in Reaktion tritt, auf welchen Umstand schon Drechsel¹⁾ hingewiesen hat.

Durch das Filtrieren wird dieser Übelstand vollständig behoben.

Für die Bestimmung der Hygroskopizität nach Rodewald-Mitscherlich²⁾ schlägt Gisbert Freiherr von Romberg³⁾ einige Veränderungen vor, welche sowohl das Verfahren, als auch die anzuwendende Apparatur betreffen. Auf dieselben sei hier nur hingewiesen.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Darstellung und Prüfung von destilliertem Wasser macht Rogée⁴⁾ Mitteilung. Für viele Zwecke ist es durchaus notwendig, steriles destilliertes Wasser zu verwenden. Durch eine einfache Sterilisation kann man bekanntlich die im Wasser enthaltenen Bakterien abtöten; die Wirkung der in den Bakterienleibern enthaltenen Stoffe, die in Lösung übergegangenen Endotoxine, kann man dagegen durch Sterilisation nicht aufheben, und gerade diese Endotoxine wirken unter Umständen viel schädlicher, als die Bakterien selbst. Auf Veranlassung von Rogée hat die Gerätefabrik Gg. Mürrle, Pforzheim i. B., ein kleineres Destilliergerät für Aqua bidestillata angefertigt, das sich nach den Erfahrungen von Rogée gut bewährt hat und ein einwandfreies Destillat liefert.

Bei der Prüfung von destilliertem Wasser hat Rogée recht häufig eine saure Reaktion beobachtet und öfter den Chlor- und Kohlensäuregehalt durch Titration bestimmt, welche vielfach sehr hoch waren; er schlägt deshalb vor, die Vorschriften für die Prüfung des destillierten Wassers zu verschärfen. Das D. A. B. V. lässt zur Prüfung auf Chlor 20 ccm destilliertes Wasser verwenden, Rogée verlangt für diesen Zweck mindestens 50 ccm. Für den Nachweis der Kohlensäure zieht Rogée dem Kalkwasser des D. A. B. V. Barytwasser oder Bleiessig vor. Unter Umständen kann man die freie Kohlensäure nach Trillich mit Ätznatronlösung (40 g im Liter) titrieren, mit Phenolphthalein als Indikator, bis zur bleibenden Rötung.

Über eine neue Gehaltsbestimmung von Calcium hypophosphorum berichten E. Rupp und Kroll⁵⁾. Rupp und Finck⁶⁾ haben eine Methode mitgeteilt, nach welcher sich in einfacher Weise in dem Kalziumhypophosphit des D. A. B. V. die unterphosphorige Säure bestimmen lässt. Die Methode beruht darauf, dass man das Hypophosphit mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung in schwach schwefelsaurer Lösung zu Phosphit und hierauf nach Zusatz von Bikarbonat zu Phosphat oxydiert.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 16, 351 (1877). — ²⁾ Landw. Versuchs-St. 59, 433 (1904). — ³⁾ Ebenda 75, 483 (1911). — ⁴⁾ Pharm. Zentrallhalle 56, 243 (1915). — ⁵⁾ Arch. der Pharm. 249, 493 (1911). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. 54, 311 (1915).

Das angedeutete Verfahren liefert sehr befriedigende Resultate, erfordert aber eine Reaktionsdauer von etwa zwanzig Stunden, da besonders die Reaktionsstufe Hypophosphit-Phosphit nur mit sehr geringer Geschwindigkeit durchlaufen wird. Rupp und Kroll haben nun versucht, die Oxydation des Hypophosphits durch Anwendung von Brom als Oxydationsmittel in kürzerer Zeit durchzuführen. Zu diesem Zwecke benutzten sie die zur Beckurts-Koppeschaar'schen Phenolbestimmung dienende $\frac{n}{100}$ Kaliumbromat- und Bromidlösung, die ja auch als Reagens von dem D. A. B. V. aufgenommen ist und gestattet, genau bestimmbare Mengen von Brom zu entwickeln, nach der folgenden Gleichung:

Unter Anwendung der Kaliumbromat-Bromidlösung gelang es den Verfassern, das Hypophosphit innerhalb einer Stunde zu Phosphat zu oxydieren. Die Umsetzung von Kalziumhypophosphit erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

Es entspricht demnach 1 Molekül $\text{Ca (H}_2 \text{ PO}_2)_2 = 8 \text{ Br} = 8 \text{ J} = 8$ Molekülen Thiosulfat. 1 *ccm* $\frac{n}{10}$ Thiosulfat entspricht demnach 0,002126 *g* Hypophosphit. Die Gehaltsbestimmung von Kalziumhypophosphit führt man nach Rupp und Kroll in folgender Weise aus: 1,5 *g* einer Durchschnittsprobe des Präparates löst man zu 500 *ccm* in Wasser. 10 *ccm* dieser Lösung versetzt man in einer gut schliessenden Glasstöpselflasche von etwa 300 *ccm* Inhalt mit je 50 *ccm* der volumetrischen Kaliumbromat- und Bromidlösung (= 30 *ccm* $\frac{n}{10}$ Thiosulfat), spült, wenn nötig, mit etwas Wasser nach und säuert mit 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure an, worauf man die Flasche sofort verschliesst. Nach dem Umschwenken lässt man eine Stunde an einem dunklen Ort stehen, fügt 1 *g* Jodkalium zu, schüttelt zur Absorption der Bromdämpfe einige Male kräftig durch und titriert nach ungefähr 2 Minuten das ausgeschiedene Jod (mit oder ohne Zusatz von Stärkelösung als Indikator) mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurück. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Thiosulfat ist von 30 in Abzug zu bringen, der Rest gibt mit 0,002126 multipliziert die in 0,03 *g* angewandter Substanz vorhandene Hypophosphitmenge.

Die Kontrollanalysen haben die Verfasser jodometrisch nach der oben erwähnten Methode von Rupp und Finck durchgeführt. Bei der Rücktitration des überschüssigen Jods wurden ganz gleiche Mengen Thiosulfat verbraucht, gleichgültig, ob die Rücktitrierung direkt in der bikarbonathaltigen Lösung oder nach Wiederansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure erfolgte. Die Verfasser betonen diesen Umstand besonders, um der Anschauung entgegenzutreten, dass Jodüberschüsse in bikarbonathaltiger Lösung nicht zurücktitrierbar sein sollen. Dies ist völlig zutreffend für neutrale Lösungen, da hierbei merkbare Mengen

Jod als Hypojodit gebunden werden, ist aber ungünstig für kohlenensäurehaltige Flüssigkeiten. Dass in solchen die Hypojoditkonzentration einen nennenswerten Betrag nicht erreichen kann, haben die Verfasser durch folgende Versuche bewiesen: Aus einer alkalischen Jodlösung lässt sich durch Einleiten von Kohlendioxyd das Jod frei machen. Bei der Titration einer bikarbonathaltigen Jodlösung mit Thiosulfat findet man nach viertelstündigem Stehen mit kohlenensäurehaltigem Wasser alles Jod wieder.

Über die Prüfung von rohem Zinkoxyd auf Bleisalze macht L. Kroeber¹⁾ Mitteilung. Das D. A. B. V. lässt das rohe Zinkoxyd in der Weise auf Bleisalze prüfen, dass man eine Lösung von 0,2 g des Präparates in 2 ccm verdünnter Essigsäure bei Zimmertemperatur mit Kaliumjodidlösung versetzt, wobei keine Veränderung der Flüssigkeit eintreten darf. Kroeber bemerkt zu dieser Prüfung, dass die Temperatur der essigsauren Lösung auf keinen Fall 20° übersteigen darf; das Reagens soll man nur tropfenweise zufügen. In zweifelhaften Fällen kann man, nach den Beobachtungen des Verfassers, mittels einer konzentrierteren Jodkaliumlösung eine Verschärfung der Prüfung erreichen.

Über eine einfache Bestimmung des Zinkoxydes in Zinksalbe berichtet J. L. Mayer²⁾. Zur Ausführung des Versuches bringt man 1 g Zinksalbe in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitzt zunächst vorsichtig, später stärker bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Körper; sollte die Verbrennung dieser organischen Stoffe in der angegebenen Weise nicht vollständig gelingen, so befeuchtet man den Rückstand mit etwas Salpetersäure und erhitzt anfangs gelinde, später stark. Das zurückbleibende Zinkoxyd kann man alsdann wägen.

Über eine einfache Antimonbestimmung im Grauspiessglanz berichten F. Lehmann und B. Lokau³⁾. Die Prüfung von Grauspiessglanz nach dem D. A. B. V. besteht in einer Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Da hierbei ausser Schwefelantimon auch Begleitstoffe, wie Schwefeleisen und andere Körper, in Lösung gehen, so lässt sich auf diese Weise keine eigentliche Gehaltsbestimmung ausführen. Die Verfasser haben mit Erfolg versucht, das Antimon im Grauspiessglanz jodometrisch zu ermitteln; zu diesem Zwecke ist es aber nötig, wenigstens das Eisen zu entfernen, um dasselbe nicht mitzubestimmen. Am einfachsten erreicht man eine Trennung von Antimon und Eisen, wenn man den Grauspiessglanz mit Lauge behandelt, wobei nur Antimon in Lösung geht. Schwefelantimon löst sich, namentlich beim Kochen, leicht in Natronlauge auf, nach folgender Gleichung:

¹⁾ Apoth.-Ztg. 1913, S. 606; durch Pharm. Zentralhalle 55, 819 (1914). —

²⁾ Amer. Journ. Pharm. 85, 378 (1913); durch Pharm. Zentralhalle 55, 822 (1914). — ³⁾ Arch. der Pharm. 252, 408 (1914).