

mittel oder indifferente Hausmittel, wie z. B. Tannoform), so viel bekannt, die Entscheidung darüber, was als Geheimmittel anzusprechen ist, von Fall zu Fall den ausübenden Polizeiorganen (also Laien auf pharmaceutisch-chemischem Gebiete) überlassen will.

Geschieht dies, so werden auf Grund des Ministerialerlasses Urtheile, wie die oben genannten nicht seltener, sondern alltäglich

werden, es wird eine Beunruhigung der pharmaceutischen Kreise, eine Unsicherheit in der pharmaceutisch-chemischen Industrie eintreten, die einen Fortschritt auf commerciellem und wissenschaftlichem Gebiete kaum möglich, einen Rückschritt aber wahrscheinlich machen wird, zum Schaden des nationalen Wohlstandes und des nationalen Ansehens. Darum: Videant consules ne quid res publica detrimenti capiat!

Bestimmung von Ferrocyan.

Von

L. de Koningh.

Das Verfahren beruht darauf, dass die Ferrocyanide durch Kalilauge zersetzt werden und Kaliumferrocyanid bilden; das letztere wird durch Schmelzen mit Salpeter und Soda völlig oxydirt, das gebildete Eisenoxyd kann dann mit grosser Schärfe bestimmt werden.

Die Probe wird mit einem bekannten Volumen Kalilauge erhitzt, so dass auf 1 Th. Ferrocyanid etwa 10 Th. festes Kali kommt. Nach dem Erkalten wird eine gewisse Menge der Lösung abpipettirt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Dann wird so viel Soda zugesetzt, dass auf 1 Th. Salpeter 1 Th. kohlen-saures Natron kommt; das Ganze wird dann getrocknet und im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt das Eisenoxyd quantitativ zurück, aber es ist rathsam, dasselbe in Salzsäure zu lösen und dann wieder mit Ammon zu fällen; 19 Th. Eisenoxyd = 100 Th. krystallisirtes Ferrocyan-kalium.

In der Praxis gibt es oft Bleigelb und Berlinerblau zusammen. Das erstere löst sich auch in Lauge. Setzt man jetzt Säure zu, so wird man sehen, dass hier eine chemische Wirkung stattgefunden hat, denn der Niederschlag ist nicht reines Bleichromat, sondern eine missfarbige Ferrocyan haltende Mischung. Ich ziehe vor, das Blei erst zu entfernen und dieses gelingt leicht, wenn man vorsichtig eine schwache Lösung von Schwefelnatrium zusetzt, bis kein weiterer Niederschlag erzeugt wird. Die Lösung wird dann filtrirt, mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, kürzere Zeit gekocht und wie vorher mit Soda vermischt und verdampft. Der Rückstand wird dann über dem Gebläse geschmolzen, um alles Chrom in Natriumchromat überzuführen.

Setzt man zu einer heissen alkalischen Lösung eines Chromates eine Sulfidlösung,

so wird die Lösung trübe und blaugrünes Chromhydrat scheidet sich ab. In der Kälte ist aber das Sulfid ohne beträchtliche Einwirkung.

Wird jetzt die Masse mit Wasser ausgelaugt, so löst sich das Chrom vollkommen als Chromat und kann in dem Filtrate in bekannter Weise bestimmt werden. Obgleich das Schwefelnatrium kein Chrom fällt, so kann das Bleisulfid durch „Occlusion“ noch etwas Chrom zurückhalten. Will man auch eine genaue Bestimmung von Chrom in der Probe machen, so muss man das Schwefelblei (am besten nach Wägung) in einem Porzellantiegel mit 4 Th. salpetersaurem Natron und 1 Th. kohlen-saurem Natron schmelzen. Nach der Auslaugung bleibt das Blei fast ganz als Bleisuperoxyd zurück; die Lösung enthält eine Spur Chrom, welches meistens so gering ist, dass man es einfach colorimetrisch bestimmen kann.

Wenn das ungelöste Eisenoxyd noch etwas grünlich aussieht, so muss man es nochmals mit Salpeter und Soda schmelzen. Es ist unzulässig, dasselbe als rein zu betrachten, denn es enthält immer Alkali, möglicher Weise auch Thonerde, oft Platinschwarz. Es muss daher in Salzsäure gelöst werden und nach Zusatz von Wasser filtrirt werden. Ein paar Krystalle Citronensäure und schliesslich ein Überschuss von Ammon wird zugesetzt und das Eisen mit Schwefelammon gefällt. Das Sulfid wird dann durch Glühen in Oxyd übergeführt.

Auf diese Weise habe ich aus einer Mischung von gelbem Blutlaugensalz und Bleichromat die theoretische Menge Eisenoxyd wieder zurückbekommen.

Bekanntlich ist das Berlinerblau gar nicht als reines Ferriferrocyanid zu betrachten, denn es enthält immer einen Überschuss von Eisenoxyd und meistens noch Kaliumferrocyanid und dann noch eine grosse Menge Hydratwasser. Im käuflichen Berlinerblau gibt es oft noch eine grosse Menge Unreinigkeiten, wie Thonerde u. s. w. In letz-

terem Fall ist eine genaue Bestimmung von Berlinerblau fast unmöglich.

Ich habe 1 g Kaliumferrocyanid in Wasser gelöst und die theoretische Menge von Eisensulfat zugesetzt. Der anfänglich weisse Niederschlag färbte sich bald blau und nach längerer Zeit wurde er auf einem gewogenen Filter gesammelt. Ohne es zu waschen, wurde es im Wasserbad getrocknet und gewogen. Da es etwas Kaliumsulfat enthielt, wurde es verbrannt, die Asche in Bromwasser gelöst und in das Filtrat das Kaliumsulfat mittels Baryumchlorid ermittelt. So habe ich 0,97 g Berlinerblau erhalten. 1 Th. (Ferrocy-) Eisenoxyd entspricht darum ungefähr 5 Th. ordinärem Berlinerblau.

Das Verfahren gibt natürlich nur die Menge „Ferrocy“, und wenn sich Thonerde vorfindet, ist sehr schwer zu ermitteln, ob dieses in Form von Hydrat oder Ferrocy- anwesend ist. Wenn das Blau bereitet ist durch Zusatz von Eisenvitriol und Alaun zu einer neutralen Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so enthält der Niederschlag unzweifelhaft Aluminiumferrocyanid. Wird es aber bereitet mittels einer Mischung von Blutlaugensalz und Kaliumcarbonat, Alaun und Eisenvitriol, dann enthält der Niederschlag auch eine gewisse Menge von Thonerdehydrat.

Enthält das Muster neben Bleichromat noch Bleisulfat, so muss man nicht erwarten, dass Kalilauge alles Blei löst. Theoretisch braucht 1 Mol. Bleisulfat 3 Mol. Kalihydrat zur Lösung. Wenn man aber trockenes Bleisulfat mit selbst einem grossen Überschuss von Kalilauge erwärmt, so scheidet sich der grösste Theil des Bleies wieder ab als ein gelbes, selbst fleischfarbiges Pulver, welches aus einem Gemisch von Bleioxyd und Bleioxydhydrat besteht.

London, 18. April 1898.

Geeignete

Methode zur Nachweisung von Cottonöl in Olivenöl und anderen geniessbaren Ölen, selbst bei Zusätzen in geringen Mengen.

(Mittheilung a. d. chem. Bureau der Douane, Genua.)

Von

Dr. M. Tortelli und R. Ruggeri.

Nachdem die Verfasser die verschiedenen Methoden, welche zur Nachweisung des Cottonöles in Olivenöl und anderen geniessbaren Ölen dienen, geprüft haben, gelangen sie zu dem Schlusse, dass die heutigen zuverlässigsten Methoden jene sind, welche sich

auf die Reduction des salpetersauren Silbers begründen.

Am häufigsten im Gebrauche ist die Methode von Bechi und diejenige von Milliau. Die Bechi'sche Reaction aber lässt öfters die Anwesenheit von Cottonöl auch im echten Olivenöl zweifelhaft und ist daher nicht ganz zuverlässig und glaubwürdig. Etwas umständlich dagegen ist die Reaction von Milliau, die auch nur unsichere und unzuverlässige Resultate gibt.

Die Verfasser haben eine neue Methode gefunden, mittels welcher alle Ungewissheiten aufgehoben sind und der ein vollständiges Vertrauen und eine sichere Arbeit zugesprochen wird. Diese neue Methode ist so empfindlich, dass man die kleinste Menge bis zu 1 Proc. von Baumwollöl in Speiseölen entdecken kann. Es wird ausserdem bewiesen, dass Olivenöle und alle anderen vegetabilischen Öle, welche nicht Baumwollsaatöl enthalten, die Fähigkeit nicht besitzen, salpetersaures Silber zu reduciren. Die Methode ist folgende.

Man giesst 5 g Öl in ein Kölbchen von 250 cc Inhalt und nachdem man 30 cc einer alkoholischen Kalilauge (hergestellt durch Auflösung von 60 g KOH in 1000 cc Alkohol von 90°) hinzugefügt hat, schliesst man den Kolben mit einem Kork, durch den ein 70 cm langes Glasrohr geht, welches stumpfwinklig gebogen und am Ende ausgezogen ist. Alsdann stellt man den Kolben in ein Wasserbad und erhitzt. Nachdem die Verseifung stattgefunden hat, was gewöhnlich in 20 Minuten der Fall ist, und welche sich durch das homogene und klare Erscheinen der Flüssigkeit anzeigt, hebt man das Glas aus dem Wasserbad und giesst zuerst 2 oder 3 Tropfen Phenolphthalein zu, dann mittels einer Pipette tropfenweise soviel von einer 10proc. Essigsäure, um die Flüssigkeit genau zu neutralisiren. Hierauf verwandelt man die Kaliseife in Bleiseife. Um diese Umwandlung unter den günstigsten Bedingungen vorzunehmen, giesst man in ein Becherglas von 0,5 l Inhalt 50 cc einer 10proc. essigsäuren Bleilösung zusammen mit 250 cc destillirtem Wasser und erhitzt.

Sobald die Flüssigkeit anfängt zu kochen, schliesst man die Flamme und giesst den ganzen Inhalt des Kölbchens in dünnem Strahl hinzu, indem man die Flüssigkeit fortwährend in rotirender Bewegung hält. Hierauf taucht man das Glas in kaltes fliessendes Wasser (in der heissen Jahreszeit in Wasser mit Eis) und hält es während 10 Minuten eingetaucht, während dessen die Flüssigkeit fortwährend noch in rotiren-