

Auf die Bedeutung des spezifischen Gewichtes für die Beurteilung von Soda, die für die Glasschmelze geeignet sein soll, hat kürzlich O. Lecher¹⁾ hingewiesen.

Bei der Neulieferung von Soda zeigte sich diese in zwei Fällen trotz völlig gleicher chemischer Zusammensetzung für die Verwendung zur Glasschmelzung völlig ungeeignet. Eine Aufklärung gelang durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes, das sich beim Einschütteln zu 1,106 und 0,861 ergab. Die neuere, viel leichtere und voluminösere Soda verstaubte bei der Gemengeaufbereitung und Einsetzung desselben in die Glasschmelzhäfen durch den Essenzug. Für eine gute Glassoda ist, abgesehen von einer chemisch einwandfreien Beschaffenheit, daher ein durch Einschütteln bestimmtes spezifisches Gewicht von 1,15 als normal zu fordern; als untere Grenze ist ein spezifisches Gewicht von 1,05 zuzulassen.

H. Brückner.

Technische Analyse. Die Möglichkeiten einer Darstellung der Untersuchungsergebnisse von Stoffgemischen hat vor einiger Zeit G. Bruhns²⁾ erörtert. Zunächst weist der Verfasser darauf hin, dass er der erste gewesen ist, der vorschlug, bei Gemischen zahlreicher Stoffe statt Gewichtsmengen Wertmengen anzugeben.

Im einzelnen wird sodann gezeigt, dass diese Berechnungsart sich z. B. auch für die Darstellung des Untersuchungsergebnisses von sogen. Kaliendlauge als zweckdienlich erwiesen hat. Diese enthält im wesentlichen Magnesiumchlorid, daneben aber auch Kalium-, Natrium-, Calcium-, Brom- und Schwefelsäure-Ionen und findet bei der Herstellung von Taschenlampenbatterien Verwendung.

Bei der Untersuchung dieser Kaliendlauge wird die Summe von Chlor und Brom nach Mohr mit 0,1 n-Silbernitratlösung bestimmt; die Schwefelsäure ermittelt man nach dem Verfahren des Verfassers³⁾ mit Bariumchromat, indem man die zuerst angesäuerte und mit Ammoniumchlorid versetzte Mischung nur ganz schwach mit Ammoniak alkalisiert, filtriert und im klaren Durchlauf die Chromsäure mit Kaliumjodid und 0,1 n-Thiosulfatlösung bestimmt.

Die Magnesia wird mit überschüssiger n-Natronlauge gefällt und der Überschuss an der letzteren mit n-Säure zurücktitriert. Diese Bestimmungen führen demnach ohne weiteres zu Ausdrücken in „Prozentnormal“.

Für Kalium und Natrium kommt die gewichtsanalytische Bestimmung als Perchlorat, bzw. als Uranyldoppelsalz in Betracht, sodass die Ergebnisse dieser Bestimmungen auf Normallösung umgerechnet werden müssen.

Zumeist ist die Kaliendlauge nicht völlig neutral, der kleine Überschuss an Magnesia kann durch Titration mit 0,1 n-Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt werden.

¹⁾ Chem. Ztg. 56, 325 (1932). — ²⁾ Chem. Ztg. 55, 798 (1931). — ³⁾ Diese Ztschrift. 45, 573 (1906).

Im einzelnen wird für die Darstellung des Untersuchungsbefundes folgendes Schema vorgeschlagen:

Dichte der Lauge	1,2846		
Alkalität der Lauge	50 ccm	2,0 ccm	0,1 n-HCl
MgO in 1 g Lauge		58,67 „	0,1 n
K ₂ O in 1 g Lauge	$\frac{55 \text{ mg KClO}_4}{2 \cdot 1,2846 \cdot 13,86}$	1,54 „	0,1 n
Na ₂ O in 1 g Lauge	$\frac{7,2 \text{ mg}}{3,1}$	2,32 „	0,1 n
		für Basen 62,53 ccm 0,1 n	
Cl + Br in 1 g Lauge	$\frac{37,28}{0,6402}$	58,30 „	0,1 n
Br in 1 g Lauge	$\frac{1,82}{8}$	0,23 „	0,1 n
dennach Cl in 1 g Lauge		58,07 ccm	0,1 n
SO ₃ in 1 g Lauge	$\frac{5,39 \text{ ccm } 0,1 \text{ n}}{1,2804}$	4,26 „	0,1 n
		für Säuren 62,50 ccm 0,1 n	
für Mg(OH) ₂ in 1 g Lauge verbleiben		0,03 „	0,1 n
		zusammen 62,53 ccm 0,1 n	

Bei einer Umrechnung auf Salze ergibt sich:

NaCl	2,32 ccm	0,1 n-Lösung	= 5,846 mg	= 1,35%	NaCl
KCl	1,54 „	„ „	= 7,456 „	= 1,15 „	KCl
MgCl ₂	64,21 „	„ „	= 4,762 „	= 25,80 „	MgCl ₂
MgBr ₂	0,23 „	„ „	= 9,205 „	= 0,21 „	MgBr ₂
MgSO ₄	4,20 „	„ „	= 6,020 „	= 2,53 „	MgSO ₄
MgO	0,03 „	„ „	= 2,02 „	= 0,01 „	MgO.

Ob man als Grundlage ccm Normallösung oder Milligramm-Äquivalente oder Härtegrade oder sonstige Einheiten wählt, ist eine nebensächliche Frage, das Wesentliche ist, dass die Wertmengen an Stelle der Gewichtsmengen berechnet werden.

Zur Bestimmung des Gehaltes von Chromkalialaun an freier Säure wird nach einer Veröffentlichung von A. Wassiljew, T. Leschtschewa und E. Stutzer¹⁾ die Wasserstoff-Ionen-Konzentration einer 0,1 n-Lösung gemessen. Aus diesem Wert wird mit Hilfe von p_H-Tabellen, die durch Zusatz von bestimmten Mengen 0,1 n-Schwefelsäure zu neutralen Alaunlösungen hergestellt sind, direkt die Acidität der Lösung ermittelt. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration einer reinen 0,1 n-Alaunlösung entsprach einem p_H-Wert von 3,16.

Die colorimetrische Bestimmung von kleinen Verunreinigungen an Eisenoxyd (0,0005–0,01%) in Bleimennige mittels Kaliumrhodanids weist nach Untersuchungen von J. F. Sacher²⁾

¹⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 4, 395 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 2760 (1931). — ²⁾ Farben-Chemiker 2, 120 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 3402 (1931).

einige Fehlermöglichkeiten auf, z. B. kann die hydrolytische Spaltung von Ferrirhodanid durch viel Wasser einen Fehler bis zu 0,002% Eisen bewirken. Zur Verminderung dieser hydrolytischen Spaltung müsste die Säurekonzentration der Lösung erhöht werden, dieser vermehrte Säurezusatz bewirkt aber ein Verblässen der Farbintensität. Da wässrige Eisenrhodanidlösung fernerhin durch Licht mehr oder weniger entfärbt wird, darf die colorimetrische Bestimmung nur im gedämpften Tageslicht vorgenommen werden, ebenso ist ein längeres Stehenlassen der Lösungen zu vermeiden.

Bei der maßanalytischen Bestimmung von Fluß- und Schwefelsäure in Ätzbädern wird nach F. H. Zschacke¹⁾ die Gesamtsäure durch Titration mit Alkali in Gegenwart von Phenolphthalein festgestellt. In einer zweiten Probe wird mit Eisenchloridlösung zwecks Bestimmung der Flußsäure nach Zusatz von Natriumchlorid, Rhodanammonium und 20 *ccm* Äther-Alkoholgemisch auf Rotfärbung des letzteren titriert. Der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure ergibt sich als Differenz dieser beiden Titrations.

Zur Bestimmung von SO_4 -Ionen in Verchromungsbädern hat O. Macchia²⁾ folgende Methode vorgeschlagen:

Zu 20 *ccm* der zu untersuchenden Lösung gibt man in einem Becherglas von 400 *ccm* Inhalt 20 *ccm* Eisessig und 3,2–3,5 *g* Weinsäurekrystalle, erwärmt langsam, um die Reduktion des Chromates einzuleiten, und fügt nach Beendigung derselben Hydroxylamin- oder Hydrazinchlorhydrat zu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Die Lösung verdünnt man nunmehr mit 150 *ccm* Wasser, kocht auf, fällt in der siedenden Lösung die Sulfat-Ionen als Bariumsulfat und erhitzt etwa 15 Minuten weiter. Nach zweistündigem Stehenlassen auf dem Wasserbad wird der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Über technisch-chemische Anwendungen der „Tautropfenmethode“ hat N. Fuchs³⁾ berichtet. Der Verfasser bespricht vornehmlich die Oberflächenkondensation von Wasserdampf als ein empfindliches physikalisch-chemisches Untersuchungsmittel, indem es sehr häufig ist, dass aus der Menge der Tautropfen, ihrer Form, Grösse, Verdampfungsgeschwindigkeit und noch weiteren Merkmalen Schlüsse auf die Beschaffenheit des Materials gezogen werden können, auf dessen Oberfläche der Tau niedergeschlagen worden ist.

So sieht man beim Behauchen einer Paraffinoberfläche und deren mikroskopischer Beobachtung, dass je nach der Paraffinsorte ein grösserer oder kleinerer Teil der Tautropfen schnell verschwindet, dies sind die „normalen“ Tropfen, weitere ziehen sich zusammen, darauf hört jedoch deren Verdampfung infolge von Oberflächenerscheinungen unter Bildung von „stabilen“ Tropfen bald auf. Diese Erscheinung hängt eng mit dem Ölgehalt des Paraffins zusammen, indem mit steigendem Ölzusatz bei minderwertigen Paraffinsorten fast sämtliche Tautropfen stabil werden.

¹⁾ Keram. Rdsch. **38**, 700 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1321 (1931). — ²⁾ Industria chimica **5**, 1346 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 818 (1931). — ³⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 962 (1931).

Erdölparaffine geben bei gleichem Ölgehalt einen viel geringeren Effekt als Schiefer- und Braunkohlenteerparaffine.

Die Ursache der Taubildung wird folgendermaßen erklärt. Das zwischen den Paraffinkristallen eingeschlossene Öl breitet sich, wenn es genügend capillaraktive Stoffe enthält, auf dem Wassertropfen vollständig aus. Diese Ölschicht enthält jedoch gleichzeitig Paraffin und bei der Verdampfung des Öls bildet sich eine äusserst dünne krystalline Paraffinschale, die für Wasserdampf nahezu undurchlässig ist. Beim Durchbrechen dieser Paraffinschale mittels eines dünnen Drahtes erhält man darauf eine sofortige Verdampfung des Wassertropfens.

Mittels eines Zerstäubers aufgetragene Wassertropfen zeigen sich im Gegensatz dazu viel weniger stabil als Tautropfen. Ferner ist der Effekt einer stabilen Taubildung um so grösser, je niedriger der Schmelzpunkt des Paraffins (d. h. je grösser seine Löslichkeit in Öl) und je zäher das Öl ist.

Dieses Verfahren stellt demnach eine sehr empfindliche Methode dar, um Paraffine auf ihren Ölgehalt zu prüfen.

Durch Vergleich der erhaltenen Beschläge mit solchen, die aus Paraffinen mit bekanntem Ölgehalt hergestellt sind, lässt sich diese Methode fernerhin angenähert auch für quantitative Bestimmungen verwenden. Die Genauigkeit der dabei erhaltenen Ergebnisse ist aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich.

Paraffinsorte	Erstarrungs- punkt ° C	% Ölgehalt	
		Refraktions- methode	Taumethode
Refined Wax	54	0,09	0,2—0,3
Yellow crude Scale Wax . . .	51	1,65	1,3—2,0
Braunkohlenteerparaffin . . .	49	—	0,5—0,8
Grosnij-Paraffin, weiss . . .	54	0,78	0,8—1,2
Grosnij-Paraffin, gelb . . .	53	4,0	2,7—4,0
Indisches Paraffin	60	—	< 0,2

In einzelnen Fällen kann ferner die Taumethode Hinweise auf den physikalischen Zustand des im Paraffin enthaltenen Öls geben, ferner lässt sich auf diesem Wege sehr genau die Temperatur ermitteln, bei der der pyrogenetische Paraffinzerfall unter Ölbildung beginnt.

Zahlreiche Mikrophotographien ergänzen die Abhandlung vorteilhaft.

Für die Bestimmung der Neutralöle in Phenolatlösungen hat K. Luts¹⁾ folgendes Verfahren entwickelt.

Ein aus zwei Gefässen bestehender Kolben, dessen unterer Teil 100 *ccm*, dessen nach einem graduierten Zwischenhals anschliessender oberer Teil etwa 200 *ccm* fasst, wird mit 25 *ccm* 15%iger Natronlauge, 75 *ccm* des zu

¹⁾ Tehnika Ajakiri 9, 170 (1930); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 1210 (1931).

untersuchenden Phenolats und etwa 100 *ccm* Xylol gefüllt. Darauf wird der verschlossene Kolben in einem Thermostaten etwa 15 Minuten lang auf 50° erwärmt und die Phenolatlösung durch entsprechendes Wenden etwa 20mal gezwungen, aus dem kleineren unteren in das grössere obere Gefäss und umgekehrt wieder zurück zu laufen. Nunmehr wird zwecks Trennung der Schichten nochmals eine Stunde lang auf 50° erwärmt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach etwa 30 Minuten an dem graduieren Zwischenhals die Volumenabnahme der Phenolatlösung abgelesen. Die abgelesene Zahl, dividiert durch 0,75, ergibt die in der Phenolatlösung gelöste Neutralölmenge in Volumprozenten.

Das aus einem estnischen Brennschieferöl gewonnen Phenol besass ein Molekulargewicht von 304 und eine empirische Formel von $C_{21}H_{28}O_{1,7}$. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf dieses Phenol in alkalischer Lösung fand Polymerisation zu einer dicken klebrigen Masse statt.

Zwecks Klassifizierung von Säurecaseinen haben W. R. Mummery und F. Bishop¹⁾ folgende Löslichkeitsbestimmungsmethode ausgearbeitet.

2 g trockenes pulverisiertes Säurecasein werden in 12 *ccm* einer 2%igen Boraxlösung (20,833 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ im *l*) etwa eine Stunde lang im Wasserbad unter zeitweiligem Schütteln digeriert, wonach das Casein vollständig in Lösung gegangen sein soll. Darauf füllt man mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* auf, entnimmt 1 *ccm* dieser Lösung und verdünnt wiederum mit 10 *ccm* Wasser. Darauf gibt man 5 *ccm* einer Bromthymolblaulösung zu und bestimmt die Wasserstoff-Ionen-Konzentration durch die Färbung des Indikators. Blaufärbung ($p_H > 6,8$) bedeutet sehr gute, Grünfärbung ($p_H = 6,4 - 6,8$) gute, Gelbfärbung ($p_H < 6,4$) schlechte Löslichkeit des Säurecaseins.

Unvollständig lösliche Proben enthalten entweder Albumin (bei $p_H > 6,4$) oder Casein ($p_H < 6$). Bei einer Untersuchung von 230 Milchsäurecaseinproben wurden folgende Qualitäten festgestellt:

p_H 7,0	1 Probe	p_H 6,7	96 Proben
„ 6,9	3 Proben	„ 6,6	87 „
„ 6,8	31 „	„ 6,5	12 „

H. C. Lockwood und S. Hayes²⁾ haben eingehend über eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Bestimmung des Gelatiniervermögens von Agar und Gelatine berichtet und im einzelnen folgende Methoden vorgeschlagen:

Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens. 5 g der trockenen Gelatine werden in 100 *ccm* Wasser eingelegt; je nach 24 und 48 Stunden wird die zur Quellung aufgenommene Wassermenge vermittle einer Torsionswaage bestimmt. Gute Gelatine soll nach 48 Stunden, wenn also die Quellung praktisch beendet ist, zumindest 100% Wasser aufnehmen. Bei Vergleichsversuchen sind Schichtdicke und Versuchstemperatur

¹⁾ Analyst 55, 367 (1930). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 50, 145 T (1931).

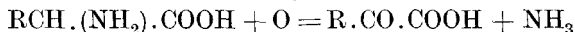
genau gleich zu halten, da der Quellungsgrad in starkem Maß von diesen beiden Faktoren abhängt.

Bestimmung des Erweichungspunktes. Zur Bestimmung des Erweichungspunktes wird ein Gallertkörper mit 5% Gelatinegehalt, der in einem zylindrischen Gefäß von 20 mm Durchmesser hergestellt ist, an einer Metallklammer befestigt, in langsame Schwingungen versetzt und in einem Luftbad, das von einem Wassermantel umgeben ist, mit einer Temperatursteigerung von 0,5° C/Min. erwärmt. Als Erweichungspunkt gilt die Temperatur des Fallens des ersten Tropfens.

Nach dieser Methode wurden für den Erweichungspunkt geringwertiger Gelatinesorten 24°, für denjenigen hochwertiger Qualitäten bis zu 34° festgestellt; die maximale Abweichung verschiedener Einzelbestimmungen betrug dabei $\pm 0,5^\circ$.

Starrheitsprüfung. Eine 5%ige Agarlösung wird in drei je 200 ccm fassende Bechergläser mit planparallelem Boden heiss eingefüllt; nach dem Erkalten wird jeweils die Höhe des erstarrten Gels in einem Apparat mittels einer Mikrometerschraube auf 0,01 mm genau gemessen. Darauf hebt man das Gel aus dem Glas heraus und misst die Höhe des infolge des Fehlens des seitlichen Halts etwas eingesunkenen Probekörpers wieder. Die prozentuale Abnahme der Höhe desselben steht im umgekehrten Verhältnis zu dessen Starrheit. Die Genauigkeit der so erhaltenen Ergebnisse bei Konstanthaltung von Konzentration und Temperatur betrug 0,3%. Für Agar wurde ein Schwinden der Höhe zu 10—12% festgestellt.

Zur Bestimmung der Seidenqualität im Seidengewebe hat D. Ongaro¹⁾ eine Methode beschrieben, die darauf beruht, dass Aminostickstoff nur in der reinen Seidefaser, nicht dagegen in den Zusätzen enthalten ist. Auf Grund der Reaktion



wurde mit Permanganat in alkalischer Lösung für den Aminostickstoffkoeffizienten von entfetteten Seidenkokonhüllen ein Durchschnittswert von 7,07, für Fibroin ein solcher von 6,292 (= 15,89%) ermittelt. Auf je 0,15 g Substanz wird zweckmäßig 1 g Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel zugegeben, höhere Permanganatmengen ergeben starke Schwankungen und Verluste.

Bei Kontrollversuchen mit verschiedenen Geweben sowohl bei der Bestimmung des Aminostickstoffs als auch des Gesamtstickstoffs wurden übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Wolle enthaltende Gewebe können nach dieser Methode nicht untersucht werden.

Zur Bestimmung der Aktivität von Peroxydase hat J. D. Guthrie²⁾ die Verwendung von α -Naphthol-p-phenylendiamin in alkalischer Lösung vorgeschlagen.

Als Reagens dient eine Citratpufferlösung, bestehend aus 21 g kryst. Citronensäure und 170 ccm n-Natriumhydroxydlösung im Liter, von der 200 ccm mit 1 g p-Phenylendiaminchlorhydrat und 20 ccm einer 4%igen

¹⁾ Giorn. di Chim. ind. ed appl. **13**, 159 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 515 (1931). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 242 (1931).

alkoholischen α -Naphthollösung versetzt werden. Das Gemisch wird filtriert und ist daraufhin gebrauchsfertig.

25 *ccm* des frisch hergestellten Reagenses werden in einem 80 *ccm* fassenden Zentrifugierröhrchen bei 25° C mit 0,5–2,0 *ccm* des Peroxydase-enzym's versetzt und mit 5 *ccm* 0,05 n-Wasserstoffsperoxydlösung versetzt. Nach 10 Minuten langem Stehen fügt man zur Beendigung der Reaktion 5 *ccm* einer 0,1%igen wässrigen Lösung von Kaliumcyanid zu, versetzt mit 25 *ccm* Toluol, verschliesst gut mit einem Korken, schüttelt kräftig und zentrifugiert. Die klare Toluollösung, die das gebildete Indophenol enthält, wird colorimetrisch mit Standardlösungen verglichen.

Zur Herstellung der letzteren werden 100 *ccm* 2 n-Natriumsperoxydlösung und 2 *ccm* einer 10%igen Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, mit 800 *ccm* des Reagenses vermischt, über Nacht stehen gelassen. Man filtriert vom ausgeschiedenen Indophenol ab und reinigt letzteres durch Umkrystallisation aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Toluol (1:1). Für die Standardlösungen werden 50 *mg* Indophenol in einem Alkohol-Toluol-Gemisch gelöst und mit weiterem Toluol im Verhältnis 1:1 verdünnt. Diese Lösung ist bei längerem Stehen beständig.

Eine weitere, ebenfalls gut geeignete Farbvergleichslösung stellt eine 0,2%ige Lösung von Jod in Chloroform dar.

Die Genauigkeit dieser colorimetrischen Methode wurde zu $\pm 0,03 \text{ mg}$ Indophenol festgestellt.

H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. Friedrich v. Bruchhausen und Karl W. Rosenmund, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Erster anorganischer Teil. Siebente neubearbeitete Auflage. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1933. Preis geb. RM. 108.—. Das Schmidtsche Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, dessen 1. Band der Verfasser in der 6. Auflage noch selbst bearbeitet hatte, beginnt nun in neuer Auflage, herausgegeben von F. v. Bruchhausen und K. W. Rosenmund, zu erscheinen. Es ist den Verfassern gelungen, den Umfang dieses 1. Bandes nur um rund 60 Seiten zu vermehren und überhaupt den Charakter des Buches unverändert zu lassen. Nach wie vor wird es seiner Aufgabe gerecht werden, dem Pharmazeuten praktisch brauchbare Antworten auf all die chemischen Einzelfragen zu geben, die die Tagesarbeit an ihn stellt und zugleich den Studierenden eingehend zu unterrichten. Mit dieser Feststellung soll nicht gesagt sein, dass nicht im einzelnen vieles geändert und verbessert wurde. Während man aber bei einem Lehrbuch der anorganischen Chemie dieses Umfangs heute sicherlich theoretische und physikochemische Gesichtspunkte weit mehr in den Vordergrund stellen und wohl auch versuchen würde, den ganzen