

kannt ist, sagt *Bathurst*. Zum Bleichen ihrer Wäsche nehmen sie lieber Regen- als Brunnenwasser. — Ist die Tatsache an sich, daß ein Priester auch diesem ihm doch sehr entfernt liegenden Gebiet, wie Wäschebleiche, Beachtung schenkt, bemerkenswert, so ist noch viel erstaunlicher, daß er seinem *pabulum* — dessen Ähnlichkeit mit dem Sauerstoff hier besonders ins Auge springt — auch bleichende Wirkung zuschreibt, eine Analogie, wie ich sie in keinem anderen dieser „Sauerstoffsysteme“ sonst erwähnt fand.

Auch im Wasser fehlt dieser wichtige Bestandteil nicht, er ist zum Ernähren der Fische und der Wasserpflanzen unentbehrlich.

Die ungewöhnliche Vielseitigkeit *Bathursts* beweist ferner eine Bemerkung, die zeigt, daß er auch über die Möglichkeit eines *Unterseebootes* nachgedacht hat. Die hauptsächlichste Schwierigkeit eines solchen Fahrzeuges sieht er darin, daß der enge abgeschlossene Raum nicht die zum Atmen nötigen Luftmenge fassen kann: „*Atque isthoc quidem est, quod submarinae navigationis invento, alias utilissimo, imprimis obstaré videtur: quia scilicet nitrosum aeris pabulum, in navigio, sub aquis arctissime concluso, tot hominibus non facile sufficiat.*“

Bathurst befaßte sich auch mit der Lösung der Frage, weshalb nun das *pabulum nitrosum* für die Atmung so

wichtig sei. Hier greift er zum Analogieschluß und folgert, daß, wie der Körper durch die feste Nahrung, so werden Lunge, Herz und Nerven durch den salpetrigen Stoff am Leben erhalten. Die Verteilung des *pabulum* geschieht in der Lunge, wo die Adern eine große Oberfläche umspannen. Wie das Destillat viele Windungen durchläuft, so auch das *pabulum nitrosum* in der Lunge, so daß es vom Blut reichlich aufgenommen werden kann.

Die Ausführungen zeigen deutlich, daß *Bathurst* bei mancher unklaren Vorstellung doch auf dem richtigen Wege war, die Fragen, die die besten Chemiker damals lebhaft beschäftigten, zu lösen. Befaßte er sich als Arzt in erster Linie mit der Atmung, so zeigt das oben angeführte Experiment, daß er die Verbrennung als durchaus analogen Vorgang zum Atmen auffaßte. Die vage Definition des so wichtigen „*pabulum nitrosum*“ ist in der mangelhaften Entwicklung der Kenntnisse über die Gase begründet. — Man unterschied nur zwischen atembaren und schädlichen Gasen; feinere Unterschiede wurden nicht gemacht. Doch geht aus dieser Dissertation hervor, daß die Entwicklung auf dieser Linie gradenwegs zu der Theorie *Lavoisiers* führt. Und in diesem Sinne können wir den Priester *Bathurst* als einen Vorläufer des Begründers der Sauerstofftheorie ansehen.

[A. 19.]

Analytische Untersuchungen

Die Titration des Sulfations nach der visuellen Leitfähigkeitsmethode.

Von O. PFUNDT,

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.

(Eingeg. 10. Dezember 1932.)

Inhalt: Die konduktometrische Titration von Sulfaten mittels Bariumacetat wird untersucht und die Brauchbarkeit der Bestimmung durch gewichtsanalytische Vergleichswerte, insbesondere für Ammonsulfat, erwiesen. Dauer einer Titration 3 bis 4 min.

Die konduktometrische Titration des Sulfations ist bereits mehrmals untersucht worden¹⁾, doch hat sie sich augenscheinlich kaum in die Praxis eingeführt. Ein wesentlicher Grund hierfür ist wohl darin zu sehen, daß die Ausführung von Leitfähigkeitstitrations nach der früher allein zur Verfügung stehenden Telefonmethode

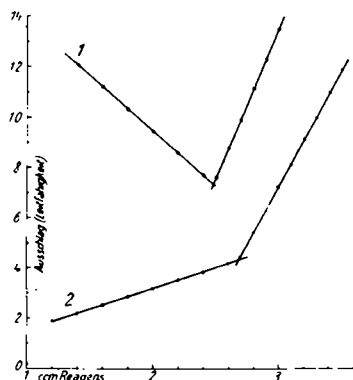


Abb. 1. Sulfattitration in Ammonsulfatlösung.

Kurve 1: mit Bariumacetat als Reagens.

Kurve 2: mit Bariumchlorid als Reagens.

etwas umständlich war. Die Ausarbeitung visueller Verfahren gab erneut Veranlassung, auch auf die Sulfattitration zurückzukommen²⁾. Dabei wurden die Bestimmungen teils bei Zimmertemperatur unter Zusatz von Alkohol³⁾, teils bei höherer Temperatur in rein wässriger

Lösung ausgeführt⁴⁾. Nach der ersten Methode dauert die Titration drei bis vier Minuten, nach der zweiten etwa doppelt so lange, wenn man von der für das Erhitzen erforderlichen Zeit absieht. Als Fällungsreagenzien kommen hauptsächlich Bariumchlorid und Bariumacetat in Betracht. Mit Bariumacetat ergibt sich wegen der kleineren Wanderungsgeschwindigkeit des Acetations die günstigere Kurvenform. (Vgl. Abb. 1.) *Kolthoff* gibt dem Bariumchlorid den Vorzug, um Schwierigkeiten zu vermeiden, die bei der Titration saurer Lösungen infolge der Pufferwirkung des Bariumacetats entstehen können⁵⁾. Enthält nämlich die titrierte Lösung eine starke Säure, so kann es vorkommen, daß das Ende der Sulfatfällung in der Titrationskurve nicht hervortritt, weil es durch denjenigen Knick überdeckt wird, der durch die beendete Umsetzung zwischen Acetat und starker Säure hervorgerufen wird.

Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch umgehen, so daß man das Bariumacetat als Fällungsreagens und gleichzeitig zum Abstumpfen geringer Mengen einer in der Probe etwa vorhandenen starken Säure verwenden kann. Der weitere Verlauf der Titrations vollzieht sich dann in Lösungen mit verhältnismäßig geringen Unterschieden des Säuregrades, was für die Sicherheit der Ergebnisse augenscheinlich günstig ist⁶⁾.

Die vorliegenden Untersuchungen bezogen sich in erster Linie auf Sulfattitrations in Ammonsulfat. Die Bestimmungen wurden auf visuellem Wege mit der Synchronapparat⁷⁾ (Abb. 2a) durchgeführt. Ebenso

¹⁾ I. M. *Kolthoff*, Konduktometrische Titrations, Steinkopff, 1923.

²⁾ *Jander* u. *Pfundt*, Die visuelle Leitfähigkeitstiteration, Enke, 1929.

³⁾ *Fehn*, *Jander* u. *Pfundt*, Ztschr. angew. Chem. **42**, 158 [1929].

⁴⁾ *Jander*, *Pfundt* u. *Schorstein*, Ztschr. angew. Chem. **43**, 507 [1930].

⁵⁾ *Kolthoff* u. *Kameda*, Ind. Engin. Chem., An. Ed. **3**, 129 [1931].

⁶⁾ Vgl. Anmerkung 1 und 2.

⁷⁾ *Pfundt*, Chem. Fabrik **2**, 184 [1929].

gut eignet sich die Apparatur mit Kontaktgleichrichter⁹⁾ oder diejenige mit Wechselstromgalvanometer⁹⁾ (Abb. 2b). Diese Einrichtungen arbeiten alle nur mit Netzstrom und werden von Spannungsschwankungen praktisch nicht beeinflusst¹⁰⁾.

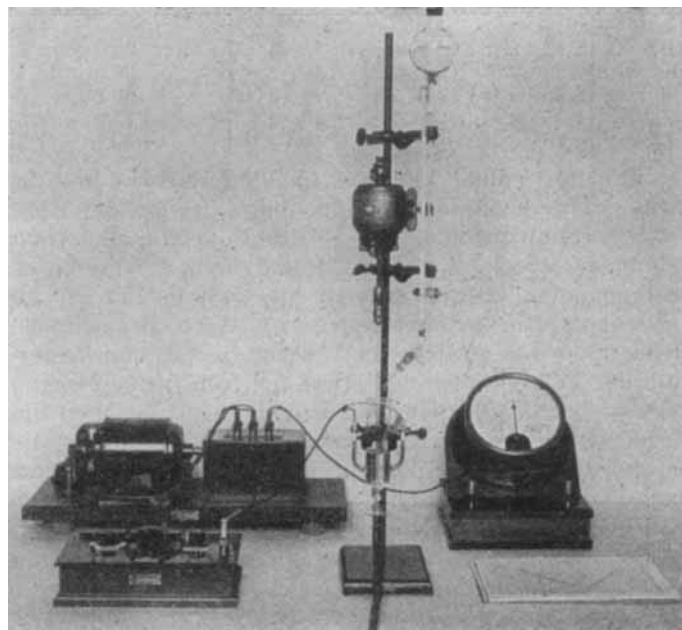


Abb. 2 a. Synchronapparat.

Das Leitfähigkeitsgefäß (vgl. auch Abb. 2a) hatte einen Hahn zum Ablassen der fertig titrierten Probe; ein elektrisch angetriebener Rührer sorgte für eine gute Durchmischung der Lösung während der Titration. — Eine Reihe von Versuchen wurde auch in der auf 100° erhitzten Lösung unter Verwendung eines Gefäßes mit Heizmantel (Abb. 3) durch-

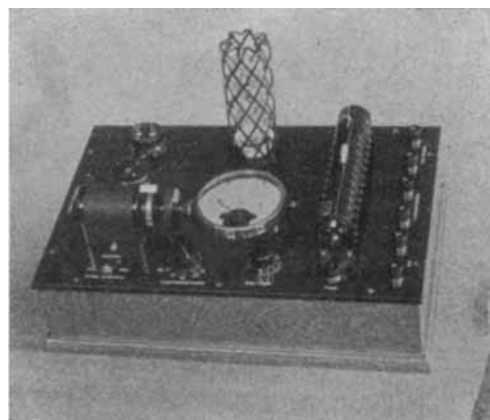


Abb. 2 b.

Meßschaltung zur Apparatur mit Wechselstromgalvanometer.

geführt¹¹⁾. Zur Konstanthaltung der Temperatur diente Wasserdampf, der in einem kleinen, elektrisch erhitzten Rundkolben erzeugt wurde. (Abdampf ist wegen seiner wechselnden Temperatur nicht geeignet.) Das Leitfähigkeitsgefäß ist mit einem kleinen Rückflußkühler versehen, dessen Schliff sich am Mantel befindet. Das Auslaufrohr der Bürette wird seitlich durch einen Tubus eingeführt; es soll in seiner ganzen Länge capillar sein, damit keine Störungen durch Erwärmung und dadurch verursachtes Abtropfen der Reagenslösung entstehen. Sehr praktisch ist die Verwendung der Druckbürette¹²⁾, weil sich diese stets in bequemer Höhe anbringen läßt. Alle Teile werden an einem Stativ befestigt,

⁹⁾ Rother, Jander u. Pfundt, Chem. Fabrik 5, 9, 19 [1932].

⁹⁾ Jander u. Schorstein, Angew. Chem. 45, 701 [1932].

¹⁰⁾ Hersteller: Gebr. Ruhstrat A.-G., Göttingen.

¹¹⁾ Vgl. Anm. 4.

¹²⁾ Jander u. Jahr, Ztschr. angew. Chem. 44, 977 [1931].

so daß die Einrichtung nicht unhandlich ist. Die austitrierte Lösung wird durch ein Bodenventil abgelassen; das Einmessen der neuen kann, wenn hierfür kein besonderer Tubus vorgesehen ist, durch das Kühlerrohr oder unter Anheben des Kühlers erfolgen. Das Arbeiten mit der Einrichtung ist sicher und bequem, weil sie stets zusammengesetzt bleiben kann.

Das Reagens enthält im Liter 30 bis 35 g des käuflichen Bariumacetats und 10 cm³ Eisessig. Es wird gegen eine bekannte Lösung desjenigen Sulfats eingestellt, das auch in den Proben zu titrieren ist. Bei Ammonsulfat eignet sich eine Lösung von 3,301 g des analysenreinen Salzes zu einem Liter, entsprechend 2 mg SO₃ pro cm³. Eine für die Einstellung der angegebenen Reagenslösung passende Menge dieser Standardlösung ist 20 cm³.

Damit das Bariumsulfat möglichst schnell ausfällt, wird der zu titrierenden Lösung Alkohol zugesetzt. Es ist ohne Nachteil der mit Toluol vergällte zu verwenden, so daß die Kosten hierfür bei einer Titration nur Bruchteile eines Pfennigs betragen. Beim Zugabe des Alkohols in konzentrierter Form erwärmt sich die Lösung ziemlich stark; die Titration darf aber erst be-

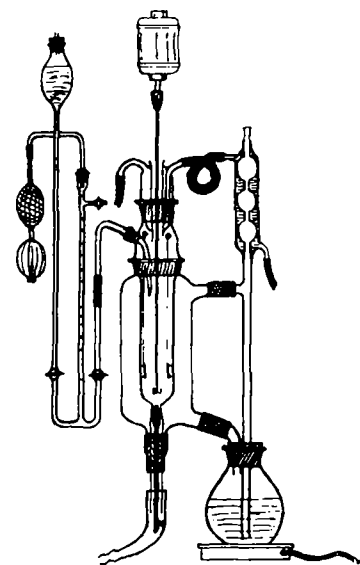


Abb. 3. Leitfähigkeitsgefäß mit Zubehör zum Titrieren bei höherer Temperatur.

ginnen, nachdem die Lösung wieder Zimmertemperatur angenommen hat. Praktischer ist es, den Alkohol wenigstens im Verhältnis 1 : 1 mit destilliertem Wasser verdünnt bereitzuhalten. — Das Gesamtvolumen der titrierten Lösung betrug bei den in Rede stehenden Versuchen stets etwa 60 cm³. Ein Alkoholgehalt bis zu 25 Vol.-% beeinflußt den Reagensverbrauch praktisch nicht. Bei dieser Konzentration wird die Leitfähigkeit unter den gewöhnlichen Bedingungen fast sofort nach dem Reagenszusatz konstant. Ist man aus irgendwelchen Gründen gezwungen, Lösungen mit höherem Alkoholgehalt zu titrieren, so sollte man auch das Reagens unter den gleichen Bedingungen einstellen.

Wie bereits anfangs erwähnt, ist ein geringer Gehalt der Lösung an starker Säure beim Titrieren mit dem angegebenen Reagens ohne schädlichen Einfluß. Bei einem größeren Säuregehalt muß die Lösung vor Beginn der Titration neutralisiert werden. Hierzu verwendet man am besten eine Lauge mit dem gleichen Kation wie dem des zu titrierenden Sulfats, im Falle der Titration von Ammonsulfatlösungen also Ammoniak. Einige diesbezügliche Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Einfluß von Säure.

Eingemessen (NH ₄) ₂ SO ₄ cm ³	Zusatz an n/10 Säure cm ³	Verbrauch an Bariumacetat cm ³
15	0	2,44
15	10 (Essigs.)	2,44—2,45
15	1 (Salzs.)	2,43—2,44
15	2 (Salzs.)	2,44
15	5 (Salzs.)	2,43—2,44
15	10* (Salzs.)	2,43—2,44

^{*)} Vorher neutralisiert und mit einigen Tropfen 0,1-n. Salzsäure wieder angesäuert.

Die Proportionalität von Sulfatmenge und Reagensverbrauch geht aus der Tabelle 2 hervor. Gleichzeitig ist ersichtlich, daß man mit einer gegen Ammonsulfat eingestellten Reagenslösung Kaliumsulfat bei Zimmertemperatur nicht titrieren kann. Bei 100° dagegen wird in Lösungen gleicher Normalität bei beiden Salzen auch der gleiche Reagensverbrauch gefunden. Da aber der Verbrauch bei Zimmertemperatur und Alkoholzusatz auch beim Kaliumsulfat leidliche Proportionalität mit der Sulfatmenge zeigt, kann zumindest unter den hier gewählten Bedingungen Kaliumsulfat auch nach der Schnellmethode titriert werden, wenn das Reagens in entsprechender Weise gegen Kaliumsulfat eingestellt ist.

Tabelle 2. Proportionalität zwischen Sulfatmenge und Reagensverbrauch bei Kaliumsulfat und Ammonsulfat.

Ein- gemessen cm ³	Ammonsulfat		Kaliumsulfat	
	Reagensverbrauch, cm ³		Reagensverbrauch, cm ³	
	Alkohol. Lsg. bei 20°	Wäßr. Lsg. bei 100°	Alkohol. Lsg. bei 20°	Wäßr. Lsg. bei 100°
10	1,68	1,68—1,69	1,64	1,68
15	2,52	2,52	2,44	2,52
20	3,34	3,34—3,35	3,25	3,34
25	4,20	4,19	4,02	4,18
50	8,41			

Bei Gegenwart von Nitraten erhält man unter den üblichen Bedingungen nach der Schnellmethode zu hohe Werte. In stark verdünnten Lösungen fällt diese Störung nach Kolthoff jedoch fort¹³⁾. Nach einigen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen ergibt die Titration der rein wäßrigen Lösung bei 100° in Gegenwart von Ammonnitrat auch unter den normalen Konzentrationsverhältnissen richtige Werte.

Schließlich wurden noch einige orientierende Versuche über die Sulfattitration in Natrium-, Magnesium- und Zinksulfatlösungen angestellt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Bei den Sulfaten der zweiwertigen Metalle ist der Kurvenverlauf weniger günstig als bei den Alkalisulfaten. (Ähnlich der Kurve 2, Abb. 1.)

¹³⁾ Kolthoff, l. c. (Anm. 1).

Tabelle 3.

Titration verschiedener Sulfate unter wechselnden Bedingungen.

Salz (Je 15 cm ³ Lösung.)	Reagensverbrauch, cm ³			mg SO ₄ in 15 cm ³ gewichtsanalytisch gefunden
	bei 20° mit Alk.	bei 20° ohne Alk.	bei 100°	
(NH ₄) ₂ SO ₄	2,44—2,46	2,45	2,46	30,0
K ₂ SO ₄	2,36—2,38	2,36—2,37	2,46—2,47	30,0
Na ₂ SO ₄	2,45—2,48	2,46—2,47	2,49—2,50	30,2
MgSO ₄	2,46—2,47		2,46—2,47	30,0
ZnSO ₄	2,45—2,46		2,44—2,46	30,1

Tabelle 4 enthält als Beleg für die praktische Brauchbarkeit der konduktometrischen Sulfattitration bei technischem Ammonsulfat eine Anzahl konduktometrisch gefundener Werte mit gewichtsanalytischen Vergleichsbestimmungen. (Unter % sind hier SO₃ in 100 cm³ zu verstehen.) Die konduktometrischen Werte liegen meist etwas unter den gewichtsanalytischen, jedoch stets innerhalb der Fehlergrenze. Zu etwas höheren titrimetrischen Ergebnissen kommt man, wenn man beim Zeichnen die geringe Biegung der Titrationskurve berücksichtigt¹⁴⁾, die bei den technischen Salzen in der Nähe des Äquivalenzpunktes meist vorhanden war. Die angeführten Werte sind durch lineare Extrapolation gewonnen, wobei allerdings hauptsächlich die Punkte in der Nähe des Knickes berücksichtigt wurden.

Tabelle 4. Sulfattitrationen in technischem Ammonsulfat

Probe Nr.	% SO ₃		Probe Nr.	% SO ₃	
	kond.	gravim.		kond.	gravim.
31	21,05	21,12	40	24,35	24,35
32	20,44	20,49	41	22,64	22,68
33	21,86	21,90	42	21,40	21,53
34	20,82	20,88	43	22,30	22,36
35	22,06	22,13	44	22,56	22,62
36	21,60	21,64	45	19,70	19,60
37	20,62	20,64	46	22,86	22,90
38	21,26	21,34	47	18,69	18,63
39	22,49	22,47	48	22,45	22,45

Die mitgeteilten Versuche wurden 1930/31 im analytischen Laboratorium des Werkes Oppau ausgeführt.

[A. 12.]

¹⁴⁾ Vgl. auch Poethke, Konduktometrische Studien, Ztschr. analyt. Chem. 86, 45, 399 [1931].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Pharmazeutische Gesellschaft.

Vortrag am 17. März 1933.

Prof. Dr. Lautenschläger, Frankfurt: „Produkte des Muskel- und Zellkernstoffwechsels und ihre therapeutische Bedeutung.“

Vortr. gab zunächst einen historischen Überblick über die Erforschung der Nucleoproteide, die man gelegentlich — zu Unrecht — als „Gewebehormone“ bezeichnet hat. Bei der Befreiung der Nucleoproteide von Eiweiß kommt man zu Stoffen, die einheitlich folgende Bausteine enthalten: 1. basische Stoffe der Pyrimidin- oder Puringruppe, in glykosidischer Form mit Pentosen oder Hexosen gebunden, sogenannte Nucleoside. 2. Nucleoside, bei denen sich das Kohlehydratmolekül wieder mit Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure gebunden hat, sogenannte Nucleotide. Die Stellung der einzelnen Komponenten zueinander variiert sehr stark, wie an einer großen Anzahl von bewiesenen Konstitutionsformeln gezeigt wurde. Biologische Prüfungen am Frosch- und Warmblüterherzen zeigten, daß die Nucleoside wirksam sind. Ebenso zeigten die Hexose-Phosphorsäure-Ester biologische Wirkungen. Vier Mononucleotide, untereinander gebunden, bilden nach Levene mit Proteinen die Zellkernbausteine.

Eine Differenzierung zwischen tierischen und pflanzlichen Nucleinsäuren ist heute nicht mehr möglich, da die neuere

Forschung zahlreiche Übergänge von einem zum anderen aufgezeigt hat. Vielleicht bestehen Unterschiede in bezug auf den Einbau der Nucleinsäuren in die Eiweißstoffe. Vortr. beschrieb alsdann eingehend die bei der Erforschung der Konstitution angewandten analytischen Methoden.

Als therapeutisch wichtig erwiesen sich die Mononucleotide, die als Purin das Adenin (6-Aminopurin) enthalten. Sie ließen sich eiweiß-, histamin- und adrenalinfrei zuerst aus dem Sinusknoten des Herzens, später auch aus Blut und Muskeln gewinnen (Embden). Dieses stark verteilte Vorkommen im Organismus widerlegt die Annahme, daß es sich bei diesen Stoffen um Hormone handele. Am isolierten Froschherzen geben diese Verbindungen Frequenzbeschleunigung.

Die Adenyl-pyrophosphorsäure (Adenosin) ist nach den neuesten Forschungen von Embden anzusprechen als Co-Ferment der anaeroben Glykolyse.

Das Adenosin erweitert bei Warm- und Kaltblütern die Koronargefäße. Verbrennungen und traumatischer Schock rufen eine Vermehrung des Adenosins im Organismus hervor. Am Meerschweinchenherzen gelang mit Adenosin die Blockierung der Vorhofkammer.

Die Arzneimittelindustrie bringt eine Reihe von Adenosinpräparaten heraus, meistens Fraktionen bestimmter Hydrolyate. Ihre Einstellung erfolgt am Froschherzen oder am Katzenherzen nach Langendorf. Indikation für diese Mittel ist hauptsächlich Angina pectoris. —