

Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland.

Zeitschrift für wissenschaftliche und geschäftliche Interessen
der Pharmacie.

Gegründet von Dr. H. Hager 1859; fortgeführt von Dr. E. Geissler.

Herausgegeben von Dr. A. Schneider.

Erscheint jeden Donnerstag. — Bezugspreis vierteljährlich: durch Post oder Buchhandel 2,50 Mk., unter Streifband 3,— Mk., Ausland 3,50 Mk. Einzelne Nummern 30 Pf.

Anzeigen: die einmal gespaltene Petit-Zeile 25 Pf., bei grösseren Anzeigen oder Wiederholungen Preisermässigung. — Geschäftsstelle: Dresden-A., Pestalozzi-Strasse 11.

Leiter der Zeitschrift: Dr. A. Schneider, Dresden-A., Rietschel-Strasse 14.

An der Leitung theilhaftig: Dr. P. Süss in Dresden-Blasewitz.

N^o. 4.

Dresden, 24. Januar 1901.

XLII.

Jahrgang.

Der neuen Folge XXII. Jahrgang.

Inhalt: Chemie und Pharmacie: Ueber ein mehrfach verwendbares Laboratoriumsstativ für Schmelz- und Siedepunkt-Bestimmungen und ähnliche analytische Arbeiten. — Ueber die maassanalytische Bestimmung der Borsäure. — Analysengang der Faccesuntersuchung. — Japanische Lacke als Rostschutzmittel. — Therapeutische Mittheilungen. — Bücherschau. — Verschiedene Mittheilungen. — Briefwechsel.

Chemie und Pharmacie.

Ueber ein mehrfach verwendbares Laboratoriumsstativ für Schmelz- und Siedepunkt-Bestimmungen und ähnliche analytische Arbeiten.

Von Professor Dr. H. Kunz-Krause.

Aus dem Laboratorium der chemischen Abtheilung der Thierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Eine der sichersten und dabei am schnellsten zum Ziele führenden Methoden zur Identificirung eines gegebenen festen, bezw. flüssigen Körpers beruht bekanntlich auf der Bestimmung des Schmelz-, bezw. Siedepunktes. Da fernerhin der sonst normale Schmelz-, bezw. Siedepunkt einer Substanz schon bei Gegenwart geringer Mengen von Fremdkörpern, d. h. von Verunreinigungen relativ beträchtliche Abweichungen zeigt, so ist in diesen Methoden weiterhin ein bequemes und daher in pharmaceutischer Hinsicht besonders wichtiges Mittel zur Feststellung der chemischen Reinheit derartiger Substanzen gegeben.

Obwohl daher die Ermittlung gerade dieser beiden physikalischen Constanten mit am frühesten in die analytische Praxis der chemischen Laboratorien Eingang gefunden hat, wurde dieselbe selbst in der dritten Ausgabe des Arzneibuches noch nicht zur Prüfung der hierbei in Frage kommenden Arzneimittel herangezogen.

Eine durchgreifende Aenderung haben nun aber diese Verhältnisse mit der am 1. Januar dieses Jahres in Kraft getretenen vierten Ausgabe des Arzneibuches insofern erfahren, als die in den früheren Ausgaben des Arzneibuches auch schon enthaltenen Angaben zunächst der Schmelzpunkte nicht mehr lediglich eine vervollständigende Beschreibung der Eigenschaften der betreffenden Körper darstellen, sondern den Character von Normen für die jeweilig auszuführenden Prüfungen erhalten haben. Diese principiell durchgeführte Forderung der Ermittlung der Schmelzpunkte darf, abgesehen von den übrigen neu aufgenommenen analytischen Methoden,

als eines der charakteristischsten Merkmale der Neuauflage des D. A.-B. bezeichnet werden. Durch die damit verwirklichte Uebertragung der Fortschritte wissenschaftlicher Methodik auf das Gebiet der practischen Pharmacie ist der Neuauflage unseres Arzneibuchs der Stempel eines auf der Höhe stehenden wissenschaftlichen Gesetzbuches verliehen worden, dessen erhöhte Anforderungen zugleich ein ehrendes Vertrauen auf das Wissen und Können des einzelnen Apothekers, wie auf die Gewissenhaftigkeit des gesammten deutschen Apothekerstandes in sich schliessen. Für diese erneute Wahrung des alten wissenschaftlichen Rufes der deutschen Pharmacie und die damit gleichzeitig zum Ausdruck gebrachte Absicht, derselben ihren Character als wissenschaftliche Berufsart auch fernerhin unverändert zu erhalten, gebührt der Commission zur Ausarbeitung des D. A.-B. die rückhaltlose Anerkennung und der Dank aller betheiligten Kreise.

Obwohl nun den jüngeren Fachgenossen gegenwärtig während des Studiums überall Gelegenheit geboten sein dürfte, sich auch mit den wichtigsten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden, zu denen die Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte gehört, vertraut zu machen, so liegt doch die Zeit noch nicht sehr weit hinter uns, wo derartige Arbeiten, wie u. A. auch die Maassanalyse, noch nicht zu den Gegenständen der programmatischen practischen Unterweisung im Laboratorium gehörten.

Den in Form gelegentlicher Befragungen über die Methodik der mehrgenannten Bestimmungen, wie über die dazu geeigneten Apparate an mich herangetretenen Anregungen verdankt das im Nachstehenden beschriebene kleine Instrumentarium seine Entstehung, in welchem ich alle diejenigen Apparate und Hilfsmittel vereinigt habe, welche sich mir auf Grund langjähriger Erfahrung als die zweckentsprechendsten bei derartigen Arbeiten ergeben haben.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt in der auch vom Arznei-

buch vorgeschriebenen, allgemein üblichen Weise in einseitig zugeschmolzenen, nur bei Fetten beiderseits offenen, sog. Schmelzpunktröhrchen. Dieselben bestehen aus 6—7 cm langen Capillarröhrchen von höchstens 1 mm lichter Weite, zu deren Herstellung zerbrochene Probirgläser, welche ja in keinem Laboratorium fehlen dürften, eine letzte nützliche Verwendung finden. Die Bestimmung selbst soll nach der in der Vorrede, S. XVI und XVII gegebenen Vorschrift des Arzneibuchs nun aber durchgängig in derselben Weise, nämlich unter Verwendung eines etwa 30 mm weiten Reagensglases als Behälter für die betreffende Heizflüssigkeit — bei Fetten Wasser, in allen übrigen Fällen Schwefelsäure — und zwar derart ausgeführt werden, dass das Schmelzpunktröhrchen, an einem Thermometer befestigt, in die Heizflüssigkeit eingetaucht wird. Zur Befestigung dient bei Verwendung von Wasser als Heizflüssigkeit am besten ein wenige Millimeter breiter Abschnitt Gummischlauch, bei Verwendung von Schwefelsäure ein dünner Platindraht.

Aus dem im Deutschen Arzneibuch der Durchmesser-Angabe des Heizgefässes vorgesetzten „etwa“ dürfte zu folgern sein, dass derselben keine principielle Bedeutung beigelegt, sondern damit nur eine allgemeine Andeutung über Form und Grösse der zu wählenden Heizgefässe gegeben werden sollte. Da, wie bekannt, bei Verwendung des hier in Frage kommenden Apparates eine regelmässige Durchmischung der Heizflüssigkeit Vorbedingung für die Genauigkeit einer Schmelzpunktbestimmung ist und daher bei den Fetten (Vorrede S. XVII) auch ausdrücklich gefordert wird, so würde dies bei Verwendung eines nur 30 mm weiten Heizgefässes lediglich unter gleichzeitiger Verwendung des das Schmelzpunktröhrchen tragenden Thermometers als Rührer zu verwirklichen sein. Dass aber die Bestimmung bei bewegtem Beobachtungsobject an Genauigkeit verliert, liegt auf der Hand, zumal wenn, wie bei den Fetten, der Punkt festzustellen ist, wo

das Fettsäulchen in die Höhe schnell, d. h. sich selbst in Bewegung setzt.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass es sich bei der Bestimmung hoch liegender Schmelzpunkte, wie z. B. von Acidum camphoricum (186°), Atropinum sulfuricum (180°), Camphora (175°), Cocainum hydrochloricum (183°), besonders aber von Hydrastininum hydrochloricum (210°) und Coffeinum (230,5°) in dem von dem Arzneibuch vorgeschriebenen offenen Heizgefäß empfiehlt, die Oeffnung desselben mit einer kleinen durchbohrten Asbestplatte zu bedecken, da die Schwefelsäure, trotz ihres bei 330° liegenden Siedepunktes, schon unterhalb 200° beginnt, höchst belästigende Dämpfe auszustossen (s. unten).

In dem im Anschluss hieran, an erster Stelle, beschriebenen Apparat dürfte sowohl den Forderungen des Arzneibuchs, wie den oben erörterten Voraussetzungen für eine einwandfreie Schmelzpunktbestimmung Rechnung getragen sein, während der Beigabe des weiterhin beschriebenen Apparates für hoch schmelzende Substanzen die Absicht zu Grunde liegt, das kleine Instrumentarium auch speciell für chemische Laboratorien brauchbar zu gestalten, in denen höher als 150° liegende Schmelzpunkte häufiger noch als in der pharmaceutischen Praxis zur Beobachtung kommen.

1. Schmelzpunkt-Bestimmungsgesetz für niedrig schmelzende Substanzen (Fig. 1). Das cylindrische Heizgefäß mit halbkugeligem Boden wird in den kleineren der beiden beigegebenen Ringe eingehängt. Die Erhitzung geschieht am besten über kleiner, aber freier Flamme, d. h. ohne Drahtnetz, oder aber auf bezw. über dem beigegebenen Drahtnetz, welches in diesem Falle auf den grösseren Ring gelegt wird. Es empfiehlt sich, bei letzterer Anordnung — wenigstens bei niedrig schmelzenden Substanzen — das Heizgefäß derart aufzuhängen, dass zwischen dem Boden desselben und dem Drahtnetz ein Zwischenraum von 1 bis 2 mm gelassen wird, da bei dieser Versuchsanordnung die Erwärmung der Heizflüssigkeit eine gleichmässiger ist.

Zur gleichmässigeren Vertheilung der Wärme dient ein in zwei Exemplaren beigegebener Rührer bekannter Construction, von denen der eine, zur Verwendung in Wasser bestimmt, in seinem ringförmig gebogenen Theile, zur grösseren Sicherheit gegen ein Durchschlagen des Bodens, mit Kautschukschlauch überzogen ist. Die Auf- und Niederbewegung wird in bekannter Weise mit Hilfe einer über eine feste Rolle laufenden Schnur bewirkt. Als Heizflüssigkeit kann für Substanzen, deren Schmelzpunkt



Fig. 1.

Fig. 2.

nicht höher als 50° liegt (bezw. bei Fetten soll), Wasser verwendet werden. Für höher schmelzende Substanzen ist dieses letztere, wegen der bei ca. 60° an der Innenwand des Heizgefäßes bereits beginnenden Dampfperlenbildung, nicht mehr verwendbar. An Stelle von Wasser ist alsdann Paraffin. liquid., bezw. geschmolzenes Paraffin. solidum — dieses jedoch nur mit der Vorsicht, dass man dasselbe nicht in dem (gläsernen) Heizgefäß erstarren lässt, da anderenfalls letzteres in Folge der beim Erkalten eintretenden Ausdehnung des Paraffin. solid. zersprengt würde¹⁾, oder aber — nach Vorschrift des Arzneibuches, und

¹⁾ Eigene Beobachtung des Verfassers.

zwar besser — concentrirte Schwefelsäure zu verwenden.

Handelt es sich nun um die Bestimmung relativ hoch — über 150 bezw. 200° — liegender Schmelzpunkte, so wird, wie schon eingangs erwähnt, das Arbeiten mit diesen letztgenannten Heizflüssigkeiten in dem vorbeschriebenen, offenen Apparate mehr und mehr unbequem, und zwar wegen der ungehinderten und dadurch belästigenden Entwicklung — bei Verwendung von Paraffin — unangenehm riechender und ausserdem in höherer Temperatur zur Entzündung neigender Kohlenwasserstoffe, bezw. — bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure — von Dämpfen von Schwefelsäurehydrat.

Derselbe besteht aus einem kleinen Rundkolben, in welchen ein Probirglas derart eingehängt werden kann, dass dasselbe durch drei vorstehende Nasen schwebend erhalten wird. Der Rundkolben wird zu $\frac{2}{3}$ und zu gleicher Höhe auch das Probirglas mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, zu welcher man zum Zweck dauernder Farbloshaltung ein stecknadelkopfgrosses Stückchen Kaliumnitrat giebt. Zur Befestigung des Kölbchens am Stativ dient die mit Stellschraube versehene, federnde Klemme. In das Probirglas taucht das in seinem federnden Halter befestigte Thermometer, welches an seinem unteren Ende das mit einem dünnen Platindraht befestigte

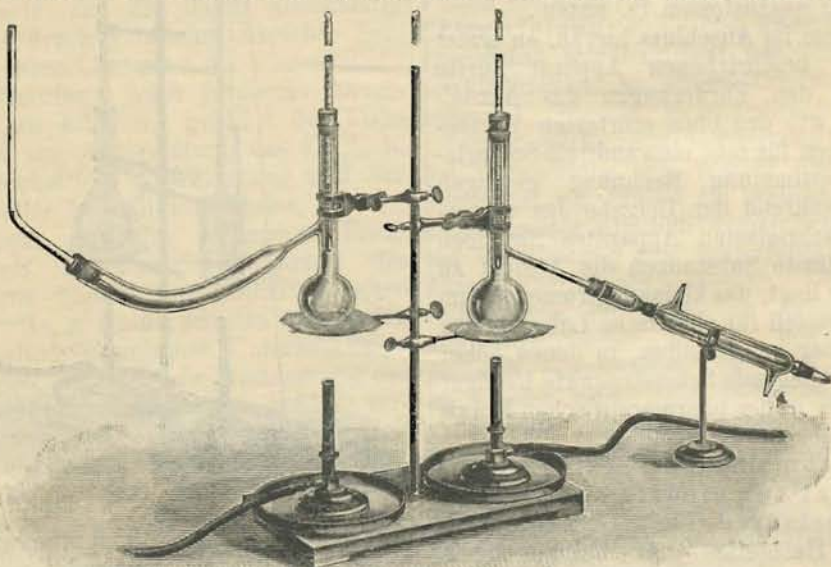


Fig. 3.

Fig. 4.

Hierzu kommt bei Verwendung von concentrirter Schwefelsäure noch die weitere Unbequemlichkeit, dass der Apparat nach jedesmaligem Gebrauch entleert werden muss, da anderenfalls die Säure, in Folge von Wasseraufnahme aus der Luft, schon nach kurzer Zeit unbrauchbar wird, bezw. in Folge der damit verbundenen Volumvermehrung überläuft. Diese Uebelstände werden vermieden durch den in Fig. 2 dargestellten

2. Schmelzpunkt-Bestimmungsapparat für hoch schmelzende Substanzen bekannter Construction²⁾.

Schmelzpunktröhrchen mit der Substanz trägt. Die Erhitzung geschieht auf dem, auf den grösseren Ring gelegten Drahtnetz. Um ein Verlaufen der Heizflüssigkeit, besonders der Säure, bei etwaigem Zerspringen des Kölbchens, wie auch des oben beschriebenen cylindrischen Heizgefässes zu verhüten, ist ein flacher, parallelwandiger Bleiteller beigegeben, welcher unter das Heizgefäss zu stellen ist und in dessen Mitte der Brenner zu

²⁾ Dieser Apparat wurde zuerst von Gräbe (Ann. Chem. Pharm. 238, 320) beschrieben und empfohlen.

stehen kommt. Abgesehen von der jedenfalls nicht zu unterschätzenden Annehmlichkeit, dass dieser Apparat jede Belästigung durch Dämpfe ausschliesst, bietet derselbe den weiteren Vortheil, einmal hergerichtet, durch Monate hindurch in gebrauchsfertigem Zustand zu verbleiben, vorausgesetzt, dass das Probirglas nach jedesmaligem Gebrauch mit einem weich geklopften und in geschmolzenes Paraffin getauchten Kork verschlossen wird.

3. Siedepunkt-Bestimmungsapparat (Fig. 3). Obwohl die Ermittlung der Siedepunkte auch von der Neuausgabe des Arzneibuchs noch nicht ausdrücklich gefordert wird, so sind Angaben über die Siedepunkte bei der Mehrzahl der hier in Betracht kommenden flüssigen Arzneimittel, so unter Anderem bei den meisten ätherischen Ölen, zum Theil auch, wie bei Menthol, Naphthalin und Paraldehyd, neben den Schmelzpunkten aufgenommen.

Aus diesem Grunde, wie mit Rücksicht auf den Umstand, dass, wie die Schmelzpunkt-Bestimmung, so auch eine einfache Siedepunkt-Bestimmung werthvolle Aufschlüsse über Identität und Reinheit, z. B. eines flüssigen Körpers aus der Reihe der sog. neuen Arzneimittel, zu liefern vermag, und dass auch diese Methode schon darum mehr, als dies bisher der Fall war, ebenfalls Eingang in unsere pharmaceutischen Laboratorien finden sollte, glaubte ich auch von diesem Gesichtspunkte aus diese Methode bei der Zusammenstellung des kleinen Instrumentariums berücksichtigen zu sollen.

Der für die Ermittlung des Siedepunkts bestimmte Apparat besteht aus einem sog. *Anschütz'schen* Fractionirkölbchen mit erweitertem und nach aufwärts gekrümmtem Seitenrohr. Dieses letztere dient direkt als Vorlage und ermöglicht auch die Gewinnung einzelner Fractionen. Bei der Prüfung niedrig siedender Flüssigkeiten wird dasselbe noch mittelst Kork mit einem beiderseits offenen, an seinem unteren Ende schief abgeschliffenen und nach oben gebogenen Glasrohre als Luftkühler verbunden.

Nach dem Einbringen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Hilfe eines genügend langen Trichterrohres wird das Siedekölbchen durch einen, das Thermometer tragenden Kork derart verschlossen, dass das Quecksilbergefass des Thermometers sich noch unterhalb des Seitenrohrs befindet, damit das Quecksilbergefass vollständig von den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit umspült wird. Hierauf wird das Kölbchen mit der mehrerwähnten federnden Schraubeklemme am Stativ befestigt. Die Siedepunktbestimmungen sind ohne Verwendung des Drahtnetzes, d. h. über freier Flamme auszuführen. Macht sich mit Rücksicht auf den besonders tief liegenden Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz, wie z. B. bei Aether und Alkohol, eine stärkere Kühlung nöthig, oder aber soll mit der Bestimmung des Siedepunkts zugleich eine Trennung der zu untersuchenden Substanz in mehrere Fractionen verbunden werden, so empfiehlt es sich, den in Fig. 4 wiedergegebenen

4. Apparat für fractionirte Destillation anzuwenden.

Derselbe besteht aus einem sog. Fractionirkölbchen mit schräg absteigendem, aber geradem Seitenrohr. Für die Untersuchung von Substanzen, deren Siedepunkt nicht viel höher als 100° liegt, wird letzteres mit dem beigegebenen *Liebig'schen* Kühler verbunden, welcher seinerseits auf den kleinen federnden Gabelträger zu liegen kommt. Bei höher — zwischen 100 bis 200° — siedenden Substanzen ist an Stelle des von kaltem Wasser durchflossenen der leere Kühler, bezw. das aus dem Kühlermantel herausgenommene Innenrohr allein, bei oberhalb 200° siedenden Flüssigkeiten lediglich das Fractionirkölbchen zu verwenden.

Zur Verhinderung des Stossens der erhitzten Flüssigkeiten empfiehlt es sich, in die Siedekölbchen stets einige Capillarrohren einzubringen, welche genügend lang sein müssen, damit sie auf dem Boden des Kölbchens senkrecht stehen.

Ausser für die unter 1 bis 4 erörterten Zwecke ist noch in mehrfacher

anderer Weise eine den Bedürfnissen der pharmaceutisch-chemischen Praxis Rechnung tragende Verwendbarkeit des Stativs vorgesehen. So ist die Verwendung als

5. Filtrirgestell (Fig. 5a) durch die beiden Ringe von verschiedenem Durchmesser ermöglicht, von denen der grössere ausserdem, wie oben bereits erwähnt, wo nöthig, als Unterlage für das Drahtnetz bei den im Vorhergehenden be-

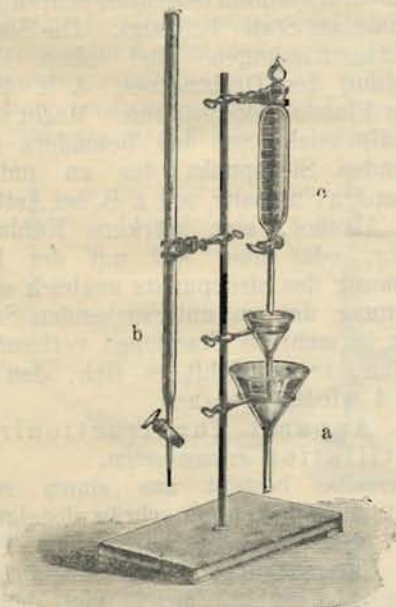


Fig. 5.

Ueber die maassanalytische Bestimmung der Borsäure.

Bei der erhöhten Aufmerksamkeit, welche der Verwendung von Conservierungsmitteln im Allgemeinen und der Borsäure und deren Salzen im Besonderen in neuerer Zeit von den verschiedensten Seiten gewidmet wird, und im Hinblick auf die Thatsache, dass ein grosser Theil conservirter Fleischwaren, insbesondere solche ausländischen Ursprungs, stark mit Borsäure imprägnirt befunden wurden, mit Rücksicht ferner darauf, dass mit Eifer Beanstandungen erfolgen wegen Gehaltes an Borsäure bzw. borsäuren Salzen in den er-

schriebenen Operationen der Schmelz- und Siedepunktbestimmung dient. Die an beiden Ringen vorgesehene Oeffnung ist bestimmt, die seitliche Entfernung der Trichter auch vor beendeter Filtration zu ermöglichen und gestattet u. A. auch eine bequeme Aufhängung der Handwaagen zum Zweck der Justirung.

Handelt es sich um die Filtration nur kleiner Flüssigkeitsmengen, bzw. um die Abtrennung minimaler Mengen von Sedimenten, wie z. B. bei bacteriologisch- und physiologisch-mikroskopischen Arbeiten, so lässt sich zum Halten der in derartigen Fällen verwendeten kleinsten Trichter zweckmässig die federnd wirkende kleine Klemme verwenden, welche bei den Schmelzpunktbestimmungen zum Halten des Thermometers bestimmt ist. Schliesslich ermöglicht die sonst zur Befestigung der Siedekölbchen dienende federnde Schraubenklemme die Verwendung des Stativs als

6. Bürettenhalter (Fig. 5b) und Halter für Schüttelröhren (Fig. 5c), wie solche bei den Alkaloidbestimmungen angewandt werden.

Der Apparat in obiger Zusammenstellung ist von dem Mechaniker der Königlichen Thierärztlichen Hochschule, Herrn *Eugen Albrecht*, zu beziehen, welcher denselben in seiner Gesamtheit zum D. R. G.-M. angemeldet hat.

Dresden, im Januar 1901.

wähnten Fleischconserven, und mit Rücksicht endlich darauf, dass die Beantwortung der Frage einer eventuellen Gesundheitsschädlichkeit eines boracirten Nahrungsmittels unbedingt die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Borsäure in dem betreffenden Präparat nöthig macht, wird der Nahrungsmittel-Chemiker in Zukunft häufiger in die Lage versetzt, neben dem qualitativen Nachweis auch die quantitative Bestimmung der Borsäure auszuführen.

Wir besitzen nun in dem von *Jörgensen*¹⁾ mitgetheilten Verfahren eine Methode, die in überraschend einfacher Weise

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, 5.