

4. bei Ferriacetat.

- No. 3 (Fe-Gehalt 1%) wässrige L. mit $\frac{1}{2}\%$ SO_2 R. F. T. 3 Zinnober f/g entfärbt die 2 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
 No. 4 (Fe-Gehalt 0,5%) wässrige L. mit $\frac{1}{2}\%$ SO_2 R. F. T. 1 Zinnober h entfärbt die 2 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
 No. 5 (Fe-Gehalt 0,1%) wässrige L. mit $\frac{1}{10}\%$ SO_2 R. F. T. 3 Zinnober o entfärbt die 1 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
 No. 6 (Fe-Gehalt 0,05%) wässrige L. mit $\frac{1}{10}\%$ SO_2 R. F. T. 3 Zinnober r entfärbt die 1 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
 No. 7 (Fe-Gehalt 0,01%) wässrige L. mit $\frac{1}{10}\%$ SO_2 R. F. T. 4 Orange u/v entfärbt die 1 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

5. bei Ferr. dialysat. liquid.

- No. 4 (Fe-Gehalt 0,5%) mit $\frac{1}{2}\%$ SO_2 entfärbt die 5 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
 No. 5 (Fe-Gehalt 0,1%) mit $\frac{1}{10}\%$ SO_2 entfärbt die 2 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.
 No. 6 (Fe-Gehalt 0,05%) mit $\frac{1}{10}\%$ SO_2 entfärbt die 1 fache Menge Indigolösung innerhalb 5 Minuten.

Eine eventuelle Farbenveränderung gegenüber den reinen Lösungen dialysierten Eisenoxydes kann wegen Trübung (Ferrihydrat - Ausscheidung) bei Zusatz der schwefligen Säure nicht beobachtet werden.

Die Erwärmung der dialysierten Eisenlösung wirkt nicht sichtlich beschleunigend auf Entfärbung der Indigolösung, während diese bei Erwärmung der Ferrisalzlösungen, bezw. des Ferrichlorids, Ferrisulfates und Ferrinitrates deutlich zu konstatieren ist.

Phenolphthalein als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. IV.

Von C. A. Jungclaussen.

(Eingegangen den 8. V. 1901.)

Die in der Acidi- und Alkalimetrie nach dem Deutschen Arzneibuch IV. Ausgabe zur Verwendung kommenden volumetrischen Lösungen sind: Normal-, $\frac{1}{10}$ -Normal-, und $\frac{1}{100}$ -Normal-Kalilauge, Normal-, $\frac{1}{10}$ -Normal- und $\frac{1}{100}$ -Normal-Salzsäure, $\frac{1}{2}$ -Normal-Weingeist-Kalilauge und $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure.

Als Indikatoren für den Eintritt der Neutralisation führt das Arzneibuch nur Phenolphthalein und Jodeosin auf, letzteres ausdrücklich

für die Einstellung der $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normallösungen und die Prüfungen, bei denen diese Anwendung finden.

Das Arzneibuch giebt nun keine Vorschrift für die Darstellung der Normal-Kalilauge, sie verlangt nur, dass dieselbe 56,16 g KOH im Liter enthalte, also eine richtige Normallösung sei. Es fragt sich nun, ob wir im Arzneibuch einen Anhalt finden, wie wir uns eine derartige Normal-Kalilauge darstellen sollen. In der Vorrede zum Arzneibuch heisst es bezüglich der Reagentien (pag. XVIII):

„Sie (die Liste der Reagentien) enthält in ihrer neuen Gestalt besonders Flüssigkeiten und Lösungen, welche zur Feststellung und Prüfung der Arzneimittel Verwendung finden; feste, den gleichen Zwecken dienende Stoffe, sind nur in soweit aufgenommen, als sie sich im Arzneibuch selbst nicht bereits befinden.“

„Von der Aufstellung eines besonderen Verzeichnisses der Lösungen zu volumetrischen Prüfungen ist Abstand genommen worden, da diese ebenfalls nur als Reagentien aufzufassen sind und infolge dessen auch mit zu den qualitativen Prüfungen Verwendung finden.“

Ueber die Reagentien heisst es dann weiter (pag. XX):

„Andererseits sollen die Stoffe, welche zur Herstellung der in letzterem Verzeichnis genannten Lösungen verwendet werden, sowie die einfachen flüssigen oder trockenen Reagentien den im Arzneibuch enthaltenen Vorschriften entsprechen. Sind besondere Vorschriften nicht gegeben, so müssen die benutzten Stoffe rein sein.“

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen wird man berechtigt sein, die Normal-Kalilauge durch Lösen von Kaliumhydroxyd, welches den Ansprüchen des Arzneibuchs entspricht, darzustellen, und glaube ich auch, dass dies Verfahren durchweg in den Deutschen Apotheken eingeschlagen wird, wie dies auch von den Kommentaren von Hager-Fischer, Jehn-Crato, der Anleitung von Biechele u. a. m. anempfohlen wird.

Ich selbst habe hierzu seit Jahren Kali causticum fusum, Alcohole depuratum von Merck, welches ich in Gläsern zu 100 g beziehe und deren Inhalt ich jedesmal ganz aufbrauche, verwandt. Dieses Merck'sche Kali caust. entspricht nicht nur vollauf den Anforderungen des Arzneibuchs, sondern enthält sogar weniger Karbonat als nach dem Arzneibuch noch zugelassen wird.

Eingestellt habe ich mir nun bislang die Normal-Kalilauge mit chemisch reiner Oxalsäure, die ich bei 100° entwässerte und über Schwefelsäure aufbewahrte. Als Indikator gebrauchte ich Phenolphthalein in kalten Lösungen. Nach der auf Oxalsäure eingestellten Kalilauge wurde dann in gleicher Weise die Normal-Salzsäure angefertigt.

Mit diesen Lösungen habe ich innerhalb des Rahmens der Prüfungen des D. A. III stets richtige Resultate erzielt, und wenn

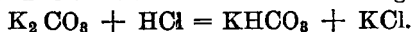
mir auch bekannt war, dass Phenolphthalein ein unsicherer Indikator ist, wenn kohensäurereiche Kalilauge zur Verwendung gelangt (L. W. Jassoy, Archiv für Pharm. 1884, pag. 615), so war ich doch der Ansicht, dass bei einer frisch aus gutem Kaliumhydroxyd bereiteten und sorgfältig aufbewahrten Kalilauge die etwa auftretenden Fehler innerhalb der erlaubten Fehlergrenze lägen. Dass dies, soweit die Prüfungsmethoden des D. A. III in Betracht kommen, richtig ist, davon habe ich mich überzeugt, wobei allerdings die Voraussetzung zu machen ist, dass bei allen Prüfungen Phenolphthalein als Indikator zu benutzen ist.

Anders liegt die Sache aber, wenn man mit $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normal-Kalilauge, die man sich aus der vorliegenden Normal-Kalilauge anfertigt, arbeiten soll und nun Jodeosin als Indikator benutzt. Als ich meine $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gegenüber prüfte, stellte es sich heraus, obgleich die Normallösungen — Phenolphthalein als Indikator — einander völlig äquivalent waren, dass 40 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure nur 39,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bis zur Rötung der wässrigen Schicht beanspruchten.

Ich will gleich hervorheben, dass Versuchsfehler nicht vorlagen. Das destill. Wasser war Jodeosin gegenüber neutral, die benutzten Glasgefäße und -Instrumente gaben kein Alkali an Wasser ab und auch das Phenolphthalein war reines Merck'sches Phenolphthalein pro analysi. Ferner waren alle zur Verwendung gelangenden Mess-Instrumente geeichte.

Dass der Fehler wo anders zu suchen war, ergab sich dann auch, als ich die ursprünglichen Normallösungen in gleicher Weise mit Hilfe von Jodeosin prüfte und dieselbe Differenz fand.

Es war somit die Normal-Kalilauge um $40:39,6 = 100:99$ d. i. um 1 % an Kalium zu stark. Die Differenz konnte jedoch nicht auf einen Mehrgehalt der Kalilauge an KOH beruhen, sondern war auf Rechnung des in derselben enthaltenen Kaliumkarbonats zu setzen. Dieser Gehalt an Kaliumkarbonat lässt sich wie folgt berechnen:



Das gebildete KHCO_3 ist Phenolphthalein gegenüber indifferent, es zeigt somit ein Molekül HCl ein Molekül K_2CO_3 an und somit in diesem Falle nicht ein sondern zwei Atome Kalium.

Die 0,4 ccm Kalilauge, die also beim Titrieren bei Gegenwart von Jodeosin weniger gebraucht wurden, als beim Titrieren in Gegenwart von Phenolphthalein, geben also zu erkennen, dass in der Kalilauge 1 % Kalium zuviel enthalten, das macht auf den Liter $\frac{1}{100}$ Atom Kalium in Grammen und demnach auch $\frac{1}{100}$ Molekül Kaliumkarbonat in Grammen, mithin 1,383 g K_2CO_3 .

Der Gehalt des Kaliumhydroxyds an Karbonat berechnet sich dann wie folgt:

$$\begin{array}{r}
 \text{KOH} = 56,16 \\
 - \frac{1}{100} \text{ Molekül} \quad \underline{0,5616} \\
 55,5984 \\
 + \frac{1}{100} \text{ Molekül } \text{K}_2\text{CO}_3 \quad \underline{1,383} \\
 56,9814 \\
 56,9814 : 1,383 = 100 : x \quad x = 2,4.
 \end{array}$$

Mithin enthält das KOH 2,4 % K_2CO_3 . Das Kaliumhydroxyd darf nach dem Arzneibuch in 1 g nicht mehr CO_2 enthalten, als 15 ccm Kalkwasser zu binden vermögen. Nimmt man den Gehalt des Kalkwassers an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu 0,15 % an, dann sind in 15 ccm desselben 0,0225 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die 0,01337 CO_2 entsprechen = 0,042 K_2CO_3 , das macht in Prozenten 4,2 % K_2CO_3 im KOH. Fertigt man sich mit einem solchen KOH Normal-Kalilauge — Phenolphthalein als Indikator — an, so wird die Differenz:

$$2,40 : 4,2 = 0,4 : x \quad x = 0,7$$

d. h. 40 ccm Normal-Salzsäure beanspruchen bei der Titration in Gegenwart von Jodeosin nur 39,3 ccm der Normal-Kalilauge.

Wie vorhin schon erwähnt, treten diese Differenzen, soweit man nur in dem Rahmen der Prüfungsmethoden des D. A. III bleibt und stets Phenolphthalein als Indikator benutzt, nicht in die Erscheinung, denn ebenso wie mit einer richtigen Normal-Oxalsäure eine Normal-Kalilauge, welche von der absoluten Richtigkeit mehr oder minder abweicht, erhalten wird; ebenso wird mit dieser fehlerhaften Kalilauge eine richtige Normal-Salzsäure erhalten, und in wiederum gleicher Weise lässt sich mit dieser Kalilauge, solange man Phenolphthalein als Indikator benutzt, der Gehalt der gewöhnlichen Säuren ohne weiteres richtig bestimmen.

Ganz anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn man sich die Normal-Kalilauge auf Normal-Salzsäure mit Cochenille- oder Lackmustinktur in der Wärme oder mit Jodeosin einstellt und dann die acidimetrischen Bestimmungen des Arzneibuchs mit der auf diese Weise eingestellten Kalilauge, bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator ausführt. In diesem Fall wird man den Gehalt der Säuren stets zu hoch finden. Nehmen wir wieder an, die Normal-Kalilauge sei aus einem Kaliumhydroxyd dargestellt, das 2,4 % Kaliumkarbonat enthält, so verbrauchen:

10 ccm Acetum	statt 10	ccm 10,1 ccm Normal-KOH	
10 „ Acet. Scillae	8,5	8,58	„
5 „ Acid. hydrobrom.	18,7	18,88	„
5 „ Acid. hydrochl.	38,5	38,88	„
5 „ Acid. nitr.	22,9	23,12	„

Das sind allerdings zum Teil keine grossen Differenzen, doch sind sie immerhin noch derartige, dass sie zu unliebsamen Irrtümern Anlass geben können. Ich muss demnach das Resultat meiner Untersuchungen dahin zusammenfassen, dass Phenolphthalein als Indikator für die acidimetrischen Bestimmungen des D. A. III genüge, nicht aber für alle Bestimmungen des D. A. IV, zu denen Normal-Kalilauge oder deren Verdünnungen gebraucht werden, da einerseits eine mit Phenolphthalein eingestellte Normal-Kalilauge keine brauchbare $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normal-Kalilauge giebt, andererseits aber eine Jodeosin gegenüber richtige Normal-Kalilauge in der gewöhnlichen Acidimetrie bei Gegenwart von Phenolphthalein keine richtigen Resultate liefert.

Man wird sich also darüber zu entscheiden haben, ob man sich zwei verschiedene Normal-Kalilaugen vorrätig halten will, oder ob man nicht gut thut, das Phenolphthalein als Indikator, sofern man mit wässeriger Kalilauge arbeitet, ganz aufzugeben. Ich möchte mich für letzteres entscheiden, und statt dessen Cochenille- und Lackmustinktur empfehlen. Die Bestimmung der Karbonate mittels eines Resttiters, wo man also die kohlensäurehaltige Flüssigkeit, die doch auch die leicht flüchtige Chlorwasserstoffsäure enthält, längere Zeit kochen muss, und dann die überschüssige HCl nach Verjagen der CO_2 mit KOH zurücktitriert, hat mir nie gefallen. Nähme man statt Normal-Salzsäure Normal-Schwefelsäure, so wäre die Methode einwandfrei. Mich hat bei der Bestimmung der Karbonate des Arzneibuchs Tinct. Coccionellae nie im Stich gelassen, zumal nicht, wenn ich die Lösung erhitzte, denn die Gefahr, dass HCl sich verflüchtigt, wenn man sie zu einer heissen Karbonatlösung setzt, liegt nur dann vor, wenn sie im Ueberschuss zur Verwendung gelangt. Dies ist aber hier nicht der Fall.

Da wo Tinct. Coccionel. im Stich lässt, also bei Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. erfüllt eine Lackmustinktur, die man sich nach dem D. A. IV bereitet, nachdem man zuvor dem Lackmus den grün-fluorescierenden Farbstoff mit siedendem Alkohol entzogen hat, vollständig den Zweck. Eine derartige Lackmustinktur wird in entsprechender Verdünnung durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure deutlich rot und durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge deutlich blau. Da wo spirituöse Kalilauge Verwendung findet, also bei der Bestimmung der Fettsäuren u. s. w., ist natürlich Phenolphthalein unentbehrlich. Die Resultate sind auch einwandfrei, da eine weingeistige Kalilauge kein Karbonat gelöst enthält. Den Einwand aber, man müsse auch bei der gewöhnlichsten Acidimetrie mit karbonatfreier Kalilauge arbeiten, kann ich nicht als einen berechtigten anerkennen, denn das wäre eine Anforderung, die auf Grund der in der Vorrede zum

Arzneibuch gegebenen Bestimmungen nicht verlangt werden könnte. Wäre dies die Meinung des Arzneibuchs gewesen, dann hätte es auch die Anfertigung der Normal-Kalilauge, wie dies die Pharm. Helvetica thut, durch Kochen von Karbonat mit Kalkbrei, bis zur völligen Entfernung der Kohlensäure aus der Lösung vorschreiben müssen. Ob eine auf diese Weise dargestellte Kalilauge beim Absetzen und Dekantieren nicht doch wieder Kohlensäure anzieht, will ich unerörtert lassen. Die Anforderung, dass die Normal-Kalilauge absolut frei von Kohlensäure sein soll, ist, abgesehen von allem anderen, eine so hohe, dass sie sich bei den thatsächlichen Verhältnissen, wie sie bei der Untersuchungsthätigkeit des Apothekers obwalten, nicht erfüllen lässt. Und da man thatsächlich mit einer karbonathaltigen Kalilauge auskommt, so sollte man die Untersuchungsmethoden derartig modifizieren, dass Trugschlüsse, zu denen man bei Verwendung durch Spuren Kohlensäure alterierter Indikatoren gelangt, ausgeschlossen sind.

Hamburg, den 6. Mai 1901.

Zur Kenntnis des Butterfettes.

Von A. Partheil.

I. Die kryoskopische Unterscheidung von Butter und Margarine.

Von W. Peschges.

(Eingegangen den 15. V. 1901.)

Vorliegende Untersuchungen wurden aus Anlass einer Arbeit ausgeführt, welche Pouret¹⁾ vor etwa Jahresfrist veröffentlichte und die auch in die deutsche nahrungsmittelchemische Litteratur übergegangen ist. Derselbe fand bei der Bestimmung der Gefrierpunkts-erniedrigung im Raoult'schen Apparate für *Butterfett* ein mittleres Molekulargewicht von 640 und für *Margarinefett* ein solches von 840. Die aus dem Kokosöl hergestellte sogenannte „Vegetaline“ gab der Butter nahestehende Zahlen. Da hiernach der Unterschied im Molekulargewicht von Butter und Margarine 200 betragen würde; ein Gehalt von 15 % Margarine in einer Butter die Molekulargewichtszahl um 30 bis 35 über die bei der Butter beobachteten Maximalzahlen erhöht, meint Pouret, dass die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefriermethode in zweifelhaften Fällen für die Feststellung einer Fälschung entscheidend sein könne.

¹⁾ Bull. Soc. chim. 1899, I., S. 738.