**Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der
Universität Breslau.**

**Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des
Kaliumpermanganats**

von Dr. Bruno Grützner.

(Eingegangen den 10. V. 1892.)

K. Seubert¹⁾, welcher die Vorschrift des deutschen Arzneibuchs für die maßanalytische Gehaltsbestimmung von *Ferrum pulveratum*, *Ferrum reductum* und *Ferrum carbonicum saccharatum* eingehend experimentell studiert hat und zu dem Ergebnis gelangte, daß die Vorschrift des Arzneibuches zur jodometrischen Gehaltsbestimmung unbrauchbar ist, wirft am Schluß seiner Betrachtungen die Frage auf, ob es nicht einfacher wäre, für *Ferrum pulveratum* und *Ferrum reductum* wieder zur Chamäleon-Methode zurückzukehren, da hier doch zunächst Oxydulsalz-Lösungen erhalten würden, die in jedem Falle mit Permanganat austitriert werden müßten.

In der That lag gar keine Veranlassung vor, die Methode der 2. Auflage der Pharmacopöe aufzugeben und statt der rasch ausführbaren und scharfe Resultate gebenden Permanganat-Bestimmung die Ausführung der Operation auf dem umständlichen und zeitraubenden Wege der Jodometrie vorzuschreiben. Der Grund der Ausmerzung der Kaliumpermanganat-Lösung als Massflüssigkeit dürfte vielleicht darin zu suchen sein, daß dieselbe für wenig tüterbeständig gehalten wird.

Nachdem schon Thümmel²⁾ in seinen Bemerkungen zu dem Arzneibuch für das Deutsche Reich auf diesen Irrtum aufmerksam gemacht hatte, wurden gleichzeitig von mir direkte Versuche eingeleitet, um den Grad der Haltbarkeit einer Kaliumpermanganat-Lösung verschiedener Konzentration zu ermitteln.

Mittels ausgekochten Wassers wurden Permanganat-Lösungen in einer Stärke dargestellt, wie sie in der Maßanalyse am vorteilhaftesten Verwendung finden und zwar im Verhältnis von 3 g und

¹⁾ Arch. d. Pharm. Band 230. 2. 1892.

²⁾ Pharm. Ztg. 1890, Nr. 66 und 67.

1 g zum Liter. Die Aufbewahrung geschah in Glasstöpselflaschen, zum Schutz gegen atmosphärischen Staub mit Pergamentpapier überbunden und 2. in Flaschen mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen, welche nach Art der Spritzflaschen eingerichtet, das Ausfließen der Flüssigkeit ohne Öffnung des Stöpsels gestatten. Die Lösungen wurden während der Dauer ihrer Aufbewahrung einestheils dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, anderenteils vor Lichtzutritt geschützt und alle Monate auf ihren Gehalt mit jedesmal frisch bereiteter $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäurelösung geprüft.

Die dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesene Lösung 1 : 1000 hatte sich ein Jahr lang unverändert gehalten, nach $1\frac{1}{2}$ Jahren zeigte der Kaliumpermanganat-Gehalt eine Abnahme von 2,61 Proz. Im geschwärzten Glase war nach $1\frac{1}{2}$ Jahren eine Gehaltsabnahme von nur 0,94 Proz. zu konstatieren. Noch günstiger war das Resultat bei der stärkeren Lösung 3 : 1000. Hier war sowohl in dem geschwärzten Gefäße, als auch in der dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesenen Glasstöpselflasche der Gehalt während $1\frac{1}{2}$ Jahren der gleiche geblieben. Die in Spritzflaschen aufbewahrten Lösungen verhielten sich genau so, wie die der Glasstöpselflaschen.

Es besitzt mithin eine vor Staub und Lichtzutritt aufbewahrte 0,3prozentige Permanganat-Lösung eine große Haltbarkeit. Die Titerstellung mittels Ferroammonsulfat ist eine sehr einfache und schnell ausführbare, zudem die Anwendung eines Indikators unnötig. Es ist daher zu bedauern, daß Kaliumpermanganat als Maßflüssigkeit keine Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch gefunden hat.

Diese Abneigung ist wohl auch Veranlassung gewesen, die recht notwendige Prüfung des *Ferrum sulfuricum* auf seinen Eisengehalt zu streichen. Man unterließ sie, weil es in diesem Falle doch abenteuerlich erschienen wäre, wenn man auch hier die von der Pharmacopöe ausschließlioh beliebte Methode der Eisenbestimmung hätte anwenden wollen.

Bei Feststellung des Gehaltes an metallischem Eisen im *Ferrum reductum* kann man nach der Behandlung mit Mercurichlorid und absetzen lassen, einen Teil abpipettieren und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort mit Permanganat-Lösung maßanalytisch vorgehen. Nicht zu vergessen ist jedoch, daß die vom Arzneibuch vorgeschriebene Menge Quecksilberchlorid zur Auflösung des Eisens viel zu niedrig bemessen ist, da sie nur ausreicht, höchstens 51,6 Proz.

metallisches Eisen zu finden. Warnecke,¹⁾ welcher wohl zuerst hierauf aufmerksam machte, giebt folgende Anweisung: 1 g *Ferrum reductum* mit 5 g Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser unter Luftabschlufs im Wasserbad erwärmt etc.

In dem von Vulpius und Holdermann herausgegebenen Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich findet sich die Angabe, dafs man die Behandlung des *Ferrum reductum* mit Quecksilberchlorid unterlassen und dafür 0,25 g des Präparates unmittelbar in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure aufnehmen, mit Permanganat oxydieren, dann die Jodausscheidung bewirken und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat ihrer Gröfse nach bestimmen kann.

Ich unterzog drei Sorten *Ferrum reductum* verschiedener Güte vergleichenden Analysen, indem ich den Gehalt an metallischem Eisen nach dem Behandeln mit Quecksilberchlorid direkt durch Titrieren mit genau eingestellter Permanganat-Lösung und nach dem von Vulpius und Holdermann angegebenen Verfahren feststellte. Der Gesamt-Eisengehalt wurde nach dem Auflösen in Salzsäure und Oxydieren durch Fällen mit Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt.

Probe I. mittels Hg Cl_2 :

90,52 % Fe, nach V. & H. 95,53 % Fe, gew.-anal. 97,51 % Fe.

Probe II. mittels Hg Cl_2 :

73,83 % Fe, nach V. & H. 93,41 % Fe, gew.-anal. 94,57 % Fe.

Probe III. mittels Hg Cl_2 :

5,13 % Fe, nach V. & H. 48,79 % Fe, gew.-anal. 74,62 % Fe.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf *Ferrum reductum* in der Kälte nur sehr träge ein; die Wasserstoffgas-Entwicklung ist bei Beobachtung der von Vulpius und Holdermann angegebenen Mengenverhältnisse so schwach, dafs die Auflösung ohne Gefahr in einem genügend grofsen Kölbchen bei geschlossenem Bunsenschen Ventil vorgenommen werden konnte. Mit dem Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung war auch bis auf einzelne Kohlepartikelchen vollständige Lösung eingetreten. Hierzu waren bei Probe III fast 24 Std. erforderlich. Für das Resultat war es gleichgiltig, ob die Behandlung des *Ferrum reductum* in der Kälte, oder zur Beschleunigung des Prozesses in der Wärme vorgenommen wurde.

Aus obiger Zusammenstellung erhellt, dafs der Prozentgehalt an thatsächlich vorhandenem reduzierten Eisen nach der Methode von

¹⁾ Pharm. Ztg. 22, 91.

Vulpius und Holdermann um so höher ausfällt, je weniger das Präparat metallisches Eisen enthält, da die verdünnte Schwefelsäure nicht nur dieses, sondern auch Eisenoxyduloxyd auflöst. Das vereinfachte Verfahren führt demnach zu falschen Resultaten. Es erscheint überhaupt unerfindlich, warum man die vortreffliche, von Apotheker O. Willner¹⁾ in Stockholm herrührende und leicht ausführbare, bewährte Methode der Bestimmung des Eisens im *Ferrum reductum* aufgeben konnte.

Die zum Einstellen der Permanganat-Lösung gern benützte $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäure-Lösung hielt sich bei Abschlufs von Licht und Staub fünf Monate unverändert. Ein Jahr alt, zeigte der Oxalsäure-Gehalt eine Abnahme von 2,85 Proz.

Die Untersuchungen über die Haltbarkeit von $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfat-Lösungen erstrecken sich nur auf den Zeitraum von 6 Monaten. Während dieser Zeit war keine Gehaltsabnahme wahrzunehmen. Es scheint jedoch, als ob sich die Lösung in geschwärztem Gefäfs besser hält, als die der Einwirkung des Tageslichts ausgesetzte, da letztere Lösung nach vier Monaten beginnende Schimmelbildung zeigte. Der Gehalt an Natriumthiosulfat war der gleiche geblieben.

Mitteilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

Über Bestimmung von Glycerin im Wein.

Von G. Baumert.

(Eingegangen den 16. V. 1892.)

Für die im vorigen Herbst hier abgehaltene 64. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte hatte ich einen Vortrag angekündigt, der aus Mangel an Zeit von der Tagesordnung abgesetzt werden mußte. Ich bezweckte damit, den sich mit Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln befassenden Fachgenossen einen die Frage der Glycerinbestimmung betreffenden Vorschlag zu machen, den ich hiermit folgen lasse.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1880, Seite 705.