

Man filtriert nach viertelstündigem Stehen vom ausgeschiedenen Quecksilber und Quecksilberoxyd ab, wäscht gut aus und konzentriert, wenn nötig, durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf das für die Ameisensäurebestimmung erforderliche Volumen.

Hat man auf diese Weise die Gesamtameisensäure ermittelt, so ergibt sich durch Subtraktion der dem Formaldehyd äquivalenten Ameisensäuremenge die ursprünglich vorhandene Ameisensäure.

Eine maßanalytische Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze haben Friedrich Auerbach und Werner Plüddemann¹⁾ ausgearbeitet, und zwar gingen sie von folgenden Betrachtungen aus:

Bei der Titration von Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid beginnt die Ausscheidung von Quecksilberjodid schon eher, als die zur Doppelsalzbildung erforderliche Menge von Quecksilberchloridlösung hinzugefügt ist. Geht man stets von derselben Menge Kaliumjodid aus, so ist die Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen nur von dem Endvolumen der Lösung abhängig. Es kann daher empirisch eine Korrektionsstabelle aufgestellt werden, welche die genaue Bestimmung von Quecksilberchlorid mittels Kaliumjodids erlaubt.

Theoretische Überlegungen und Rechnungen auf Grund der Annahme eines teilweisen Zerfalls von Kaliumquecksilberjodid führten zur Aufstellung einer Gleichung, welche die empirisch gefundenen Korrekturen mit befriedigender Annäherung bestätigt.

Die Reduktion von Quecksilberchlorid durch ameisen-saure Salze verläuft quantitativ in schwach essigsaurer Lösung, bei Gegenwart reichlicher Mengen von Natriumazetat, unter zweistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade.

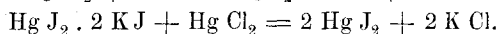
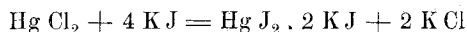
Auf diesen Grundlagen konnte die Ameisensäurebestimmungsmethode von Partes und Ruyssen²⁾ zu einem genauen und bequemen Verfahren ausgearbeitet werden. Die Ausführung gestaltet sich, wie folgt:

Nachdem die zu untersuchende Lösung, falls sie sauer oder alkalisch reagiert, neutralisiert und erforderlichenfalls auf ein kleines Volumen eingedampft ist, bringt man sie unter Zusatz von mindestens 3 g Natriumazetat in ein langhalsiges 100 ccm-Kölbchen. Man fügt eine genau abgemessene Menge Quecksilberchloridlösung hinzu, und zwar so viel, als dem vermutlichen Ameisensäuregehalt, zuzüglich 20 bis

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 178; nach eingesandtem Separatabdruck.

²⁾ Diese Zeitschrift 16, 250.

70 mg (möglichst 30 bis 50 mg) Ameisensäure, entspricht. Man stellt das Kölbchen, welches nicht ganz gefüllt sein darf, während 2 Stunden in ein siedendes Wasserbad, kühlt dann ab und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach gutem Durchschütteln filtriert man den Kolbeninhalt durch ein trockenes Faltenfilterchen in ein trockenes Kölbchen, wobei man die ersten Anteile des Filtrates verwirft, und füllt dann, dieses in eine Bürette. Damit titriert man nun 2 ccm einer 1,25-normalen Kaliumjodidlösung, unter Vermeidung einer Verdünnung durch Spülwasser, bis zum ersten Auftreten einer rötlichen Trübung, welche sich deutlich bemerkbar macht. Die Umsetzung findet nach folgenden zwei Gleichungen statt:



Die Konzentration der Quecksilberchloridlösung kann beliebig sein; sie ist nur nach unten dadurch begrenzt, dass die erforderliche Menge der Lösung zusammen mit der zu untersuchenden Substanz oder Lösung in dem Reaktionskölbchen Platz finden muss. Die Herstellung starker Sublimatlösungen wird durch reichlichen Zusatz von Natriumchlorid infolge Doppelsalzbildung sehr erleichtert; die Analyse wird hierdurch, wie Versuche ergaben, nicht beeinträchtigt. Die Verfasser benutzten anfangs eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid und 4 g Natriumchlorid in einem Liter Wasser, später eine genau doppelt so starke Lösung. Löst man 58,87 g Hg Cl_2 mit Natriumchlorid zu einem Liter, so entspricht ein Kubikzentimeter dieser Lösung 5,0 mg Ameisensäure.

Die Berechnung wird unter Berücksichtigung der von den Verfassern ausgearbeiteten Korrektions-tabelle ausgeführt, bezüglich deren wir auf das Original verweisen.

Die quantitative Bestimmung des Naphtalins bewirkt Dickinson-Gair¹⁾ durch Fällen der in Essigsäure gelösten Probe mit überschüssiger Pikrinsäure. Im Filtrate bestimmt man den Überschuss an letzterer durch Titration mit Normallauge.

¹⁾ Rép. de Pharm; durch Zeitschrift des allgemeinen österr. Apotheker-Vereins 60, 149; vergl. auch diese Zeitschrift 34, 249.