

Wasseranalyse. In der zuletzt angeführten Abhandlung — vor 25 Jahren — habe ich selbst den alkalimetrisch ermittelten Härtegleichwert noch unzutreffend als „temporäre“ (vorübergehende) Härte, den übrigen Teil der Härte als „bleibende“ Härte bezeichnet, bald darauf aber bin ich zu der für Berechnungszwecke einzig maßgebenden Unterscheidung und unzweideutigen Benennung als „Carbonat“-Härte und „Nichtcarbonat“-Härte übergegangen, welche erfreulicherweise von den Fachgenossen mehr und mehr als zweckmäßig anerkannt und auch gebraucht werden.

4. Was das empirische Verfahren der Ermittlung der zur Enthärtung erforderlichen Zusätze betrifft, so habe ich, so bedeutungsvoll mir auch die Feststellungen von Tillmans und Heublein erscheinen, bei meinen zahlreichen Enthärtungsversuchen doch einen irgend erheblichen Rückhalt von Ätzkalk in den Niederschlägen, wodurch ein störender Fehler verursacht werden könnte, nicht beobachtet. Zur Vermeidung von Fehlern bei der Anwendung der zuerst wohl von E. von Cochenhausen und von O. Binder in ähnlichen Ausführungen beschriebenen abgekürzten und direkten Bestimmungsverfahren habe ich, veranlaßt durch Versuche von P. Bilger und im Anschluß an die Veröffentlichung der besonderen Ausführungsweise von P. Drave, mich wiederholt kritisch geäußert (Chem.-Ztg. 33, 102, 901 [1909] und Angew. Chem. 23, 878, 1262, 2308ff. [1910]) und zuletzt Gelegenheit gehabt, Vorschläge zu einer zuverlässigeren und zweckmäßigeren Ausgestaltung der Drave'schen Arbeitsweise zu machen, deren verwickelter Teilungsmodus eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle in sich schließt und deren Formulierung auf alkalische Wässer nicht zutrifft.

[Zu A. 137.]

Colorimetrische Bestimmungen des Brucins im Gemenge mit Strychnin.

Von Dr. A. Wöber¹⁾.

(Eingeg. 19./4. 1918.)

Die meisten der bekannten Brucinfarbenreaktionen eignen sich bei Gegenwart von Strychnin nicht zur quantitativen Bestimmung des Brucins auf colorimetrischem Wege; entweder liefern sie keine vergleichbaren Färbungsintensitäten, oder das Reagens ist nicht indifferent gegenüber Strychnin, indem letzteres auch Färbungen gibt.

Die Salpetersäurereaktion hat Dowzard²⁾ zur colorimetrischen Bestimmung des Brucins vorgeschlagen. Er läßt auf das in 2%iger Schwefelsäure gelöste Alkaloidgemisch ein abgemessenes Volumen konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) einwirken.

Diese Reaktion hat den Nachteil, daß die ursprüngliche rotgelbe Färbung je nach der Konzentration der Alkaloidlösung mit verschiedener Geschwindigkeit an Intensität abnimmt, außerdem daß die konz. Salpetersäure schon nach einigen Minuten auf Strychnin unter Gelbfärbung einwirkt. Bei Verwendung von verdünnter wässriger Salpetersäure verliert die Reaktion an Empfindlichkeit und gibt keine gut vergleichbaren Färbungen.

Mit einigen Abänderungen liefert jedoch die Salpetersäurereaktion recht brauchbare Resultate. Man verwendet als Reagens ein Salpeter-Schwefelsäuregemisch von gleichen Volumina konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) und 20%iger Schwefelsäure und fügt nach Ausführung dieser Reaktion noch eine geringe Menge konz. Kaliumchloratlösung hinzu. Die dabei auftretende rotgelbe Färbung nimmt in gleichartigen Lösungen beim Stehen in vollkommenem Parallelis-

mus an absoluter Intensität zu und eignet sich bei Einhaltung der gegebenen Vorschrift recht gut zum Farbenvergleich.

Zur Untersuchung benötigt man:

1. eine Normalbrucinlösung, enthaltend 0,1 g wasserfreies Brucin in 100 ccm 1%iger chemisch reiner Schwefelsäure;
2. eine Strychninlösung, enthaltend 0,5 g Strychnin in 100 ccm 1%iger Schwefelsäure;
3. das Salpetersäurerereagens: 1 Vol. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) + 1 Vol. Schwefelsäure von 20 Gewichts-%;
4. eine gesättigte wässrige Kaliumchloratlösung.

Zur Analyse löst man einerseits 0,1 g des zu untersuchenden reinen Alkaloidgemisches in 20 ccm 1%iger Schwefelsäure durch Erwärmen, spült die Lösung mit 1%iger Schwefelsäure in einen Meßzylinder und füllt mit Schwefelsäure von gleichem Gehalte auf 30 ccm auf. Andererseits mißt man in einen zweiten Zylinder 20 ccm der Strychninlösung [2] (= 0,1 g Strychnin), läßt ein genau abgemessenes Volumen der Normalbrucinlösung [1] hinzufließen (die zum Vergleich nötige Menge wird am besten durch eine Vorprobe beiläufig bestimmt) und füllt mit 1%iger Schwefelsäure auf 30 ccm auf.

In jede der beiden kalten Lösungen läßt man gleichzeitig 10 ccm des Salpetersäurerereagens [3] (in 2 Eprouvetten abgemessen) einfließen, verröhrt, läßt 1 Min. stehen und fügt hernach gleichzeitig in jede der Mischung 2 ccm der Kaliumchloratlösung [4] (in 2 Eprouvetten abgemessen) hinzu, röhrt gut durch und füllt je nach der Farbenintensität auf 50 oder 100 ccm mit Wasser auf.

Nach dem Verrühren bis zur homogenen Farbenverteilung führt man die Lösungen sogleich in die Röhren eines Colorimeters über, oder in Ermangelung dessen in die Vergleichszylinder aus weißem Glas und macht sofort durch Abfließenlassen oder Abgießen eines Teiles der Flüssigkeit aus dem einen oder anderen Zylinder den Farbenton der beiden Lösungen völlig gleich. Bei Verwendung von gewöhnlichen Zylindern ist es vorteilhaft, Seiten- und Grundfläche derselben zur Abblendung des Lichtes mit schwarzem Papier zu umhüllen und durch einen an der Grundfläche des Papiers angebrachten runden Ausschnitt die Färbung der Lösungen gegen eine weiße Fläche zu betrachten. In bekannter Weise schließt man aus dem Brucingehalt der verwendeten Normallösung auf den der zu untersuchenden Lösung.

Diese Reaktion mit Salpetersäure und Kaliumchlorat ist etwas empfindlicher als die nach Dowzard; es lassen sich noch 0,1 mg Brucin in 50 ccm Lösung erkennen. In der Vergleichslösung muß wie angegeben Strychnin zugegen sein, da dieses ziemlich unabhängig von der Konzentration die Reaktion beeinflußt. Die Reagenzien zeigen in der Kälte erst nach längerem Stehen eine Einwirkung auf Strychnin, und man bekommt nach der Methode, wenn die Vergleichung sofort vorgenommen wird, recht gute Resultate.

Falls Salze des Strychnins und Brucins zur Untersuchung vorliegen, so werden die Basen durch Alkalisieren der Lösung und Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Mit 0,1 g des Abdampfrückstandes der Chloroformlösung nimmt man die Untersuchung vor.

Analysenresultate:

Verwendete Menge	Theoretischer Brucingehalt	Gefunden
0,1 g Strychnin-Brucingemenge .	0,0002 g	0,0003 g
0,1 g " "	0,0005 "	0,00041 "
0,1 g " "	0,002 "	0,00185 "
0,1 g " "	0,005 "	0,00509 "
0,1 g " "	0,01 "	0,009804 "
0,1 g " "	0,02 "	0,01976 "
0,1 g " "	0,05 "	0,04973 "

[A. 47.]

¹⁾ Mitteilung aus der K. K. Pflanzenschutzstation in Wien.

²⁾ Proceed. Chem. Soc. 18, 220 [1902].