

Reines Guajakol.

Neuerdings wird reines Guajakol als Arzneimittel¹⁾ angewendet, so dass eine Prüfung der käuflichen Präparate auf Reinheit wesentlich erscheint.

Guajakol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, von Hlasiwetz (Lieb. Ann. 106 S. 362) und Gorup (das. 143 S. 151) aus Buchenholztheerkreosot abgeschieden, siedet bei 200° ; sp. G. 1,1171 bei 13° . Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung.

Zur Darstellung wird rohes Guajakol von 200 bis 205° Siedep. mit Ammoniakflüssigkeit wiederholt ausgeschüttelt, fractionirt, in gleichen Theilen Äther gelöst, mit conc. alkoholischer Kalilösung versetzt, der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Das gewöhnliche, sogenannte käufliche Guajakol, welches nur etwa 35 Proc. reines Guajakol enthält, bedarf daher einer sehr sorgfältigen Reinigung, ehe es für medizinische Zwecke zur Verwendung gelangen kann.

Es erscheint wünschenswerth, den bekannten Reactionen folgende hinzuzufügen:

1) 2 cc Guajakol werden mit 4 cc Petrolbenzin bei 20° geschüttelt; reines Guajakol scheidet sich rasch und völlig wieder ab, käufliches Guajakol gibt klare Lösung.

2) Wird 5 cc Guajakol mit 10 cc Glycerin von 1,19 sp. G. gemischt, so scheidet sich reines Guajakol wieder völlig ab, käufliches (35 proc.) löst sich, solches von etwa 70 Proc. scheidet sich aber auch grösstentheils ab.

3) 2 cc Guajakol mit 2 cc Natronlauge von 1,30 sp. G. gemischt, erwärmt sich; auf Zimmertemperatur abgekühlt, erstarrt die Probe mit reinem Guajakol zu einer weissen krystallinischen Masse, während die mit gewöhnlichem Guajakol, (selbst wenn dasselbe vorher mit gleichen Theilen reinem Guajakol gemischt ist, also etwa 70 proc.) flüssig bleibt. (Vgl. Jahresb. 1882 S. 520.)

Bei Untersuchung von Guajakol ist also ausser sp. Gew. und Siedepunkt (200 bis 202°) namentlich die Probe mit Natronlauge wichtig.

F.

¹⁾ Sahli (Corresp. f. Schweiz. Ärzte 1887 No. 20) empfiehlt es für Phthisis.

Zur chemischen Untersuchung von Schuhwachsen.

Von

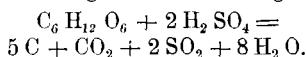
Victor Hölbling.

Es wurde mir die Aufgabe gestellt, eine Reihe von Schuhwachsen chemisch zu untersuchen und auf Grund der Analyse anzugeben, auf welche Weise sie aus ihren Rohstoffen hergestellt werden müssen, um eine Wichse von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Die gewöhnlichen Rohstoffe, aus welchen Wachsen erzeugt werden, sind: Rübenzucker- oder Kartoffelzuckermelasse, concentrirte Schwefelsäure, welche zur Verkohlung des Zuckers in der Melasse dient, Spodium, ein Fett, sehr häufig auch Glycerin und eine durch Zusammenbringen von Galläpfelauszug mit Eisenvitriol erzeugte Verbindung von gerbsaurem Eisen. Ferner wird zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure Soda oder Kreide verwendet. Statt Melasse kommen bei manchen Wachsarten Stärke oder stärkehaltige Stoffe, wie z. B. Kartoffelbrei, in Anwendung. Bei der Wichserzeugung wird zunächst die Melasse mit der Schwefelsäure zusammengebracht und das Spodium eingerührt. Dabei gehen verschiedene chemische Veränderungen vor sich; so wird der Zucker der Melasse je nach der Menge der Schwefelsäure und der Dauer ihrer Einwirkung mehr oder weniger verkohlt; auch das Spodium wird zersetzt, indem sich das darin enthaltene Calciumtriphosphat wieder je nach der Schwefelsäuremenge einerseits in Biphosphat, Monophosphat oder freie Phosphorsäure, andererseits in die äquivalente Menge Gyps umsetzt. Bei dem jetzt erfolgenden Zusatze der Soda oder der Kreide findet vollständige oder theilweise Neutralisation der freien Säure statt, das Calciummonophosphat und die freie Phosphorsäure werden Natriumbiphosphat und Gyps bilden, während die noch vorhandene Schwefelsäure Natriumsulfat oder bei Anwendung von Kreide ebenfalls Gyps geben wird.

Das zugesetzte Fett wird, wenn die Neutralisation der Schwefelsäure keine vollständige ist, wie dies bei den meisten Wachsen der Fall, und wenn es thierischen oder pflanzlichen Ursprungs ist, theilweise oder ganz in die freie Fettsäure und in Glycerin zerlegt werden.

Wir haben also nachfolgende Bestandtheile in der fertigen Wichse, welche zugleich als Grundlage für die Analyse dienen müssen: Kohle, durch Verkohlung des Zuckers der

Melasse entstanden, Kohle aus dem Spodium, unverkohelter Zucker aus der Melasse, Phosphorsäure aus dem Spodium stammend und in verschiedenen Verbindungen enthalten, dann Schwefelsäure, theils frei, theils gebunden, Natron aus der Soda, Kalk aus dem Spodium und bei Anwendung von Kreide auch von dieser herrührend, endlich Eisenoxydul und -oxyd (wenn nicht gerbsaures Eisen zugesetzt wurde, nur in geringer Menge, weshalb eine grössere Menge desselben schon als Anhaltspunkt für die Anwesenheit von gerbsaurem Eisen dienen kann). Natürlich werden Thonerde, Magnesia, Kali, Kieselsäure u. dgl. in geringer Menge vorkommen, diese Bestandtheile können aber bei der Analyse vernachlässigt werden. Wenn wir die chemischen Vorgänge weiter verfolgen, so finden wir: Bei Zusatz von Schwefelsäure zu Rohrzuckerlösungen und natürlich auch zu Melassen wird zunächst der Rohrzucker invertirt, so dass dann hier ebenso wie bei Kartoffelzuckermelassen nur Invertzucker vorhanden ist. Die weitere Zersetzung des Invertzuckers durch die Schwefelsäure geschieht nach folgender Gleichung:



Dabei ist zu bemerken, dass, wenn die beiden Stoffe in den, obiger Gleichung entsprechenden Mengen zusammengebracht werden, die Umsetzung keineswegs eine vollständige ist, indem nur ein geringer Theil des Zuckers nach obenerwähnter Reaction verkohlt wird, während der Rest als solcher neben der entsprechenden Menge Schwefelsäure zurückbleibt. Bei Erhöhung der Temperatur wird zwar die Zersetzung vollständiger, aber erst bei einer Temperatur, welche ungefähr dem Siedepunkte der Schwefelsäure entspricht (320 bis 330°), bei welcher natürlich schon sämmtliches Wasser der Melasse verdampft ist und man eine nahezu trockene Masse vor sich hat, tritt gänzliche Zersetzung ein. Eine so weitgehende Ausnützung des Zuckers und der Schwefelsäure kann bei der Wichserzeugung nicht stattfinden, indem eine feine Vertheilung der Kohle nicht so gut durchführbar, und die Wichse in Folge Abwesenheit von Invertzucker ihre Hygroscopicität verliert.

Da der Zuckergehalt einer Melasse, aus welcher eine Wichse bestimmter Art hergestellt werden soll, bestimmbar ist, ebenso auch der noch unverkohlte Zucker in der Wichse, so kann es sich nur darum handeln, zu ermitteln, wie viel Zuckerkohle in der Wichse enthalten ist, da sich dann die der ersteren entsprechende Menge Zucker einer- und die zur Verkohlung nöthige Menge

Schwefelsäure andererseits nach der früher aufgestellten Gleichung leicht berechnen lässt. Auf welche Weise das geschehen kann, soll in Folgendem erörtert werden.

Eine directe Bestimmung des Spodiums als solches ist selbstverständlich unmöglich, nachdem die anorganischen Bestandtheile, also phosphorsaurer und kohlenaurer Kalk, durch die Schwefelsäure Umsetzungen erlitten haben, und die Spodiumkohle von der Melassenkohle nicht getrennt werden kann.

Da aber bei den übrigen Rohstoffen der Wichse Phosphate nur in sehr geringer Menge vorhanden sind und deshalb ganz vernachlässigt werden können, so ist es möglich, wenn man ein Spodium mittlerer Zusammensetzung annimmt, nach Bestimmung der Phosphorsäure und des Kalks, die Menge Kohle durch Rechnung zu ermitteln. Bei den von mir durchgeführten Analysen wurde ein Spodium von der Zusammensetzung: 84 Proc. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 6 Proc. CaCO_3 und 10 Proc. Kohle angenommen, wie es in Wagner's: Chemische Technologie (11. Aufl. S. 833) angegeben ist. Die bei der Analyse gefundene Phosphorsäure wurde auf Calciumtriphosphat, der Rest des Kalks auf Carbonat umgerechnet: so ergab sich die Spodiumkohle in folgender Weise:



Die Gesamtkohle ist leicht bestimmbar; findet man also die Menge Spodiumkohle durch Rechnung, so ist die Differenz Zuckerkohle, und auf diese lassen sich dann die bereits früher besprochenen Schlussfolgerungen anwenden.

Die Bestimmung aller übrigen Bestandtheile der Wichse kann auf directem Wege vorgenommen werden.

Nach dieser allgemeinen Besprechung der Gesichtspunkte, welche bei einer Schuhwichsanalyse massgebend sind, bleibt noch die Aufgabe, den Gang, welcher bei der Analyse selbst einzuschlagen ist, auseinanderzusetzen.

Eine gewogene Probe wird mit Wasser ausgekocht, der Rückstand auf gewogenem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das anfangs tief gelb gefärbte Filtrat ganz farblos durchs Filter geht. Ein Waschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction würde wegen der grossen Menge Gyps sehr lange dauern und unnütz sein, da es sich nur darum handelt, die organischen Extractivstoffe in Lösung zu bringen. Filter und Niederschlag werden bei 100° getrocknet und gewogen, im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Petroleumäther ausgezogen und das in Lösung gegangene Fett nach Abdestillirung des Petroleumäthers gewogen.

Der nunmehr nur aus Kohle und anorganischen Salzen bestehende Rückstand wird verascht und gewogen; die Differenz gibt Gesamtkohle. Zur Bestimmung der anorganischen Bestandtheile wird eine besondere Probe der Wichse verascht, die Asche in concentrirter Salzsäure gelöst, etwaige geringe Mengen Rückstand abfiltrirt, die Lösung zur Verhinderung der Fällung des Kalkes als Phosphat mit einem Überschuss von Citronensäure versetzt, ammoniakalisch gemacht und der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt. Im Filtrate davon geschieht die Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiummischung und in dem hier gewonnenen Filtrate, nachdem dasselbe auf 500 cc gebracht ist, die Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum und die des Eisens mit Nitrosonaphthol¹⁾ in je 100 cc. Das Natron wird aus der Differenz dieser Bestandtheile und der Gesamtasche berechnet.

Zur Ermittlung der Art des ausgezogenen Fettes geben die Verseifungszahl nach Köttsdorfer²⁾ und die Jodzahl nach v. Hübl (Z. 1, 213) Anhaltspunkte.

Zum Nachweis von unverseifbarem Fett wird nach der Verseifung mit Petroleumäther ausgeschüttelt und, falls etwas in Lösung gegangen, als unverseifbares Fett gewogen.

Der wässrige Auszug der Wichse wird auf ein bestimmtes Volumen (500 cc) gebracht und in 25 cc davon der Invertzucker nach A. Herzfeld³⁾ durch Wägung des in einer alkalischen Kupferlösung ausgeschiedenen Kupferoxyduls als Kupferoxyd, Umrechnung auf metallisches Kupfer und Ablesung der Procentzahl in der angegebenen Tabelle ermittelt. Dabei ist zu bemerken, dass die gefundene Zahl die Procentzahl Zucker, auf 10 gr. Trockensubstanz bezogen, angibt.

Für unsere Bestimmung musste deshalb der Rückstand von 25 cc des wässrigen Auszuges gewogen werden, um dann die darin enthaltenen Procente Invertzucker in folgender Weise berechnen zu können:

Rückstand von 25 cc = a; in der Tabelle abgelesene Procentzahl = b; im Auszug enthaltener Invertzucker = x.

$a : 10 = b : x$, $x = 10 b : a$ Proc. Invertzucker.
im wässrigen Auszug der Wichse.

Da die Procente Trockensubstanz des wässrigen Auszuges, bezogen auf Wichse, leicht berechnet werden können, so ergeben sich die Procente des in der Wichse enthaltenen Invertzuckers nach folgender Proportion, wobei c die Procente Rückstand des wässrigen Extractes der Wichse sind, und y die gesuchte Zahl bedeutet:

$$c : 100 = y : x$$

$$c : 100 = y : (10 b : a),$$

$$y = b c : 10 a \text{ Proc. Invertzucker}$$

in der Wichse.

Bei der qualitativen Prüfung auf Glycerin geht man zweckmässig nach Reichl⁴⁾ vor. 2 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 2 Tropfen geschmolzenem Phenol und ebensoviel concentrirter Schwefelsäure vorsichtig auf 120° erhitzt, wobei sich bei Gegenwart von Glycerin in der harzartigen Schmelze eine braune, feste Masse bildet, welche nach dem Abkühlen mit carmoisinrother Farbe in Ammon löslich ist.

Die quantitative Bestimmung geschieht in 100 cc des wässrigen Auszuges nach v. d. Becke und Mayer (Z. anal. 1880, 291). Die Flüssigkeit wird zur Absättigung und Ausfällung der Schwefelsäure mit aufgeschlämmtem kohlen sauren Baryt digerirt, zum Syrup eingedampft, bei 100° getrocknet, gewogen, verascht, und das Aschengewicht vom früheren abgezogen.

Wird bei der Analyse der Wichsasche mehr als 1 bis 2 Proc. Eisen gefunden, so ist wahrscheinlich gerbsaures Eisen in der Wichse enthalten. Es wird ein Theil des wässrigen Auszuges mit Salzsäure stark angesäuert, mit Essigäther ausgeschüttelt und dann von letzterer Lösung im Scheidetrichter getrennt. Die im Essigäther etwa vorhandene Gerbsäure muss, um sie weiter, prüfen zu können, wieder in wässrige Lösung übergeführt werden, was durch Aufgiessen auf Wasser und Verdampfung des Essigäthers durch gelindes Erhitzen geschieht.

Die nunmehrige wässrige Lösung wird mit Eisenvitriol und anderen Reagentien auf Tannin geprüft. Falls Gerbstoff vorhanden ist, wird derselbe in einem abgemessenen Theil des wässrigen Auszuges der Wichse, nachdem er in der früher beschriebenen Weise mit Essigäther behandelt worden, nach Löwenthal⁵⁾ mit Kaliumpermanganat titrirt. Endlich können die Extractivstoffe aus der Melasse, aus dem Galläpfelabsud, falls solcher vorhanden u. dgl. noch auf die Art bestimmt werden, dass man denjenigen Theil des wässrigen Wichauszuges, welcher zur Bestimmung des Trockenrückstandes diente, nachträglich verascht. Die Differenz ergibt den Gesamtextract; nach Abzug von Glycerin, Zucker und etwaigem Gerbstoff, bleiben die vorgenannten Extractivstoffe übrig.

Das Wasser wird durch Trocknen der Wichse bei 100° bestimmt.

¹⁾ Vergl. Z. f. anal. Ch. 1886 pag. 406.

²⁾ Z. anal. 1879 S. 199; Jahresb. 1879 S. 948.

³⁾ Z. Zucker 1885 S. 967; Jahresb. 1885 S. 747.

⁴⁾ Benedict, Analyse d. Fette S. 21.

⁵⁾ Z. anal. 1877 S. 33 u. 201; 1881 S. 91; Jahresb. 1881 S. 954.

Damit ist der Weg, welcher bei der Analyse einer Wixse im Allgemeinen eingeschlagen werden soll, gekennzeichnet, und erübrigt nur noch, an einem Beispiel die Art der Umrechnung der Resultate zu zeigen. Die Analyse einer Wixse ergab nachstehende Resultate:

Wasser	12,36	Proc.
Freie Schwefelsäure	1,38	-
Glycerin	3,45	-
Invertzucker	10,49	-
Extractivstoffe	5,37	-
Mineralöl	4,02	-
Knochenfett	4,89	-
Kohle	12,63	-
Ca O	16,06	-
S O ₃	10,04	-
P ₂ O ₅	12,65	-
Fe ₂ O ₃	0,84	-
Na ₂ O	5,78	-

Daraus berechnet sich Folgendes:

12,65 Th. P₂O₅ entsprechen 27,62 Th. Ca₃(PO₄)₂ oder 32,87 Th. Spodium von der angegebenen Zusammensetzung. Dieses Spodium enthält 10 Proc., d. h. 3,28 Th. Kohle. Da im Ganzen 12,63 Th. Kohle vorhanden sind, so ergeben sich für reine Zuckerkohle 9,35 Th. Diese entsprechen 28,05 Th. Zucker. Der in der Wixse vorhandene Zucker beträgt 10,49 Th., also ist die Gesamtzuckermenge, welche zur Wixserzeugung verwendet wurde, 38,54 Th. In der Melasse, welche zur Nachbildung der vorliegenden Wixse dienen soll, sind 24,70 Proc. Zucker, als Invertzucker gerechnet. Daher beträgt die Melassenmenge, welche 38,54 Th. Zucker enthält, 156,03 Th. Die zur Zuckerverkohlung nöthige Menge Schwefelsäure berechnet sich mit 30,54 Th., also die Gesamtschwefelsäure mit 44,22 Th. Endlich das Natron, auf Soda gerechnet, gibt 9,88 Th.

Daraus ergibt sich folgende Vorschrift zur Herstellung der Wixse:

	Berechnet	Abgerundet
Spodium	32,87	33
Melasse	156,03	156
Schwefelsäure	44,22	44
Soda	9,88	10
Mineralöl	4,02	4
Knochenfett	4,89	5
Glycerin	3,45	3,5.

Selbstverständlich werden die auf diesem Wege erhaltenen Resultate häufig sehr wesentliche Differenzen mit den Gewichtsverhältnissen zeigen, nach welchen das Original hergestellt wurde. Aber dies ist, wenn man die Grundlage der ganzen Untersuchung betrachtet, welche immer eine Ähnlichkeit der Rohstoffe voraussetzt, nicht anders möglich; immerhin kann das Gesagte Anhaltspunkte dafür bieten, nach welchen Richtungen sich eine Wixsanalyse zu erstrecken hat, soll

sie nur von einigermaßen praktischem Werthe sein, und mehr kann ja mit diesen Andeutungen nicht bezweckt werden.

Wien, Nov. 1887.

Die Zusammensetzung der Jodstärke.

Von

F. Seyfert.

Die von Mylius¹⁾ aufgestellte Theorie, dass an der Bildung der blauen Jodstärke nicht nur freies Jod, sondern auch Jodwasserstoff betheiligt sei, ist unlängst von H. B. Stocks (Chem. N. 56 S. 212) angefochten worden, welcher sich dabei zunächst auf qualitative Reactionen stützt und quantitative Belege noch in Aussicht stellt. Es erscheint daher gerechtfertigt, wenn ich im Folgenden die Ergebnisse einiger quantitativen Untersuchungen über die Jodstärke bekannt gebe, die ich bereits vor einem halben Jahre beendet hatte, und welche nicht geeignet sind, die Formel HJ(C₂₄H₄₀O₂₀J)₄ für Jodstärke zu bestätigen.

Die in Rede stehenden Untersuchungen hatten den Zweck, zu prüfen, ob die Thatsache, dass aus einer klaren wässrigen Lösung von Stärke, welche mit Jodlösung versetzt wird, sich die Jodstärke nach Zusatz von Mineralsäuren quantitativ abscheidet, für eine quantitative Bestimmung der Stärke verwertbar wäre. Vor allem war daher die Zusammensetzung der Jodstärke zu ermitteln, und ich bediente mich dabei lediglich des bequemen maassanalytischen Verfahrens.

Man steht da unmittelbar vor der grossen Schwierigkeit, angeben zu können, wieviel Stärke-Trockensubstanz zu der Analyse verwendet wird, ausserdem ist zu bedenken, dass die mit Jod sich verbindende Stärkesubstanz nicht 100 Proc. des trockenen Stärkekornes ausmacht.

Nach jetzt herrschender Ansicht soll es kaum möglich sein, Stärke bis zum constanten Gewicht zu trocknen, da man Temperaturen über 100^o, gewöhnlich 120^o, anwenden müsse, um alle Feuchtigkeit auszutreiben, weil dann aber nicht mehr genau festzustellen sei, wo die Abgabe von Wasser aus dem Stärkekorn aufhöre und die Zersetzung der organischen Substanz angefangen habe. Daher war es überraschend, dass Sostegni²⁾ beim Trocknen von Reis-

¹⁾ Ber. deutsch. G. 1887, S. 688; Z. 1 S. 263.

²⁾ Studi e ricerche nel lab. di chimica agraria della R. Università di Pisa, 1886, S. 49.