 + 2\,MnO_4K + 3\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Mn + SO_4K_2 + 8\,H_2O + 5O_2$$

oder, in vereinfachter Form (S. 150)

$$5\,H_2O_2 + Mn_2O_7 = 2\,MnO + 5\,H_2O + 5\,O_2 \qquad (2)$$

Man hat gute Gründe, anzunehmen, daß die hierbei als Reaktionsprodukt auftretenden 5 mole gasförmiger Sauerstoff *lediglich* aus dem *Wasserstoffsuperoxyd* herrühren, dessen übrigbleibende $5\,H_2$ dann das Permanganat reduzieren, indem sie mit $5\,O$, aus dem Mn_2O_7 stammend, $5\,H_2O$ bilden. Damit erhalten wir die einfache Gleichung:

$$H_2O_2 + O\ (\text{aus dem } Mn_2O_7) = H_2O + O_2\,. \qquad (3)$$

Da die $^1/_1$ n - Permanganatlösung, wie alle Oxydationsflüssigkeiten, so eingestellt ist, daß 1 l gerade $^1/_2$ O abgeben kann (S. 150), so gilt also nach (3):

1 l $^1/_1$ n - Permanganat = $^1/_2$ O entspricht $^1/_2$ mol H_2O_2 = $^1/_2 \cdot 34$ = 17,09 H_2O_2.

1 l 0,1 n-Permanganat = 1,70 g H_2O_2; 1 cc. 0,1 n-Permanganat = 1,7 mg H_2O_2.

Ausführung der Bestimmung. Die zu prüfende H_2O_2lösung ist zunächst so zu verdünnen, daß 100 cc ungefähr 0,1 bis 0,3 g H_2O_2 enthalten. Zu 10 oder 20 cc dieser verdünnten Lösung, genau gemessen, setzt man in einem Erlenmeyerkolben ca 10—20 cc verdünnte Schwefelsäure (1:5) und ca 50 cc Wasser. Alsdann läßt man aus einer Glashahnbürette titrierte Permanganatlösung unter Bewegung eintropfen bis zur jedesmaligen Entfärbung, so lange, bis eine schwache bleibende Rötung sich einstellt. Berechnung mit obigen Werten.

Zahlenbeispiel.

1. *Gehaltsbestimmung der offizinellen Wasserstoffsuperoxydlösung.* Das Hydrogenium peroxydatum solutum des Arzneibuches soll mindestens 3 Gew. % H_2O_2 enthalten.

Es wurden 10 g desselben mit Wasser auf 100 cc verdünnt. Hiervon verbrauchten 10 cc = 1 g Hydrog. peroxydat. nach Zusatz von

10 cc Schwefelsäure + 50 cc Wasser, bis zur bleibenden Rötung 17,800 0,1 n-Permanganat; entsprechend 17,8 . 1,7 mg H_2O_2. In 100 g des Hydrogenium peroxydatum solutum sind also enthalten: 100 . 17,8 . 1,7 . mg = 3,03% H_2O_2.

2. *Gehaltsbestimmung von Perhydrittabletten* aus zwei verschiedenen Fabriken.

Je eine Tablette wurde gewogen und zu je 100 cc aufgelöst.

Gewicht der Tablette	Lösungsvolum	Angewendete Lösung	Verbrauch an 0,1nPermgt.	Mittel	Verbrauch für 100 cc Lösg.	Entspricht H_2O_2
Fabrik a 0,999 g	100 cc	1) 10 cc 2) 10 cc	19,45 19,45	19,45	194,5	0,3306 g
Fabrik b 0,318 g	100 cc	1) 25 cc 2) 25 cc	13,5 13,4	13,45	53,8	0,09146 g

In Prozenten enthält also Tablette a 0,3306/0,999·100 = 33,1% H_2O_2
Tablette b 0,09146/0,318·100 = 28,8% H_2O_2

Die obige Molekularformel entspricht 36,2% H_2O_2; gewöhnlich beträgt der Gehalt der Perhydrittabletten 33—35% H_2O_2.

3. Jodometrische Methoden.

Die jodometrischen Methoden sind, soweit sie auf der Anwendung einer Lösung von freiem Jod beruhen, in gewissem Sinne eine Abart der *Oxydationsmethoden*. Das freie Jod wirkt *oxydierend*, allerdings nicht unmittelbar sauerstoffzuführend, sondern *mittelbar*, unter Beihilfe der Elemente des Wassers.

So wird z. B. nach der Gleichung

$$SO_3H_2 + J_2 + H_2O = SO_4H_2 + 2\,HJ$$

schweflige Säure durch freies Jod zu Schwefelsäure oxydiert, während das Jod selbst in farblosen Jodwasserstoff, in Jodjon übergeht. Bei dieser Gruppe von Vorgängen *verschwindet also freies Jod*.

Eine zweite Gruppe jodometrischer Methoden gründet sich umgekehrt darauf, daß aus Jodwasserstoff (angesäuerter Lösung von Kaliumjodid) *oxydierende Körper* wie Halogene, Chlorkalk, Bleisuperoxyd, Chromsäure bzw. Chromate usw. *freies Jod ausscheiden*, z. B.

$$2\,CrO_3 + 6\,HJ = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Bei dieser Gruppe von Vorgängen *tritt also freies Jod auf*, dessen Menge dann ein Maß für die vorhanden gewesene Menge des oxydierenden Körpers bildet. Die Bestimmung der Menge des freien Jods erfolgt durch eine Lösung von Natriumthiosulfat (siehe unten).

Auf die Verwendung der beiden Lösungen, des freien Jods einerseits, des Natriumthiosulfats andererseits gründet sich die Jodometrie.

Herstellung einer ungefähr 0,1 *normalen Jodlösung.*

Ein Grammatom Wasserstoff vereinigt sich mit einem Grammatom Jod zu Jodwasserstoff; demnach wäre für eine Normallösung (siehe Definition, S. 142) von Jod ein Grammatom = 126,92 g, für eine 0,1 normale Lösung ein Zehntelgrammatom = 12,692 g reines trockenes Jod zu einem Liter aufzulösen.

Eine solche Lösung mit Genauigkeit darzustellen ist jedoch zwecklos, da sie bei längerem Aufbewahren ihren Gehalt an freiem Jod ohnehin etwas ändert. Man begnügt sich daher mit einer *ungefähr* 0,1 normalen Lösung, deren *Normalität man vor dem Gebrauch genau bestimmt.*

Man übergieße rund 13 g Jod (auf einer Handwage abzuwägen) und rund 25 g Kaliumjodid in einem Literkolben mit etwa 100 cc Wasser. Nach eingetretener Lösung fülle man auf ein Liter auf.

Herstellung einer 0,1 *normalen Thiosulfatlösung.*

Freies Jod setzt sich mit Natriumthiosulfat nach der Gleichung

$$2\,J + 2\,S_2O_3Na_2 = 2\,NaJ + S_4O_6Na_2$$

um, indem das braune Jod in die farblosen Salze Natriumjodid und Natriumtetrathionat übergeht (157).

Da eine Normaljodlösung ein Grammatom Jod im Liter hält (siehe oben), so muß eine ihr entsprechende Normallösung von Thiosulfat nach obiger Gleichung im Liter *eine Grammolekel Natriumthiosulfat* enthalten; eine 0,1 normale Lösung also ein Zehntelmol dieses Salzes.

Man zerreibe von reinstem *kristallisierten Natriumthiosulfat*, $S_2O_3Na_2 + 5\,H_2O$ (Mol.-Gew. 248,22) etwa 30 g in einer Reibschale zu feinem Pulver und lasse dies auf Filtrierpapier, unter öfterem Abpressen an der Luft so lange, meist einige Stunden, liegen, *ohne irgend welches Erwärmen*, bis die eingeschlossenen Feuchtigkeitsspuren entfernt sind und das Salzpulver vom Papier glatt sich abschütten läßt. Von diesem Salze bringe man dann $^1/_{10}$ Grammatom, also 24,822 g, *genau abgewogen*, ohne Verlust in einen Literkolben und löse in destilliertem Wasser, dem man *vorher* auf ein Liter Wasser ca. 0,2 g Natriumkarbonat, CO_3Na_2, (*nicht mehr*) zugesetzt hat, genau bis zur Marke auf.

Das gewöhnliche destillierte Wasser enthält meist freie Kohlensäure, die auf das Natriumthiosulfat zersetzend wirken würde. Durch den der Lösung vorangehenden kleinen Zusatz von Natriumkarbonat wird sie unter Bildung von Natriumbikarbonat CO_3HNa „gebunden", und das schwach alkalische Wasser zersetzt das Thiosulfat nicht mehr.

Der Gehalt einer durch *Abwägen* des reinen Handelssalzes in der beschriebenen Weise sorgfältig hergestellten Thiosulfatlösung ist, wo-

fern nicht die allerhöchste Genauigkeit angestrebt wird, *völlig zuverlässig* und bleibt, bei guter Aufbewahrung, auch sehr lange Zeit, oft jahrelang, konstant.

Einstellung der Jodlösung. Bestimmung ihrer Normalität.

Man mißt mit einer Pipette 20 cc Jodlösung in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt mit etwa 50 cc Wasser und läßt aus einer Meßröhre so lange 0,1 normale Thiosulfatlösung zulaufen, bis die Jodlösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Meist werden 18 bis 19 cc hierzu ausreichen. Alsdann setzt man etwa 5 cc kalte Stärkelösung (Darstellung siehe 164) hinzu und läßt zu der jetzt tiefblauen Flüssigkeit vorsichtig weiter Thiosulfat zu, bis die blaue Farbe der Jodstärke gerade in farblos umgeschlagen ist. Dieser Punkt ist bei sorgfältiger Beobachtung bis auf einen Tropfen erreichbar. Das Mittel mehrerer Versuche dient zur Berechnung der Normalität der Jodlösung.

Zahlenbeispiel.

In drei Versuchen wurden verbraucht auf je 20 cc Jodlösung

a) 20,7 cc
b) 20,65 „ im Mittel also 20,7 cc
c) 20,7 „

0,1 n. Thiosulfat, entsprechend 2,07 cc $^1/_1$ n. Thiosulfat.

Die Jodlösung ist also *etwas stärker* als 0,1 normal. Ihre Normalität ist:

$$\frac{\text{Sollverbrauch}}{\text{Istverbrauch}} = \frac{2{,}07}{20} = \textit{0,1035 normal.}$$

Bestimmung der Stärke eines Liquor Kalii arsenicosi.

Die in der Medizin häufig verwendete Kaliumarsenitlösung, der *Liquor Kalii arsenicosi* (vgl. S. 35) soll vorschriftsmäßig einen Gehalt von 0,99—1,00% an *Arsenigsäureanhydrid*, As_2O_3, besitzen. Bei der großen Giftigkeit des Arseniks ist die genaue Gehaltsbestimmung dieser Lösung von Wichtigkeit.

Man mißt 10 cc der Lösung mit einer Pipette in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt mit ca. 50 cc Wasser, löst in der Flüssigkeit etwa 2 g Natrium*bikarbonat*, CO_3HNa, und läßt, nachdem 4—5 cc Stärkelösung hinzugefügt sind, aus einer Meßröhre unter Umschütteln des Kölbchens langsam Jodlösung hinzulaufen, bis die Flüssigkeit *eben blau* gefärbt ist.

Hierzu müssen nach der Bestimmung des deutschen Arzneibuches 20,0—20,2 cc von 0,1 normaler Jodlösung verbraucht werden.

Zahlenbeispiel.

In zwei Versuchen verbrauchten je 10 cc eines Liquor Kalii arsenicosi

a) 19,4 cc
b) 19,3 „ im Mittel 19,35 cc

der oben dargestellten 0,1035 n. Jodlösung.

Diese entsprechen also $19{,}35 \cdot 0{,}1035 = 2{,}003$ cc $^1/_1$ und *20,03 cc 0,1 n. Jodlösung.*

Gehaltsberechnung.

Die Oxydation des Arsenigsäureanhydrids zu Arsensäureanhydrid durch Jod verläuft nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 4\,J + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HJ.$$

Es entspricht also 1 Grammatom Jod, das sich in einem Liter $^1/_1$ n. Jodlösung vorfindet, einem Viertelgrammatom $As_2O_3 = \frac{As_2O_3}{4}$ $= \frac{197{,}92}{4} = 49{,}5$ g As_2O_3. Wir haben also den Ansatz:

1 Liter $^1/_1$ n.	Jodlösung:	49,5 g	As_2O_3
1 Liter 0,1 n.	„	4,95 „	As_2O_3
1 cc 0,1 n.	„	4,95 mg	As_2O_3

Die verbrauchten

20,03 cc 0,1 n. Jodlösung entsprechen also $20{,}03 \cdot 4{,}95$ mg $As_2O_3 =$ 0,09915 g As_2O_3 in 10 cc.

Es enthalten daher *100 cc* des untersuchten Liquor Kalii arsenicosi 0,9915 g As_2O_3, entsprechend der gesetzlichen Vorschrift.

Bemerkungen. Die Oxydation des As_2O_3 durch freies Jod verläuft nur dann glatt nach der obigen der Berechnung zugrunde liegenden Gleichung, wenn der bei dem Vorgange entstehende freie Jodwasserstoff sofort durch das zuzusetzende Natriumbikarbonat zu Natriumjodid, NaJ, „gebunden" wird. *Freier* Jodwasserstoff ist ein *Reduktionsmittel*; er würde das gebildete Arsenpentoxyd in gewissem Maße zu Arsentrioxyd reduzieren. Das heißt, es würde sich nebenher die *rückläufige Reaktion* vollziehen und sich also ein *Gleichgewicht* der Form

$$As_2O_3 + 4\,J + 2\,H_2O \rightleftharpoons As_2O_5 + 4\,HJ$$

ausbilden. Es würde zu wenig Jod verbraucht und dadurch die Bestimmung ungenau werden.

Das *Bikarbonat* wird verwendet und nicht das gewöhnliche *Karbonat*, CO_3Na_2, weil aus letzterem durch Hydrolyse sich NaOH bildet

(vgl. 120) und das abgespaltene Natriumhydroxyd dann seinerseits auch Jod zu Natriumjodat bindet. Auch dies würde natürlich die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigen.

4. Fällungsmethoden.

Die volumetrischen Fällungsmethoden haben am meisten Ähnlichkeit mit den Verfahren der Gewichtsanalyse. Sie beruhen auf *Ausfällung des zu bestimmenden Körpers* in unlöslichem Zustande durch *Fällungsflüssigkeiten* bestimmten Gehaltes unter Anwendung eines passenden Indikators.

Die einschlägigen Verfahrungsweisen sind sehr zahlreich. Als Beispiel möge hier nur eine Bestimmungsart der gebundenen Halogene mittels Silberlösung folgen.

Herstellung einer 0,1 *normalen Silberlösung.*

Das Silber ist ein einwertiges Metall; ein Grammatom Silber ersetzt also bei der Bildung von Silbersalzen ein Grammatom Wasserstoff in den Säuren. Eine $^1/_{10}$ normale Silberlösung muß demnach $^1/_{10}$ Grammatom Silber oder ein $^1/_{10}$ Mol eines Silbersalzes im Liter enthalten.

Man löse von reinem trockenem Silbernitrat, NO_3Ag (M. G. 169,9), genau 16,990 g zu einem Liter Flüssigkeit auf.

Bestimmung der Halogene in gebundenem Zustand, Cl′, Br′, J′.

Man versetze die Lösung eines Chlorids, Bromids, Jodids mit *einigen Tropfen* einer Lösung von neutralem gelbem Kaliumchromat. Dann läßt man so lange von einer $^1/_{10}$ normalen Silberlösung aus einer Meßröhre unter Umrühren hinzulaufen, bis der ursprünglich weiße (bzw. bei Brom und Jod gelblichweiße) Niederschlag plötzlich einen Farbenumschlag in einen schwach rötlichen Ton zeigt. Jetzt ist genau alles Halogenjon als Halogensilber gefällt.

Das Kaliumchromat dient in diesem Falle als Indikator. Die zufließende Silbernitratlösung schlägt aus einer Lösung von Halogenverbindung und Kaliumchromat *zuerst* das *Halogenjon* als Halogensilber nieder; erst wenn alles Halogenjon gefällt ist, bildet sich bleibend das sehr stark *rotbraun* gefärbte, das Ende der Reaktion anzeigende *Silberchromat.*

Das Verfahren paßt, wegen der Löslichkeit des Silberchromats in Säuren, nur für *neutrale* Lösungen von Halogenverbindungen. Sind die Lösungen nur *wenig* sauer, so kann man allenfalls die Säure durch Einrühren von reinem gefällten Calciumkarbonat im Überschuß absättigen.

Bei *sehr stark sauren* Flüssigkeiten wendet man jedoch besser ein etwas komplizierteres, von Volhard angegebenes Verfahren an. Bei

diesem wird das Halogenjon durch überschüssige Silberlösung, deren Menge man genau mißt, niedergeschlagen und der Überschuß des Silbers durch titrierte Rhodanammoniumlösung zurückgemessen.

Zahlenbeispiel.

Es wurden 2,010 g kristallisiertes Kaliumchlorid zu 250 cc aufgelöst. 25 cc dieser Lösung = 0,2010 g KCl verbrauchten, mit Kaliumchromat versetzt,

a) 26,8, b) 26,7, c) 26,9 cc, im Mittel 26,8 cc $^1/_{10}$ n. Silberlösung.

Da ein Liter $^1/_{10}$ n. Silberlösung $^1/_{10}$ Grammatom = 3,546 g Chlorjon entspricht, 1 cc Silberlösung also 0,003546 g Chlor, so sind in 0,2010 g Kaliumchlorid gefunden worden: 26,8 · 0,003546 = 0,09503 g = 47,3% Chlor.

Absolut reines Chlorkalium würde, der Formel KCl entsprechend, 47,52% Chlor enthalten.