

Methoden zur quantitativen Analyse einiger neuerer Verbandstoffe.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

1. Vioform und Vioformgaze.

Vioform ist ein lockeres Pulver, das neuerdings von der Baseler chemischen Fabrik als Jodoformersatz in Verkehr gebracht wird. Seine Zusammensetzung wird als »Jodchloroxychinolin« angegeben, und in der Tat gab eine von uns nach der unten näher erwähnten Methode ausgeführte Gesamthalogenbestimmung Werte, welche der Formel $C_9H_4N(OH)ClJ$ mit ausreichender Übereinstimmung entsprachen. Es waren nämlich zur Bindung der Halogene im bei $100^{\circ}C$. getrockneten Vioform 71,47 % seines Gewichtes an Silber erforderlich, während jene Formel 70,69 % verlangt.

Als wir vor einiger Zeit vor die Aufgabe gestellt wurden, quantitative Gehaltsbestimmungen an Vioformgaze vorzunehmen, und zunächst das Vioform einer Prüfung unterwarfen, auf welche seiner Eigenschaften sich seine quantitative Ermittlung gründen liesse, ergab sich alsbald folgendes: Vioform ist leicht löslich in kalter alkoholischer Kalilauge, und die Lösung bleibt auch bei erheblicher Verdünnung mit Wasser noch klar. Auf Zusatz von Salpetersäure zeigt sich Trübung, beziehungsweise flockige Fällung, die bei Zusatz weiterer Salpetersäuremengen wieder in Lösung geht. Wir fanden bald, dass eine Beschränkung des Salpetersäurezusatzes auf die gerade zur Neutralisation der alkalischen Lösung erforderliche Menge, eine quantitative Wiedergewinnung des Vioforms gestattet.

Der Beweis hierfür wurde durch folgende Versuche geliefert. Etwa 0,5 g Vioform wurden in zirka 25 cc alkoholischer $\frac{1}{2}$ normaler Kalilauge gelöst. Dann wurde mit der zehnfachen Menge Wasser und etwas Phenolphtaleinlösung versetzt und so viel stark verdünnte Salpetersäure zugegeben, dass eben Entfärbung eintrat. Wir benutzten hierzu eine verdünnte Säure vom spezifischen Gewichte 1,21, die wir weiter auf das zehnfache ihres Volumens verdünnten. Das ausgefällte Vioform brachten wir auf ein gewogenes Filter, wuschen es gut mit kaltem Wasser aus und trockneten es schliesslich im Wassertrockenschrank bei $100^{\circ}C$. bis zu konstantem Gewicht.

Nachdem so durch Wägung festgestellt worden war, dass das Vioform bei der beschriebenen Umfällung mit quantitativer Ausbeute zurück-

gewonnen wird, kam es uns noch darauf an, zu beweisen, dass das umgefällte Produkt tatsächlich unverändertes Vioform ist, also keine Zersetzung erlitten hat. Zu diesem Zwecke wurde in einem aliquoten Teile des gewogenen Niederschlages eine Gesamthalogen-Bestimmung ausgeführt, für die sich uns das sehr handliche Verfahren von W. Feez, C. Schraube und J. B. Burkhardt¹⁾ auf das beste bewährte. Etwa 0,4 g umgefälltes Vioform wurden mit der vierzigfachen Menge einer vollkommen trockenen Mischung von 1 Teil Natriumkarbonat und 2 Teilen Kaliumnitrat im Porzellantiegel allmählich zu ruhigem Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit 20 cc $\frac{1}{4}$ normaler Silbernitratlösung versetzt, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und einige Zeit auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis etwaige salpetrige Säure vollständig entwichen war. Dann titrierten wir nach dem Erkalten den Überschuss des zugesetzten Silbernitrats mit $\frac{1}{4}$ normaler Rhodanammoniumlösung nach Volhard's Methode zurück, unter Benutzung von Eisenammoniakalaunlösung als Indikator.

Wir lassen die Ergebnisse dreier derartiger Versuche folgen:

| | Ausbeute an umgefälltem, bei 100° C. ge- trocknetem Vioform, in Prozenten der angewandten Menge. | Halogen- gehalt des um- gefällten Vio- forms, ausge- drückt durch d. äquivalente Silbermenge. |
|------|---|---|
| I. | 98,14 % | 68,94 % |
| II. | 96,43 % | |
| III. | 98,94 % | 69,85 %. |

Da das angewandte Vioform 2,62 % Gewichtsverlust bei 100° C. erlitt, so hätte man für die erste Spalte den Wert 97,38 erwarten müssen. Für die zweite Spalte verlangt die Formel den Wert 70,69. Man erkennt leicht, dass die Ergebnisse unserer Versuche in einer für die Zwecke der Verbandstoff-Kontrolle ausreichenden Übereinstimmung mit diesen Zahlen stehen.

Wir gingen demzufolge bei der Analyse von Vioformgaze in folgender Weise vor. Etwa 6 bis 8 g Vioformgaze wurden unter den bei imprägnierten Gazen üblichen Vorsichtsmaßregeln abgewogen,

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 18, 280.

das heisst unter Auffängen des beim Abschneiden abrieselnden Pulvers auf einem untergelegten Bogen Glanzpapier. Das abgewogene Stück wurde nicht weiter zerschnitten, sondern zu einer Rolle zusammengerollt und alsdann samt dem zugehörigen abgerieselten Pulver in einen Soxhlet-Extraktor verbracht. Diesen füllten wir von oben her mit soviel alkoholischer $\frac{1}{2}$ -normaler Kalilauge, dass zwar die Gaze völlig davon bedeckt war, der seitliche Heber des Extraktors jedoch noch nicht in Funktion treten konnte. Unten wurde der Extraktor mit einem, mit 75 cc Alkohol beschickten Kölbchen verbunden; oben war natürlich ein Kühler angeschlossen. Die derart zusammengestellte Vorrichtung überliessen wir 2 Stunden sich selbst, dann wurde der Alkohol im Kölbchen zum Sieden gebracht, worauf alsbald der Extraktor zu funktionieren begann. Nach mehrstündiger Extraktionsdauer durften wir sicher sein, alles Vioform in das Kölbchen übergeführt zu haben, und es war nur noch nötig, dessen Inhalt mit der zehnfachen Menge Wasser zu verdünnen, hierauf die Fällung, Filtration und Wägung in der beschriebenen Weise vorzunehmen und endlich durch eine Halogenbestimmung nach der angegebenen Methode die Identität des zur Wägung gebrachten Körpers mit Vioform darzutun.

Will man — wie es ja bei der Verbandstoff-Analyse allgemein üblich ist — die Dosierung nicht in Prozenten des fertigen Verbandmaterials angeben, sondern dieselbe auf das Gewicht des zu seiner Herstellung verwendeten Stoffes beziehen, so muss man in unserem Falle noch das Gewicht der von Fixierungsmitteln befreiten Gaze feststellen. Man braucht sie zu diesem Zwecke nur nach beendigter Extraktion dem Extraktor zu entnehmen und nach einander mit Wasser, stark verdünnter Salzsäure, abermals Wasser, Alkohol und Äther auszukochen, beziehungsweise auszuwaschen, bei 100° C. zu trocknen und zu wiegen.

Ehe wir uns für berechtigt hielten, nach dem angegebenen Verfahren zu arbeiten, schien es uns notwendig, noch den Nachweis zu erbringen, dass Vioform auch bei mehrstündigem Kochen seiner alkoholisch-alkalischen Lösung, wie das doch im Extraktionskölbchen geschieht, nicht in störendem Masse Zersetzungen erleidet. Wir kochten deshalb 0,34 g lufttrockenes Vioform (mit 2,62 % hygroskopischer Feuchtigkeit) mit 50 cc $\frac{1}{2}$ -normalem, alkoholischem Kali 3 Stunden am Rückflusskühler und erhielten auch hier eine Fällung in einer Ausbeute von 92,06 % bei 100° C. getrockneter Substanz. Ihr Halogengehalt

entsprach 67,01 % Silber. Die Übereinstimmung ist für die Zwecke der Verbandstoffanalyse noch völlig ausreichend.

Wir haben hiernach Vioformgaze nach dem beschriebenen Verfahren mit gutem Erfolg analysiert.

2. Ektogan und Ektogangaze.

Die zu medizinischer Anwendung empfohlenen anorganischen Superoxyde haben sich bisher kein besonderes Vertrauen erworben, weil eine analytische Prüfung der betreffenden Präparate in einer Anzahl von Fällen, die vor wenigen Jahren in der Literatur besprochen wurden, den vom Erfinder oder Fabrikanten behaupteten Superoxydcharakter nicht darzutun vermochte. Demgegenüber hat uns neuerdings ein unter dem Namen Ektogan vertriebenes, Zinksuperoxyd-haltiges Präparat, sowie damit im Grossen hergestellte Verbandgaze vorgelegen, bei denen sich die Angaben der Verfertiger als völlig richtig erwiesen.

Ektogan wird als Wundstreupulver empfohlen. In der Regel wird es mit einem garantierten Gehalt von 20 % Zinksuperoxyd abgegeben, jedoch auch in höherprozentiger Ware, mit 40 bis 60 %, geliefert, und in dieser Form zum Imprägnieren von Verbandstoffen benutzt.

Uns lag zunächst eine Probe 50 prozentigen Ektogans vor. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver. In verdünnten Mineralsäuren ist es in der Kälte klar löslich unter Entwicklung einer geringen Menge Kohlensäure. Die saure Lösung gibt mit Chromsäure und Äther die bekannte, auf Bildung blauer Überchromsäure beruhende Superoxyd-Reaktion. Beim Erwärmen der sauren Lösung entweicht Sauerstoff. Chloride wurden in Spuren nachgewiesen; bei der qualitativen Prüfung auf Metalle ergab sich lediglich die Gegenwart von Zink. Eine quantitative Bestimmung des Gesamt-Zinks ergab 76,60 % Zinkoxyd (ZnO).

Die Bestimmung des Superoxydgehaltes wurde zunächst auf titrimetrischem Wege vorgenommen. 0,6 bis 0,7 g Ektogan wurden aus einem Wägerohr in ein Becherglas von 250 cc Inhalt eingewogen, darin mit 50 cc verdünnter Schwefelsäure (vom spezifischen Gewicht 1,12) übergossen und mit einer Kaliumpermanganatlösung von 5 g KMnO_4 in 1 Liter bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. 1 g Kaliumpermanganat (KMnO_4) entspricht 1,5397 g Zinksuperoxyd (ZnO_2).

Nach dieser Methode fanden wir den Zinksuperoxydgehalt des uns vorliegenden Präparates zu 50,46 ‰, entsprechend einem Gehalte von 8,29 ‰ aktivem Sauerstoff.

Ein ausreichend übereinstimmendes Resultat lieferte die gasvolumetrische Untersuchung, die in der unten näher beschriebenen Weise mit Hilfe eines Knop'schen Azotometergefäßes und einer Hempel'schen Gasbürette vorgenommen wurde. Indem die eingewogene Menge bei fertig geschalteter Apparatur zunächst mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dann erst — nach interimistischer Öffnung des Entwicklungsgefäßes und Beschickung mit Kaliumpermanganatlösung — mit dieser letzteren zur Reaktion gebracht wurde, konnten wir eine gesonderte Bestimmung der Kohlensäure und des aktiven Sauerstoffs vornehmen. Wir fanden für erstere 3,26 ‰, für letzteren 8,14 ‰, entsprechend 49,57 ‰ Zinksuperoxyd.

Gelegentlich dieser Versuchsreihe konnte festgestellt werden, dass das Zinksuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte keinen Sauerstoff entwickelt. Die Gasbürette liess nämlich nach der stürmisch erfolgten Entwicklung der Kohlensäure auch bei längerem Stehen keine Zunahme des Gasvolumens erkennen.

Die bisher beschriebenen Versuche ergeben für die Zusammensetzung des von uns untersuchten Ektogans:

| | | |
|----------------------------------|-----------|----------|
| Zinksuperoxyd (ZnO_2) | | 50,46 ‰ |
| Zinkoxyd (ZnO) | | 34,43 ‰ |
| Kohlensäure (CO_2) | | 3,26 ‰ |
| | | <hr/> |
| | | 88,15 ‰. |

Der an 100 ‰ fehlende Rest erwies sich als Wasser, das zum Teil bei 100° C. entweichen kann, zum anderen Teil jedoch erst beim Glühen fortgeht.

Den Verlust, den unsere Ektogan-Probe im Wassertrockenschrank beim Trocknen bis zur annähernden Gewichtskonstanz erlitt, fanden wir in zwei Versuchen zu 7,37, beziehungsweise 7,78 ‰. Das getrocknete Material wurde hierauf mit Kaliumpermanganat titriert und der Gehalt an aktivem Sauerstoff — berechnet in Prozenten der ungetrockneten Substanz — noch zu 7,75, beziehungsweise 7,69 ‰ festgestellt. Es waren also trotz mehrstündiger Erhitzung auf 100° C. nur 0,54, beziehungsweise 0,60 ‰ aktiver Sauerstoff entwichen, ein Beweis für die relativ grosse Beständigkeit des Zinksuperoxyds bei höherer Temperatur.

Für die Gehaltsbestimmung von Ektogangaze konnte von den beiden bisher erwähnten Verfahren zur Ermittlung des Superoxyds nur das gasvolumetrische in Betracht kommen, weil bei dem titrimetrischen eine störende Beeinflussung der Ergebnisse durch die Einwirkung der bei der Fabrikation angewandten Fixierungsmittel auf das Kaliumpermanganat zu befürchten war. Wir haben die Analyse in folgender Weise durchgeführt.

Etwa 5 bis 6 g Ektogangaze werden unter den bei der Vioformgaze (S. 26) erwähnten Vorsichtsmaassregeln abgewogen, in kleinere Stücke zerschnitten und samt dem zugehörigen abgerieselten Pulver in den weiteren, äusseren Raum eines Azotometer-Entwicklungs-Gefässes¹⁾ gebracht und darin mit Hilfe eines Glasstabes festgestopft. Man durchfeuchtet dann mit Wasser und giesst hierauf in diesen selben äusseren Raum durch einen Trichter mit passend gebogenem Hals 60 cc verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 ein. Kohlensäure, die wir ja im Ektogan nachgewiesen haben, kann jetzt entweichen und man befördert ihre Austreibung durch sanftes Schwenken des Gefässes, wobei man sich sorgfältig hüten muss, etwas von der Flüssigkeit oder Gaze in den festgeschmolzenen inneren Zylinder gelangen zu lassen.

Nach Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung beschickt man den genannten inneren Zylinder vorsichtig mit 10 cc 5-prozentiger Kaliumpermanganatlösung, verstopft das Entwicklungsgefäss mit dem zugehörigen Stopfen und verbindet das durch letzteren hindurchgehende Rohr in vorschriftsmässiger Weise mit den Azotometer-Büretten oder — vielleicht besser noch — mit einer Hempel'schen Gasbürette²⁾. Als dann stellt man das Entwicklungsgefäss in ein grosses, mit etwa 4 l Wasser von Raumtemperatur gefülltes Glasgefäss. Man muss bei allen diesen Manipulationen natürlich vermeiden, dass die Permanganatlösung und der Inhalt des äusseren Gefässes irgend mit einander in Berührung kommen.

Nach etwa einer Viertelstunde darf man annehmen, dass die ganze Apparatur samt Inhalt Raumtemperatur angenommen hat. Man liest den Stand der Gasbürette ab und bringt nun durch Kippen des Entwicklungsgefässes die Permanganatlösung zum Ausfluss in den peripherischen Raum. Sofort beginnt lebhaftere Sauerstoffentwicklung. Man

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 13, Tafel V.

²⁾ Vergl. Muspratt-Stohmann. Enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie. 4. Aufl. 3, 1054.

schüttelt sanft so lange, bis das Gasvolumen in der Bürette keine merkliche Änderung mehr erfährt, und bringt dann das Entwicklungsgefäß zurück in das mit Wasser gefüllte Glasgefäß. Nach einer halben Stunde ist Temperatenausgleich eingetreten, worauf erneut der Stand der Gasbürette abgelesen und ausserdem die Temperatur des Beobachtungsraumes und der Barometerstand notiert wird.

Berücksichtigt man, dass 1 l Sauerstoff bei 0° C. und 760 mm Druck 1,42900 g wiegt¹⁾, so ergibt sich aus den abgelesenen Daten der Prozentgehalt x des Verbandstoffes an Zinksuperoxyd

$$x = \frac{v (B-b) \times 0,1429 \times 97,4}{760 (1 + 0,00366 t) \times 32 \times \text{Einwage}}$$

$$= \frac{0,000569675 v (B-b)}{(1 + 0,00366 t) \times \text{Einwage}}$$

Hierin bedeutet:

v das abgelesene Gasvolumen (in Kubikzentimetern)

t die Temperatur (in Graden Celsius)

B den Barometerstand (in Millimetern)

b die Tension des Wasserdampfes bei Beobachtungstemperatur (in Millimetern).

Für die bei der Verbandstoff-Kontrolle zulässige Analysen-Latitude erscheint eine Berücksichtigung der Löslichkeit des Sauerstoffs in der Zersetzungsflüssigkeit nicht erforderlich.

Man wird auch hier die Analyse durch eine Bestimmung des Gehaltes des Verbandmaterials an Gaze ergänzen, um die Dosierung in üblicher Weise auf letztere beziehen zu können. Hierzu wägt man eine besondere Probe von etwa 5 g ein, kocht, beziehungsweise wäscht dieselbe nach einander mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und Äther aus, trocknet bei 100° C. und wägt. In dem gewonnenen Auszug hat man das Zink qualitativ nachzuweisen und kann es eventuell auch quantitativ bestimmen.

In einer fabrikmässig dargestellten 10-prozentigen Ektogangaze fanden wir nach den beschriebenen Methoden 3,71 % Zinksuperoxyd und 77,14 % bei 100° C. getrockneter Gaze. Demnach kommen auf 100 g lufttrockene Gaze (mit einem durchschnittlichen Wassergehalte von 5,75 %) 4,53 g Zinksuperoxyd, entsprechend 9,06 g 50-prozentigem, beziehungsweise 11,33 g 40-prozentigem Ektogan.

¹⁾ Edw. W. Morley, Smithsonian contributions to knowledge 1895.