

Glück hin ohne Prüfung ihres Werthes und ihrer Aussichten von Specialitätenhändlern für einen kleinen Interessentenkreis, von Geheimmittelfabrikanten ohne irgend welche Ambition auf ärztliche Beachtung, chemischen Fabriken, die ohne Erfahrung auf diesem Gebiete coûte que coûte eine pharmaceutische Abtheilung besitzen, von Erfindern, die ihren therapeutischen Ideen eine praktische Folge geben wollten, ohne sich über ihre Aussicht zu vergewissern, und von solchen, die die vermeintlichen Erfolge anderer nicht schlafen lassen, obschon diese Erfolge sich fast stets nur in Form einer gewaltigen Reclame kund geben, — wenn man wie gesagt von all diesen unberechtigten und unnöthigen Producten absieht, dann bleibt in diesem Jahre noch kein Dutzend wirklicher neuer Arzneimittel übrig und bei diesen dürfte es vermuthlich schwer fallen, in Bezug auf chemische Einheitlichkeit, technische Durcharbeitung, pharmakologische Voruntersuchung und klinische Prüfung ein Fehl zu constatiren. Und wenn die Resultate der letzteren sich späterhin als nicht einwandfrei, ja vielleicht gar als unrichtig erweisen sollten, so würde dies und könnte dies nur durch die im Laufe der Zeit gesammelten Erfahrungen erfolgen, nicht aber durch eine Prüfung durch eine Centralstation und kritische Commission.

Und nicht diese beiden sind es, die eine endgültige Heilung der Schäden des Gebietes der neuen Arzneimittelfabrikation bewirken können, die bereits durch andere Ursachen, vor allem materielle Enttäuschungen angebahnt ist und sich durch die stete Verminderung der Zahl pharmaceutischer Neuheiten zweifellos bereits kundgiebt, sondern Aufklärung über das, was wirklich neue Heilmittel sind und das was künstlich von chemischer, pharmaceutischer und medicinischer Seite dazu gestempelt wird.

Und diese Aufklärung, wie sie auch durch vorstehende Zusammenstellung bezweckt ist, kann nur wirkungsvoll und befriedigend erzielt werden durch ein festes Zusammenwirken aller beteiligten Factoren, am leichtesten wohl durch eine Commission im Sinne von His, aber nicht kritischen Charakters und aus wenigen Medicinern bestehend, wie vorgeschlagen, sondern, wie dies auch die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Dresden als richtig anerkannt, durch eine aus Fachmännern aller beteiligten Disciplinen zusammengesetzte Commission **referirenden** Charakters.

Wenn eine solche Commission an einer Stelle, die nicht übersehen werden könnte, in einer Weise, die ihr die Spalten aller

Fachschriften öffnen würde, die Auch-Heilmittel, die wirklichen und die verkappten Geheimmittel ihres Nimbus entkleidete, die Aerzte über ihren wahren Charakter belehrte und hierdurch ihre Verordnung, Empfehlung oder gar Lancirung von ärztlicher Seite verhinderte, dann würden bald die eigentlichen „neuen Arzneimittel“ als solche erkennbar sein und sich befreit von allem Beiwerke in verhältnissmässig kleiner Zahl ihrem wahren Richter, der klinischen Erfahrung zum endgültigen Urtheilsspruche darbieten können.

Zur Bestimmung von Natriumthiosulfat, Natriumsulfat und Schwefelnatrium.

Von Dr. Dupré jun. und W. Korn.

Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium wird bekanntlich durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure unter Schwefelabscheidung und Entbindung von schwefliger Säure zerlegt:



Erwärmen begünstigt die Zersetzung. Essigsäure scheidet in der Kälte keinen Schwefel ab, wohl aber in der Wärme.

Die Schwefelabscheidung durch Essigsäure in der Wärme wird, wie wir gefunden haben, vollständig verhindert durch Zusatz von Natriumacetat im Verhältniss von mindestens 3 Moleculen Natriumacetat auf 1 Molecul Essigsäure.

Versuch 1. 40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung nach Zusatz von 10 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Essigsäure und 30 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Natriumacetatlösung eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten mit Jodlösung titirt. Verbraucht: 40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Versuch 2. 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung bei Gegenwart von 20 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Essigsäure und 60 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Natriumacetatlösung zwei Stunden gekocht. Verbraucht: 49,95 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Obige Reaction lässt sich zur Bestimmung von Natriumthiosulfat neben Natriumsulfat verwenden, da letzteres bei Gegenwart von Essigsäure und essigsaurem Natrium sowie Erhitzen quantitativ zerlegt wird, während Thiosulfat unverändert bleibt und nach dem Erkalten durch Jodlösung titirt werden kann.

Versuch 3. Eine Lösung, welche 0,1005 g Na_2SO_3 und 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung enthielt, mit Essigsäure (1 Mol.) und Natriumacetatlösung (3 Mol.) $1\frac{1}{2}$ Std. gekocht. Verbraucht: 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Versuch 4. 40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung + 0,1015 g Na_2SO_3 wie bei Versuch 3

$1\frac{1}{2}$ Std. gekocht. Verbrauch: 40.05 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Bei grösseren Mengen von Natriumsulfit neben beliebigen Mengen Thiosulfats ist es nur möglich durch sehr langes Kochen und auch dann noch unvollständig, die letzten Spuren der schwefeligen Säure zu vertreiben.

Versuche, die schwefelige Säure des Sulfits durch einen indifferenten Gasstrom, z. B. durch Wasserstoff schneller auszutreiben, blieben ohne Erfolg; dagegen gelang es, die letzten Spuren von Sulfit durch Hinzufügen geringer Mengen Kaliumchlorat zu oxydiren und dadurch die Kochdauer erheblich abzukürzen.

Versuch 5. 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung + 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumsulfitlösung mit 10 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Essigsäure und 30 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Acetatlösung 20 Minuten gekocht; hierauf 1 g KClO_3 hinzugefügt und das Kochen unterbrochen. Verbrauch: 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Versuch 6. 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung + 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Sulfitlösung mit 10 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Essigsäure und 30 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Acetatlösung wie oben 40 Minuten gekocht und mit KClO_3 behandelt. Verbrauch: 29,95 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Dass bei kurzer Einwirkung in der Wärme Kaliumchlorat ohne bemerkenswerthen Einfluss auf Thiosulfat ist, zeigen die Versuche 7 und 8.

Versuch 7. 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung + 5 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Essigsäure und 15 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Acetatlösung 15 Minuten gekocht; hierauf circa 1 g KClO_3 hinzugefügt und das Kochen unterbrochen. Verbrauch: 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Versuch 8. 40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung mit 30 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Acetatlösung und 10 ccm $\frac{2}{1}$ N.-Essigsäure $\frac{1}{2}$ Std. gekocht; im Übrigen analog Versuch 7. Verbrauch: 39,95 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Bei längerer Einwirkung in der Wärme wird Thiosulfat durch chloresaurer Kalium theilweise oxydirt, wie Versuch 9 zeigt.

Versuch 9. 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung mit Essigsäure und Acetat versetzt und bei Gegenwart von 1 g KClO_3 15 Minuten gekocht. Verbrauch: 8,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

Handelt es sich um die Bestimmung von Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und Schwefelnatrium nebeneinander, so ist zunächst eine Gesamttitrirung der drei Salze ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S} = a$) mittels Jodlösung auszuführen, indem man die Lösung der Salze zu der mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung fliessen lässt. In einer weiteren Probe von Substanz folgt

nach Ausfällung des Schwefelnatriums durch Cadmiumcarbonat¹⁾ und Theilung des Filtrats vom CdS-Niederschlage in zwei Theile Bestimmung des Thiosulfats + Sulfits ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = b$) nach der Methode von Finkener-Volhard²⁾ in der einen Portion des Filtrats, während die andere zur Bestimmung des Thiosulfats ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = c$) nach dem von uns angegebenen Verfahren dient.

Bei Anwendung namentlich geringer Mengen betragen die Differenzen in Folge unvermeidlicher Summirung der kleinen Fehler leicht 0,5 Proc., zuweilen etwas mehr, obgleich der Fehler bei der Titrirung 0,1 ccm nicht übersteigt.

Versuch 10. Angewandt: 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.- Na_2SO_3 + 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.- Na_2S .

$$a = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S} = 30 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$b = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = 19,95 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$c = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 10,05 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$a - b = \text{Sulfit} = 30 - 19,95 =$$

$$10,05 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$b - c = \text{Sulfit} = 19,95 - 10,05 =$$

$$9,9 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$c = \text{Thiosulfat} =$$

$$10,05 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

Versuch 11. Angewandt: 16 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 8 ccm $\frac{1}{10}$ N.- Na_2SO_3 + 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.- Na_2S .

$$a = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S} = 44,02 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$b = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = 24,0 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$c = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 16,05 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$a - b = \text{Sulfit} = 44,02 - 24,0 =$$

$$20,02 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$b - c = \text{Sulfit} = 24,00 - 16,05 =$$

$$7,95 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

$$c = \text{Thiosulfat} =$$

$$16,05 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung.}$$

Dass Thiosulfat in der Wärme bei Zusatz von genügend Natriumacetat durch Essigsäure nicht zerlegt wird, erklärt sich leicht auf Grund der Ionentheorie. Die Essigsäure ist eine an und für sich schon schwach dissociirte Säure, deren Dissociationsgrad durch Hinzufügen von Natriumacetat beliebig herabgedrückt werden kann. Ferner ist es eine für den Fall der Ionendissociation häufig nachgewiesene Thatsache, dass sich durch Erwärmen³⁾ entgegen der gewöhnlichen Anschauung die Dissociation herabmindern lässt.

Chemisches Laboratorium des Höheren Technischen Instituts Cöthen.

¹⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, S. 377.

²⁾ Treadwell, Analytische Chemie II, S. 450.

³⁾ Ostwald, Analytische Chemie, S. 145.