

Menge Hautpulvers, um das Tannin zu fällen und lässt 10 Stunden lang stehen. Wenn die Lösung nach dieser Zeit keine Tanninreaction mehr zeigt, wird sie filtrirt und in 50 cc davon = 0,500 g Substanz die aschenfreie Trockensubstanz bestimmt; multiplicirt man diese mit 2 und zieht sie von dem gefundenen Gewicht des aschenfreien Rohleims ab, so erhält man die Menge des reinen Leims.

Beispiel: 100 g Leimleder gelöst und die Lösung auf 2 Liter gebracht, davon ergaben

1. 20 cc = 1,000 g Substanz 0,760 g Trockensubstanz

$$\begin{array}{r} 0,133 \text{ g Asche} \\ \hline 0,627 \text{ g aschenfreie Trockensubstanz.} \end{array}$$
 2. 20 cc mit Tannin gefällt auf 100 cc gebracht; nach dem Füllen des überschüssigen Tannins ergaben von der filtrirten Lösung 50 cc = 0,500 g Substanz 0,054 g Trockensubstanz

$$\begin{array}{r} 0,033 \text{ g Asche} \\ \hline 0,021 \text{ g} = \text{aschenfreien Nichtleim.} \end{array}$$
- 1 g Substanz ergab somit
- $$\begin{array}{r} 0,627 \text{ g aschenfreien Rohleim} \\ 0,042 \text{ g} \quad \ll \quad \text{Nichtleim} \\ \hline 0,585 \text{ g reinen Leim.} \end{array}$$

Das Leimleder enthielt daher

$$\begin{array}{r} 58,5 \% \text{ reinen Leim} \\ 4,2 \ll \text{ Nichtleim} \\ \hline 13,3 \ll \text{ Asche} \\ 76,0 \% \text{ Rohleim.} \end{array}$$

In gleicher Weise lässt sich auch im Tafelleim die Menge des reinen Leims bestimmen.

Heilbronn, chem. Laboratorium des Verfassers.

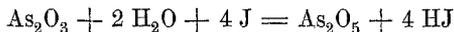
Neue volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung der Fowler'schen Lösung und des Brechweinsteins.

Von

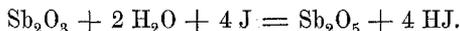
Dr. Stefan Györy.

Der Arsen-Gehalt der Fowler'schen Lösung und der Antimon-Gehalt des Brechweinsteins wird nach der ungarischen Pharmacopöe mittelst Zehntelnormal-Jodlösung bestimmt. In den meisten Pharmacopöen ist für die Fowler'sche Lösung dasselbe Verfahren vor-

geschrieben, in mehreren fehlt dagegen eine quantitative Probe für den Brechweinstein. Das Verfahren gründet sich darauf, dass das Arsenitrioxyd respective Antimontrioxyd durch Oxydation in Arsenpentoxyd respective Antimonpentoxyd übergeführt wird. Diese Umwandlung vollzieht sich nach Mohr's Angabe¹⁾ am glattesten, wenn eine volumetrische Jodlösung in alkalischer Flüssigkeit angewendet wird, nach folgenden Reactionen:



und



Die Oxydation gelingt — wie Mohr bemerkt — nur in einer alkalischen Lösung; deshalb hält er die Methoden von Streng und Kessler schon für principiell fehlerhaft; indem er sagt: »Wenn der zu oxydirende Körper in eine Säure übergeht, so muss die Einwirkung in alkalischer Flüssigkeit geschehen« und weiter: »Wenn der zu oxydirende Körper in ein Oxyd übergeht, so muss die Einwirkung in saurer Flüssigkeit geschehen«. Auf diese principiellen Einwendungen von Mohr werde ich noch zurückkommen.

Bei den Vorlesungen über pharmaceutische Chemie von Prof. Dr. B. v. Lengyel hatte ich als Assistent sehr oft Gelegenheit die Erfahrung zu machen, dass die Reaction zwischen der mit doppeltkohlen-saurem Natron alkalisch gemachten und mit Stärkelösung gemengten Fowler'schen Lösung und der Zehntelnormal-Jodlösung ziemlich rasch und glatt verläuft, so dass man das Ende der Reaction — besonders mit gut bereiteter, frischer Stärkelösung — scharf genug beobachten kann; aber in der mit kohlen-saurem Ammon alkalisch gemachten Brechweinsteinlösung ist das Ende der Reaction nicht sicher zu erkennen, denn zuletzt entsteht durch einen jeden Tropfen der Jodlösung die blaue Farbe, welche nur langsam verschwindet, bis die Reaction beendet ist und die Farbe constant bleibt. Dies Verhalten ist für die Methode selbstverständlich nicht vortheilhaft.

Dieser Umstand bewog mich, die Sache eingehender zu untersuchen und die absolute Richtigkeit von Mohr's Behauptung zu prüfen. Es kam mir zweifelhaft vor, ob Mohr berechtigt war, seine obige Behauptung auch auf diese zwei Fälle ohne weiteres anzuwenden.

1) Lehrbuch d. chem. analyt. Titrimethode, 5. Auflage, S. 240—242.

Wenn wir bedenken, dass das Arsen und besonders das Antimon nicht ausgeprägt negativen Charakters, sondern in vieler Beziehung den Metallen ähnlich sind; ferner dass sie eben an der Grenze ihren Platz finden, wo der Charakter der positiven und der negativen Elemente sozusagen in einander übergeht, und in dieser Beziehung keiner über den andern zu stellen ist, da die Oxyde dieser Elemente starken Basen gegenüber sich als Säuren, starken Säuren gegenüber hingegen sich als Basen verhalten, so hängt es eigentlich von der Willkür ab, wie man den von Mohr ausgesprochenen Satz auf diese Fälle anwendet.

Die Richtigkeit meiner Auffassung schien auch der Umstand zu unterstützen, dass bei der volumetrischen Gehaltsbestimmung des Brechweinsteins in alkalischer Lösung die Endreaction nicht scharf ist. Von dieser Auffassung ausgehend liess sich erwarten, dass die volumetrische Bestimmung des Arsens und des Antimons auch in Gegenwart einer starken Säure gelingen und besonders in dem Brechweinstein sogar noch glatter vor sich gehen werde. Es war die Frage, was für ein Oxydationsmittel angewendet werden sollte, um in saurer Lösung gute Resultate zu erzielen. Nach einigen vorläufigen Versuchen zeigte sich das Brom als zweckentsprechend, indem es — ebenso wie Chlor und Jod — ein wirksames Oxydationsmittel ist, besonders »in statu nascendi«. Meine Versuche bestätigten die Richtigkeit meiner Vermuthung; ich habe mit der Zehntelnormal-Kaliumbromat-Lösung sehr scharfe Resultate erhalten, die nichts zu wünschen übrig lassen. Die einprocentige Fowler'sche Lösung bereitete Herr stud. phil. Stef. Botta nach der Vorschrift der ungarischen Pharmacopöe; der Brechweinstein — welcher ein altes verwittertes Präparat war — wurde durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigt. 3,32 g Brechweinstein wurden zu 100 cc gelöst und von dieser Lösung zu jeder Bestimmung 10 cc angewendet.

Meine Methode besteht darin, dass ich in der zur Bestimmung dienenden Lösung eine genügende Menge von Bromkalium auflöse, dann mit verdünnter 10procentiger Salzsäure ansäuere, einen Tropfen Methylorange-Lösung (0,1 g Methylorange in 100 cc Wasser, also 1:1000) zusetze und mit Zehntelnormal-Kaliumbromat-Lösung (KBrO_3) unter stetigem Umrühren titrire, bis die Rosa-Farbe verschwindet und die Lösung vollständig farblos wird. Das Ende der Reaction ist sehr scharf, weil die Farbe der Lösung am Ende durch einen einzigen

Tropfen Kaliumbromatlösung verschwindet und die Flüssigkeit ganz farblos wird. Wenn man nicht vorsichtig arbeitet und nur einen einzigen Tropfen überschüssiger Kaliumbromat-Lösung zusetzt, so verschwindet die Rosa-Farbe zwar gleich, aber die Lösung wird durch das frei gewordene Brom gelb; ein Zeichen, dass man die Grenze schon überschritten hat.

Um die Richtigkeit und Genauigkeit der Methode beurtheilen zu können, habe ich die Versuchsbedingungen vielfach geändert; namentlich die Menge der Säure, des Bromkaliums und auch die Concentration der Lösung. Die Ergebnisse sind, wie aus den nachfolgenden Tabellen hervorgeht, von der angewandten Säure- und Bromkalium-Menge ganz unabhängig.

I. Solutio arsenicalis Fowleri.

(Mit einem Gehalt von 1% As_2O_3 .)

	Solutio arsenicalis angewen- det <i>g</i>	Zur Ver- dünnung benutztes Wasser <i>cc</i>	An- gewandte 10 proc. Salzsäure <i>cc</i>	Menge des K Br <i>g</i>	Zur Oxydation nöthige zehntelnormal KBrO ₃ - Lösung	
					berechnet <i>cc</i>	gefunden <i>cc</i>
1	4,95	10	5	1,0	10	10,06
2	9,90	20	10	1,0	20	20,10
3	4,95	10	5	0,5	10	10,04
4	4,95	10	10	0,5	10	10,04
5	4,95	—	20	0,5	10	10,03
6	8,012	10	10	1,0	16,19	16,25

Differenzen zeigen sich, wie aus der obigen Tabelle ersichtlich ist, nur in der zweiten Decimale. Man verwendet auf 4,95 *g* Solutio arsenicalis 10 *cc* Wasser, 5 *cc* verdünnte Salzsäure (10procentige), 0,5 *g* KBr und einen Tropfen Methylorange-Lösung.

Es versteht sich von selbst, dass man die Brechweinstein-Lösung mit so viel Salzsäure ansäuern muss, dass der anfangs entstehende weisse Niederschlag (Algaroth-Pulver) sich wieder auflöst und dass er beim Titriren, in Folge der Verdünnung der Lösung, sich nicht wieder ausscheidet. Auf 0,332 *g* Brechweinstein nimmt man 25 *cc* verdünnte (10procentige) Salzsäure (eine grössere Menge schadet zwar nicht, ist aber überflüssig), 1 *g* Bromkalium und einen Tropfen Methylorange-Lösung. Die Ergebnisse meiner Versuche über den Brechweinstein sind folgende:

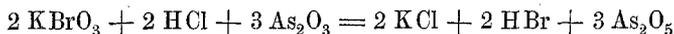
II. Brechweinstein-Lösung.

(3,32 g auf 100 cc Lösung.)

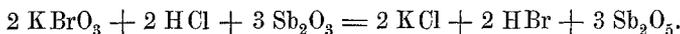
	Brechweinstein-Lösung angewendet <i>cc</i>	Angewandte Salzsäure <i>cc</i>	Menge des KBr <i>g</i>	Zur Oxydation nöthige zehntelnorm. KBrO ₃ -Lösung	
				berechnet <i>cc</i>	gefunden <i>cc</i>
1	10	25 (10procent.)	nicht gewogen	20	20,02
2	10	25 "	1,0	20	20,03
3	10	25 "	0,5	20	20,03
4	10	25 "	2,0	20	20,06
5	10	20 (25procent.)	1,0	20	20,12
6	10	50 (10procent.)	1,0	20	20,08

Differenzen zeigen sich auch in diesem Falle nur in der zweiten Decimale.

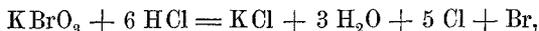
Als ich meine Methode noch sorgfältiger prüfte, fand ich sie zwar ganz gut anwendbar; es gelang mir jedoch die Methode in gewissem Maasse zu vereinfachen. Es war naheliegend, dass die Reaction auch ohne Anwendung von Bromkalium gelingen würde. Diese Vermuthung fand ich durch weitere Versuche bestätigt. Die Reaction vollzieht sich ohne Bromkalium ganz glatt und noch schärfer. Dieser Umstand rührt daher, dass die Bromsäure ihren Sauerstoff an oxydirbare Körper leicht abgibt, indem sie zu Bromwasserstoff reducirt wird, z. B.



und



Man kann die Reaction auch so auffassen, dass durch Einwirkung der Salzsäure auf bromsaures Kalium (respective die freigewordene Bromsäure) sich Chlor und Brom entwickeln:



welche in wässriger Lösung sehr energisch oxydiren.

Welche von diesen Auffassungen die richtigere ist, bleibt sich gleich; das Resultat ist dasselbe, Arsentrioxyd und Antimontrioxyd werden zu den entsprechenden Pentoxiden oxydirt.

Meine vereinfachte Methode habe ich auf das Sorgfältigste geprüft.

Aus den porzellanähnlichen Arsentrioxyd-Stücken (von J. Schorm's Fabrik in Wien) habe ich den inneren durchsichtigen hyalinen Kern

verwendet und damit eine genau 1procentige Fowler'sche Lösung bereitet. Zu den einzelnen Bestimmungen wurden aus dieser Lösung mit derselben Pipette je 10 *cc* gemessen und in einer tarirten Stöpselflasche gewogen. Das Gewicht der einzelnen Proben war immer gleich und der Unterschied betrug nie mehr als ein Milligramm.

Die zehntelnormale Kaliumbromat-Lösung bereitete ich mit frisch krystallisirtem und bei einer Temperatur von 110° C. getrocknetem Kaliumbromat, indem ich 2,7850 *g* KBrO_3 (den zehnten Theil des mit den Ostwald'schen Atomgewichten berechneten Aequivalentgewichtes) zu 1000 *cc* auflöste.

Der Brechweinstein wurde in dem II. chemischen Laboratorium der Universität dargestellt und durch mehrmalige Krystallisation gereinigt. Das Moleculargewicht berechnete ich mit den Ostwald'schen Atomgewichten auf 664,8.

Die Maasskolben, Pipetten und Büretten sind von Geissler's Nachf. Fz. Müller in Bonn. Die Bürette ist in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt, so dass man mittelst Fernrohrs noch 0,01 *cc* ablesen kann. Die Richtigkeit der Maassinstrumente wurde durch vorläufiges Calibriren controlirt.

Die Resultate meiner Versuche sind in den folgenden Tabellen III. und IV. zusammengestellt.

III. Solutio arsenicalis Fowleri.

(Mit 1 0/0 As_2O_3 .)

	Gewicht der Fowler'schen Lösung <i>g</i>	Menge der 10procentig. Salzsäure <i>cc</i>	Menge der zur Oxydation nöthigen KBrO_3 -Lösung		Bemerkung.
			berechnet <i>cc</i>	gefunden <i>cc</i>	
1	10,1745	20	20,56	20,58	—
2	10,1745	10	20,56	20,58	—
3	10,1745	10	20,56	20,58	—
4	10,1735	10	20,56	20,58	—
5	10,1755	10	20,56	20,58	—
6	10,1750	10	20,56	20,62	mit 1 <i>g</i> KBr .

Die Werthe von den Versuchen 1—5 stimmen vollständig überein und differiren von den berechneten Werthen nur um 0,02 *cc*. Versuch

Nr. 6 wurde nach der vorigen Methode mit 1 g KBr ausgeführt und da ist der Unterschied etwas grösser: 0,06 cc.

IV. Kaliumstibiotartrat.

	Gewicht des Brech- weinsteins <i>g</i>	Menge des zum Lösen dienenden Wassers <i>cc</i>	Menge der 10pro- centigen Salzsäure <i>cc</i>	Menge der zur Oxydation nöthigen KBrO ₃ -Lösung		Bemerkung.
				berechnet <i>cc</i>	gefunden <i>cc</i>	
1	0,3324	10	25	20,00	20,00	—
2	0,3324	10	25	20,00	20,01	—
3	0,3324	10	25	20,00	20,00	—
4	0,3324	10	25	20,00	20,06	mit 1 g KBr.

Die Versuche 1—3 stimmen mit dem berechneten Werthe ganz überein. Versuch Nr. 4 nach der ursprünglichen Methode differirt um 0,06 cc.

Wie aus den Resultaten hervorgeht: ist die Methode schärfer, wenn man ohne Bromkalium titrirt, weil — nach meiner Erfahrung — auch das Ende der Reaction schärfer ist; die Entfärbung der Flüssigkeit erfolgt nämlich schon durch einen zehntel Tropfen von Kaliumbromat-Lösung.

Nach meiner Ansicht könnte man bei Anwendung dieser Methode nicht nur eine grössere Pünktlichkeit erreichen, sondern auch die Zehntelnormal-Jodlösung — welche nur wegen der Solutio arsenicalis und des Brechweinstein officinell ist — als überflüssig ganz getrost weglassen; zumal sie weniger beständig ist als die Kaliumbromat-Lösung. Das Verfahren wird auch dadurch viel bequemer, dass man statt der immer frisch zu bereitenden Stärke-Lösung mit der ganz beständigen Methylorange-Lösung arbeiten kann.

In wiefern man diese Methode auf andere Arsen- und Antimon-Verbindungen anwenden kann, sollen weitere Versuche entscheiden.

B u d a p e s t, II. Chemisches Laboratorium der königl. ungar. Universität.