

Titre: 1 Grm. Eisensalz = 20 CC. war, erforderten 19,6 CC. davon = 0,98 Grm. Eisensalz. Diese mit 0,182 (I, S. 218) multiplicirt geben 0,17836 Grm. Phosphorsäure in 50 CC. Harn, also 0,35672 Proc. Phosphorsäure.

18,2 CC. Harn ebenso behandelt erforderten 7,5 CC. Chamäleon = 0,375 Grm. Eisensalz = 0,375 Proc. Phosphorsäure.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure.

In Dingler's polytechnischem Journal (Bd. 148, S. 209) ist aus den Comptes rendus Monier's Methode, die oben genannten drei Säuren durch Chamäleon zu bestimmen, mitgetheilt. Ich hatte die beiden ersten Säuren in gleicher Art zu bestimmen versucht, wegen der Unsicherheit der Zahlen aber die ganze Sache reponirt. Da jetzt derselbe Gegenstand von anderer Seite in die Wissenschaft eingeführt ist, und überhaupt für diese drei Säuren auch keine andere Bestimmungsmethoden existiren, so will ich aus meinen Notizen das Bezügliche mittheilen.

Die drei genannten Säuren in stark saurer Lösung zerstören die Farbe des Chamäleons in gleicher Weise. Anfänglich verschwindet das Chamäleon äusserst schnell und es tritt eine gelbe Farbe auf, welche beweist, dass sich secundäre Zersetzungsproducte bilden, und dass nicht diese Säuren sogleich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Bei weiterem Zusatz von Chamäleon verschwindet die gelbe Farbe vollständig und die Flüssigkeit wird wasserhell, dagegen tritt die Entfärbung immer langsamer ein, so dass man gegen Ende sehr unsicher ist, ob die Farbe stehen bleibt oder nicht, weil sie überhaupt so spät verschwindet, dass sie mit der freiwilligen Entfärbung verdünnter Chamäleonlösungen fast zusammenfällt. Diese Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation hatte mich veranlasst, die Methode nicht im Abschnitt „Chamäleon“ aufzunehmen. Es kommt noch hinzu, dass wenn man die langsam sich entfärbenden Flüssigkeiten längere Zeit in der Ruhe stehen lässt, so haben sie sämmtlich die Eigenschaft erlangt, die ersten Zusätze Chamäleon wieder augenblicklich zu entfärben. Man sieht daraus, dass auch in der entfärbten Flüssigkeit fortschreitende chemische Veränderungen stattfinden.

Wenn man nun diese Zahlen, einschliesslich ihrer Unsicherheit, die aber durch den Mangel aller anderen Bestimmungsmethoden einigermaassen durchzusehen ist, erhalten hat, so giebt es zwei Methoden, sich derselben zur Erlangung des analytischen Resultates zu bedienen. Entweder man macht sich titrirte Flüssigkeiten der reinen Säuren, etwa

1 Grm. zu 100 CC. gelöst, und nimmt davon 10 CC. heraus, um den Titre des Chamäleons auf dieselbe Säure zu stellen, oder man bestimmt den Titre des Chamäleons mit Eisendoppelsalz und reducirt die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon auf dieses Salz, aus welchem man durch einen mit reinen Stoffen ermittelten Factor das Gewicht der in Rede stehenden Säure bestimmt.

Die erste Methode, welche Monier angewendet hat, ist mit dem Uebelstande behaftet, dass man jedesmal frische Titresubstanzen abwägen muss, weil dieselben in Lösung nicht haltbar sind. Es ist deshalb der Eisensalztitre vorgezogen worden.

Es wurden von den drei Säuren jedesmal 0,1 Grm. abgewogen und diese mit einem Chamäleon autitriert, von welchem der Titre war: 1 Grm. Eisensalz = 22,6 CC.

0,1 Grm. Gerbsäure	= 66,2 CC. Chamäleon	= 2,93 Grm. Eisensalz,
0,1 „ Gallussäure	= 84 „ „	= 3,7168 „ „
0,1 „ Pyrogallussäure	= 108,8 „ „	= 4,814 „ „

Der auf Eisensalz reducirte Factor wird erhalten, wenn man 0,1 Grm. durch die Gramme des Eisensalzes dividirt. Es ist demnach:

Eisensalz	× 0,03413	= Gerbsäure,
„	× 0,0269	= Gallussäure,
„	× 0,02077	= Pyrogallussäure.

Dass hier die drei Säuren mit derselben Substanz, Chamäleon, bestimmt werden, ist kein Vorwurf, denn Chamäleon bestimmt niemals die Natur einer Substanz, sondern nur ihre Menge, wenn ihre Natur bekannt ist. Es muss also immer durch anderweitige Versuche ermittelt sein, welche Substanz vorhanden ist.

Monier giebt an, dass Gallus- und Pyrogallussäure durch Chamäleon in Kohlensäure und Wasser wie Kleesäure verwandelt wurden, dagegen bei Gerbsäure entstand ein noch unbekanntes Zwischenproduct. Die Arbeit enthielt übrigens keine einzige Thatsache zur Unterstützung dieser Angabe, im Gegentheil spricht das schon oben erwähnte lange Nachbleichen dagegen. Wir können jedoch aus den obigen Thatsachen die Frage näher beleuchten.

Wenn die Formel der Gerbsäure $C_{18}H_8O_{12} = 212$ ist, so würde nach dem Versuche 1 At. Tannin (212) = 5863,4 Grm. Eisensalz sein; und da 2 At. Eisensalz (= 392) 1 At. Sauerstoff aufnehmen, so nehmen die 5863,4 Grm. Eisensalz $\frac{5863,4}{392} = 14,6$ At. Sauerstoff auf.

Die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ fordert aber 32 At. Sauerstoff, nämlich 36 At. auf die 18 At. Kohlenstoff, 8 auf die 8 At. Wasserstoff, zusammen 44 At., von denen die bereits vorhandenen 12 At. abgehen, so dass 32 At. übrig bleiben. Die aufgenommene Menge Sauerstoff ist also noch nicht die Hälfte der der Formel entsprechenden Menge.

Die Formel der Gallussäure, $C_7H_3O_5 + HO = 94$, erfordert 12 At.

Sauerstoff, während die auf Eisendoppelsalz reducirte Menge Chamäleon nur 9,66 At. beträgt.

Ebenso entspricht die auf die Pyrogallussäure, ($C_6H_3O_3 = 63$), verbrauchte Menge Sauerstoff nur 6,79 At., während die Formel 12 At. verlangt.

Man ersieht daraus, dass Moniers Behauptung jedes Grundes entbehrt, und dass alle drei Säuren nur auf Zwischenstufen der Oxydation stehen bleiben, woraus sich die Unsicherheit in der Ableitung des Chamäleons erklärt. Bei der Kleesäure geht die Entfärbung gegen Ende immer rascher, weil das Zurückbleibende immer reine Kleesäure ist, und die oxydirte als Gas entweicht. Je mehr Sauerstoff aber ein Körper bereits aufgenommen hat, desto schwieriger geschieht eine fernere Aufnahme, wie auch bei Chlor im Chloral.

Von diesen Bestimmungen ist jene der Gerbsäure von grösserer Bedeutung, als die der beiden anderen Säuren. Man zieht die Substanzen (10 Grm.) mit kochendem Wasser, welches angesäuert ist, aus, filtrirt in eine 500 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an und titrirt 100 CC. daraus mit Chamäleon aus.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Opium, Morphinum.

Die Versuche, das Morphinum, als den wichtigsten Bestandtheil des Opiums, der Bürette zu unterwerfen, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Die desfallsigen Versuche sind von Kieffer angestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 103, S. 271) mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt, und zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten.

Bei dem Morphinum sind es zwei Eigenschaften gewesen, auf welche sich die einzuschlagenden Methoden gründen sollten: seine Alkalität und seine Zerstörbarkeit durch oxydirende Körper.

Die Alkalität des Morphiums ist so schwach und sein Atomgewicht so hoch, dass von dieser Eigenschaft kein wesentlicher Nutzen gezogen werden konnte. Nach der Formel würde 1 CC. Normalsäure 0,303 Grm. krystallisirtes Morphinum vorstellen, und ein ganzes Gramm Morphinum würde nur 3,3 CC. Normalsäure darstellen. Bei einem dieserhalb angestellten Versuche wurde 0,1 Grm. Morphinum in 10 CC. Normalsalzsäure gelöst und dagegen 9,7 CC. Normalkali gebraucht, wonach 0,1 Grm. krystallisirtes Morphinum = 0,3 CC. Normalsäure ist. Ebenso wurde 1 Grm. Morphinum in 10 CC. Normalkleesäure gelöst, und 6,8 CC. Normalkali dagegen gebraucht, wonach 1 Grm. Morphinum = 3,2 CC. Normalsäure zu stehen käme, was mit der Voraussetzung ziemlich stimmte.