

mit der Aufschrift: Beitrag zur Kenntniss der Pflanzenfette.

Prof. A. Lieben überreicht zwei im zweiten chemischen Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Arbeiten:

1. Über die Einwirkung von Wasser auf Dibromide und Dichloride der Olefine, von W. Fröbe und A. Hochstetter. Verf. haben verschiedene Amylenbromide und -chloride in dieser Hinsicht untersucht und finden, dass die Amylenhaloide die erwarteten Ketone geben. Manchmal entsteht auch das entsprechende Glycol.

2. Über eine Synthese alkylierter Pentamethylenamine und alkylierter

Piperidine aus  $\beta$ -Glycolen (I. Mittheilung), von A. Franke und M. Kohn. Das Methyltrimethylencyanid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  liefert bei der Reduction mit Natrium in Alkohol Methylpentamethylen-diamin neben  $\beta$ -Methylpiperidin. Letzteres kann auch durch trockene Destillation des Methylpentamethylenchlorhydrats gewonnen werden.

Ferner überreicht Prof. A. Lieben eine Arbeit: Studien über Ammonsalze, von R. Reik. Verfasser untersuchte mehrere Ammonsalze hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Destillation unter vermindertem Druck und berichtigt hierbei mehrere Litteraturangaben über diese Salze. Th. Z.

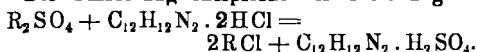
## Referate.

### Analytische Chemie.

**W. Müller.** Ueber eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure. (Berichte 35, 1587.)

Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen oder in Säuregemischen bereitet bisher Schwierigkeiten, weil der zur Ausfällung derselben benutzte Überschuss von Baryum- oder Bleisalzen nur indirect zurückgemessen werden kann. Ein brauchbares Material zur Ausführung dieser Bestimmung hat Verf. im Benzidin-chlorhydrat gefunden, welches sich in äquivalenter Menge mit Schwefelsäure und Sulfaten fast quantitativ umsetzt, in Folge der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Benzidins, von dem sich bei 25° nur 0,01—0,03 Proc. in Wasser lösen. Wendet man zur Ausfällung des Sulfates einen abgemessenen Überschuss des Chlorhydrats an, so wird dem Massenwirkungsgesetz entsprechend die Löslichkeit des Sulfats noch weiter erniedrigt, so dass die Fällung praktisch quantitativ wird, andererseits kann der verwendete Überschuss des Chlorhydrats direct mit Alkalien zurücktitrirt werden, weil salzsaures Benzidin als Salz einer sehr starken Säure mit einer schwachen Base weitgehend hydrolytisch dissociirt ist, also ähnliche Verhältnisse zeigt wie Aluminium-, Eisen- etc. salze.

Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

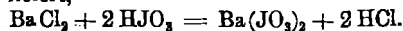


Zur Ausfällung benutzt man eine Lösung von ca. 30 g Benzidinchlorhydrat im Liter, deren Titer gegen Barytwasser oder Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator festgestellt wird. Die Umsetzung geschieht im calibrirten 250 ccm-Kolben bei etwa 150 ccm Volumen in der Wärme, da das ausgeschiedene Sulfat in der Kälte etwas Chlorhydrat mitreisst. Das Erwärmen geschieht auf dem Wasserbade, die Flüssigkeit wird einige Minuten heiss gehalten, dann abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt, durch ein trocknes Filter filtrirt und in einem aliquoten Theil der Überschuss an Chlorhydrat durch Titration mit Alkalilauge und Phenolphthalein ermittelt. Handelt es sich um die Bestimmung von Schwefelsäure in einem Gemenge derselben mit flüchtigen

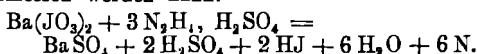
Säuren, wie Salz- und Salpetersäure, so ist der Kolben während des Erwärmens mit einem durch Glasstöpsel verschliessbaren Trichteransatz zu versehen. Zur Controle hat Verf. Schwefelsäure für sich, sowie in Gemischen mit Salz- und Salpetersäure und in Alkalisalzen bestimmt; die angegebenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung. Kl.

**E. Riegler.** Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate, der Schwefelsäure, der Carbonate und der Kohlensäure. (Z. analyt. Chemie 41, 17.)

Die angewandte Methode beruht einerseits darauf, dass Chlorbaryum mit Jodsäure unlösliches Baryumjodat liefert,



Behandelt man nun in dem Knop-Wagnerschen Azotometer das abfiltrirte Baryumjodat mit Hydrazinsulfat, so entwickelt sich Stickstoff, welcher gemessen werden kann.



1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck entspricht 1,192 mg  $\text{SO}_3$ .

Für die Bestimmung der Schwefelsäure wird diese mit überschüssiger Chlorbaryumlösung (80,5 g  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  im Liter) gefällt, man behandelt dann mit 6-proc. Jodsäurelösung, filtrirt das Baryumjodat ab und bestimmt nach obiger Methode das überschüssig zugesetzte Chlorbaryum.

Für die Bestimmung der Kohlensäure wird die zu untersuchende Lösung mit Barythydrat behandelt. Der aus Baryumcarbonat und etwaigem Baryumsulfat bestehende Niederschlag wird gut ausgewaschen und dann in Salzsäure gelöst.

Die nunmehr erhaltene Chlorbaryumlösung wird dann in der oben angegebenen Weise weiter mit Jodsäure und dann mit Hydrazinsulfat behandelt. -br-

**Th. S. Barrie.** Titrimetrische Bestimmung der Borsäure und des Borax. (Pharm. Journal 1902, 1661.)

Das einfachste Verfahren zur Bestimmung der Borsäure ist die directe Titration in Glycerinlösung, da bei Gegenwart von Glycerin mit Phenolphthalein ein sehr scharfer Farbumschlag erzielt wird. Es bildet sich dabei jedenfalls

metaborsaures Salz. Verdünnt man dann mit Wasser, so wird die Lösung wieder alkalisch. Verf. hat sichere Resultate erzielt, wenn er gleiche Theile Glycerin und Wasser zur Lösung verwendete. Zur Prüfung des Borax schlägt er für die Pharmakopoe folgende Fassung vor: 1 g Borax soll nach seiner Lösung in 40 ccm Wasser zur Neutralisation (Methylorange als Indicator) nicht mehr als 10,55 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure verbrauchen. Kocht man dann und setzt 50 g Glycerin zu, so sollen 10,55 ccm Normal-Natronlauge zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indicator) erforderlich sein. T.

**J. C. Berntrop. Ueber den Nachweis von kleinen Mengen Arsen in Nahrungsmitteln.** Z. analyt. Chemie 41, 11.)

Für die Prüfung von Bier auf Arsen wandte der Verfasser folgendes Verfahren an: Ein Liter Bier versetzt man mit einigen Tropfen Brom, rührt von Zeit zu Zeit um und lässt ca. 12 Stunden stehen. Alsdann macht man mit Ammoniak alkalisch, fügt 5 ccm gesättigte Natriumphosphatlösung und 10 ccm Magnesiamixtur hinzu und lässt wiederum die Flüssigkeit 24 Stunden lang an einem mässig warmen Orte stehen. Nach dieser Zeit ist alles vorhandene Arsen als Ammonmagnesiumarseniat gefällt.

Man filtrirt durch ein gehärtetes Filter und wäscht zweimal mit Ammoniakwasser (1:3) aus. Die im Becherglase und auf dem Filter befindlichen Antheile des Niederschlages löst man in 50–100 ccm verd. warmer Schwefelsäure. Man filtrirt in einen Kjeldahl-Kolben und erhitzt in demselben unter Zusatz geringer Mengen Salpetersäure, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und Schwefelsäuredämpfe entweichen. Hierdurch werden alle Eiweisssubstanzen und andere organische Verbindungen zerstört. In der Lösung kann dann der Nachweis des Arsens in bekannter Weise erfolgen.

Der Verfasser ist damit beschäftigt, diese Methode zu einer quantitativen zu gestalten. -br-

**F. M. Litterscheid. Maassanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkallium.** (Z. analyt. Chemie 41, 219.)

Die Umsetzung zwischen Kupferoxydlösungen und Jodkallium geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2 \text{CuSO}_4 + 4 \text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{J}.$$

de Haën hat bekanntlich seine Bestimmung des Kupfers hierauf gegründet, indem er das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfat titrirt. L. stützt sich gleichfalls auf obige Gleichung, bestimmt aber nicht das abgeschiedene Jod, sondern nach Elimination desselben mit schwefliger Säure das überschüssig zugesetzte Jodkallium nach Volhard.

Die möglichst concentrirte neutrale oder schwach saure Kupferoxydlösung, die ca. 0,1 g Kupfer enthalten soll, versetzt man in einem Messkolben von 250 ccm mit einigen ccm schwefliger Säure. Man fügt hierauf einen Überschuss an  $\frac{1}{10}$  N.-Jodkaliumlösung hinzu und lässt 1 Stunde lang stehen. Hierauf wird zur Marke aufgefüllt und filtrirt. Einen aliquoten Theil des Filtrats versetzt man mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure, fügt überschüssige  $\frac{1}{10}$  N.-Silberlösung hinzu und

bestimmt den Überschuss an letzterer nach Volhard mit  $\frac{1}{10}$  N.-Rhodanammonium. Die Anwesenheit der schwefligen Säure wirkt hierbei nicht störend.

Die Titerstellung der  $\frac{1}{10}$  N.-Jodkaliumlösung kann mittels Silber- und Rhodanammoniumlösung nach Volhard ausgeführt werden.

Man kann auch direct auf eine  $\frac{1}{10}$  N.-Silberlösung stellen. Zur Erkennung des Endpunktes der Titration fügt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, einen Tropfen einer Lösung von salpetriganrem Kalium (1:20) und etwas Stärkelösung hinzu. Als Endpunkt der Titration gilt das Auftreten einer bleibenden bläulich grünen Färbung. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Jodkaliumlösung entspricht 0,00636 g Kupfer.

Die Methode ist nur anwendbar bei Abwesenheit von Halogenwasserstoff, von Metallen, die auch unlösliche Jodide liefern und solchen Verbindungen, die gleichfalls aus Jodkalium Jod frei zu machen vermögen.

Gute Dienste leistet die Methode, nachdem man in üblicher Weise das Kupfer als Sulfid abgeschieden hat. Man löst das Kupfersulfid in verdünnter Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, erhitzt 1 Minute lang zum Kochen, macht mit Essigsäure schwach sauer und führt die Bestimmung in obiger Weise aus.

Der Verfasser zeigt an einer Reihe von Beispielen, wie sich seine Methode gut anwenden lässt für die Untersuchung von Legirungen von Kupfer und Silber, Kupfer mit Wismuth, Nickel, Zink, Blei, Zinn etc. -br-

**H. Koch. Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Eisen.** (Z. analyt. Chemie 41, 105.)

Behandelt man kupferarme Eisensorten mit verdünnter Schwefelsäure, so verbleibt das Kupfer quantitativ in dem unlöslichen Rückstand.

100 g Eisenspähne versetzt man mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure von 30° Bé; nachdem die Reaction in der Kälte vorüber ist, werden weitere 200 ccm Schwefelsäure hinzugefügt und erwärmt. Nach dem Lösen fügt man 500 ccm Wasser hinzu, filtrirt durch ein Doppelfilter, wascht das Filter nebst Inhalt in einem Porzellantiegel, löst den Rückstand in concentrirter Salzsäure und dampft die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockene. Man nimmt mit 20 ccm Wasser und 20 ccm verdünnter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht auf, filtrirt in ein Becherglas von ca. 150 ccm Inhalt und verdünnt das Filtrat auf 120 ccm, so dass die angewandte Salpetersäure ca.  $\frac{1}{6}$  der Lösung beträgt. Man fügt einige Tropfen einer Oxalsäurelösung ( $\frac{1}{20}$ ) hinzu und elektrolytirt.

Die Stromstärke betrage 0,06 Ampère pro Probe und die Stromdichte 0,094 Ampère pro qdem. Die Abscheidung des Kupfers ist in 9–10 Stunden vollzogen.

Anstatt der Schwefelsäure zum Auflösen des Eisens Salzsäure anzuwenden, ist nicht statthaft; es werden unbrauchbare Resultate erhalten, da ein Theil des Kupfers hierbei in Lösung geht. -br-

**R. G. van Name.** Die Bestimmung des Kupfers als Cuprorhodanid in Gegenwart von Wismuth, Antimon, Zinn und Arsen. (Z. anorgan. Chem. 31, 92.)

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers als Rhodanür bietet bei Gegenwart von Wismuth, Antimon und Zinn Schwierigkeiten, weil diese Elemente in schwach sauren Lösungen, in denen die Ausfällung des Kupfers glatt erfolgt, leicht unlösliche basische Chloride bilden, die Anwesenheit grösserer Mengen starker Säuren, welche diese Fehlerquelle beseitigt, aber die quantitative Abscheidung des Rhodanürs verhindert.

Diesen Übelständen kann beim Antimon und beim vierwerthigen Zinn durch Zusatz von Weinsäure leicht begegnet werden, denn die letztere drückt die Tendenz dieser Substanzen zur Bildung der basischen Chloride so weit herab, dass die Ausfällung auch bei Gegenwart geringerer Mengen Salz- oder Schwefelsäure vorgenommen werden kann. — Die Trennung vom Wismuth gelingt bei Anwendung eines geringen Überschusses des zur Fällung dienenden Rhodansalzes schwieriger als beim Antimon und Zinnoxid, man muss hier auch bei Gegenwart von Weinsäure die Salzsäuremenge relativ gering wählen, deshalb aber, um das Mitfallen von Wismuth zu verhindern, das Volumen verringern. Will man bei Gegenwart grösserer Salzsäuremengen arbeiten, so gelingt die Trennung durch Anwendung eines beträchtlichen Überschusses des Rhodansalzes; im letzteren Fall erhält man auch Niederschläge, welche sich besser filtriren lassen, wie die aus schwach sauren oder neutralen Lösungen gefällt. Zweiwerthiges Zinn kann leicht vom Kupfer getrennt werden, wenn nicht mehr als die dem Kupfer äquivalente Menge vorhanden ist; man verfährt dann in der Weise, dass man die Lösung zunächst mit Rhodanammonium und dann erst mit dem auch in den übrigen Fällen als Reductionsmittel verwendeten Ammoniumsulfid versetzt. Das zweiwerthige Zinn reducirt dann die ihm äquivalente Menge Kupfer, wobei es selbst in den vierwerthigen Zustand übergeht. Das Bisulfid dient nur dem Rest des Kupfers als Reductionsmittel. — Ist mehr Zinn vorhanden, so wird es zweckmässig vor der Ausfällung oxydirt.

Die Trennung des Arsens vom Kupfer bereitet keine Schwierigkeiten; es ist nur darauf zu achten, dass die Lösung nicht zu grosse Salzsäuremengen enthält. *Kl.*

**O. Brunck.** Die elektrolytische Bestimmung des Wismuths. (Berichte 35, 1871.)

Die von K. Wimmenauer (vgl. diese Zeitschr. 1901, 550) vorgeschlagene Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Wismuths bietet durch die Nothwendigkeit, den Elektrolyten während der Bestimmung fortgesetzt in Bewegung zu halten und die geringen Stromdichten, welche eingehalten werden müssen, Schwierigkeiten, die sie für die Praxis nicht brauchbar erscheinen lässt.

Leicht gelingt die elektrolytische Abscheidung unter Anwendung einer Winkler'schen Drahtnetzkatode bei Einhaltung folgender Bedingungen. Das Metall wird in salpetersaurer Lösung elektrolytisch, die Menge der freien Säure

kann das 20—25-fache vom Gewicht des Metalls betragen, die Gesamtlösung soll aber nicht mehr als 2 Proc. Säure enthalten. Maximalspannung ist 2 Volt; die Stromdichte richtet sich nach dem Wismuthgehalt; bei Lösungen, welche mehr als 0,1 Proc. Metall enthalten, kann sie 0,5 A. und mehr betragen, bei schwächeren Lösungen geht man besser nicht über 0,1 A. hinaus. Die dadurch gegebene Schwierigkeit, die Stromstärke im Verlauf der Elektrolyse reguliren zu müssen, kann man umgehen, wenn man die Elektrolyse mit einer Anfangstemperatur von 70—80° beginnt und die Lösung im Lauf der Bestimmung freiwillig erkalten lässt; man erreicht dann durch Vermehrung des Widerstandes des Elektrolyten selbst eine Verminderung der Stromdichte, die mit der Abnahme des Metallgehalts annähernd parallel läuft.

Die Elektrolyse ist in 2—3 Stunden beendet. Das Wismuth scheidet sich als hellgrauer, etwas röthlicher, dichter, festhaftender Beschlag ab. Ist der Säuregehalt zu hoch, so erhält man das Metall in krystallinischer Form, was mechanische Verluste durch Abbrechen der spröden Krystallnadeln unvermeidlich macht. Auch veranlasst ein zu grosser Überschuss von Salpetersäure Superoxydbildung. Das Auswaschen muss ohne Stromunterbrechung geschehen, weil sonst merkliche Mengen des Metalls wieder in Lösung gehen. Verf. empfiehlt zu diesem Zweck, beide Elektroden rasch in ein Becherglas mit Wasser überzuführen und hier den Strom noch einige Zeit circuliren zu lassen. Die angeführten Beleganalysen zeigen sehr genaue Resultate. *Kl.*

**E. Rupp und L. Krauss.** Ueber die maassanalytische Bestimmung von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber. (Berichte 35, 2015.)

Quecksilberchloridlösungen können, wie schon Volhard nachgewiesen hat, nicht mit Rhodanammonium titrirt werden, weil, wohl in Folge der geringen elektrolytischen Dissoziation des Quecksilbersalzes, die die Anwesenheit unverbrauchten Rhodans anzeigende Rothfärbung vorzeitig eintritt. Dagegen kann man Quecksilbernitrat leicht in derselben Weise bestimmen wie Silber, wenn man nur für einen ausreichenden Überschuss von freier Salpetersäure sorgt. Die durch Eisenaalaun hervorgebrachte lichtbräunliche Färbung tritt dann in dem Moment ein, in dem auf 1 Atom Quecksilber 2 Molekeln Rhodansalz verbraucht sind.

Sind gleichzeitig Quecksilber und Silber in der salpetersauren Lösung vorhanden, so lässt sich die Gesamtmenge derselben in gleicher Weise ermitteln. Die Bestimmung des Silbers führen Verf. in diesem Fall nach Gay Lussac durch Schütteln einer abgemessenen Probe mit titrirter Kochsalzlösung aus, die vorhandene Quecksilbermenge berechnet sich aus der Differenz. *Kl.*

**Bruno Bardach.** Ueber Stakowenkow's Methode der quantitativen Quecksilberbestimmung im Harne. (Z. analyt. Chemie 41, 232.)

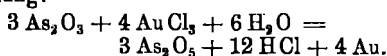
Der Verfasser hat die von Malkes (Chemiker-Zeitung 24, 816) empfohlene einfache Methode zur Abscheidung und Bestimmung des Quecksilbers im Harne einer Prüfung unterzogen.

Bardach constatirt, dass schon bei einem Quecksilbergehalt von 3,5 mg in 500 ccm Harn die vorgeschriebenen 5 ccm Eiweiss nicht zur vollständigen Ausfällung genügen. Andererseits wird durch das nur 14—16-stündige Einstellen der Kupferspirale in das in concentrirtester Salzsäure gelöste Coagulum keine quantitative Abscheidung des Quecksilbers bewirkt. Diese beiden Fehlerquellen führen daher zu ungenauen und zu niedrigen Resultaten.

-br-

### E. Rupp. Ueber die Jodometrie des Goldes. (Berichte 85, 2011.)

Goldchloridlösungen werden durch arsenige Säure leicht zu Metall reducirt, entsprechend der Gleichung:

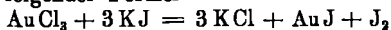


Die Umsetzung kann zur maassanalytischen Bestimmung des Goldes benutzt werden, wenn man zur Reduction einen abgemessenen Überschuss einer Arsenlösung von bekanntem Gehalt verwendet und den unverbrauchten Antheil der letzteren mit Jodlösung zurücktitrirt. Da die Reduction auch bei Anwendung stark verdünnter Arsenlösungen glatt verläuft, so kann man in der Weise verfahren, dass man die von Salpetersäure befreite, aber freie Salzsäure enthaltende Goldchloridlösung mit etwa dem Doppelten der erforderlichen Menge ca.  $\frac{1}{10}$ -normaler arseniger Säure so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis die charakteristische blaue Farbe der colloidalen Goldlösungen verschwunden ist und das Gold in schwammiger Form abgeschieden ist. Zum Rücktitriren alkalisirt man in üblicher Weise mit Bicarbonat, giebt Stärkelösung hinzu und titrirt mit einer Jodlösung von annähernd gleicher Concentration zurück.

Da nach obiger Gleichung 3  $\text{As}_2\text{O}_3$  vier Atomen Gold äquivalent sind, das Normalgewicht der arsenigen Säure aber bekanntlich dem vierten Theil ihres Moleculargewichts entspricht, so ergibt sich, dass jedes zur Reduction verbrauchte ccm einer  $\frac{1}{10}$ -normalen Lösung derselben 0,006573 g Au ( $O = 16$ ) bez. 0,006524 g Au ( $H = 1$ ) entspricht.

Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylaminsalz können zur Reduction nicht verwendet werden, weil von ihnen, sehr wahrscheinlich in Folge katalytischer Zersetzung, mehr verbraucht wird als der Reductionsgleichung entspricht.

Auch die von Peterson bez. Gooch und Morley angegebene Methode, welche auf der Reduction des Goldchlorids durch Jodkalium im Sinne folgender Formel



und Messen des abgeschiedenen Jods durch Thiosulfat beruht, liefert ungenaue und zwar zu hohe Resultate. Das liegt jedenfalls an der Unbeständigkeit des Goldjodürs, welches wohl schon im Lauf der Titrirung einen theilweisen Zerfall in Metall und Jod erfährt. Diese Annahme gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtung des Verf., dass die mit Thiosulfat entfärbten Lösungen sich nach einiger Zeit wieder bräunten (es wurde ohne Stärke titrirt) und an der Oberfläche glänzende Goldfitter abschieden. *Kl.*

### Bedall. Zur Prüfung des Leberthrans. (Pharm. Centralh. 43, 118.)

Verf. regt auf Grund eigener Beobachtungen die Weitererörterung der Frage an, ob die in das D. A. B. neu aufgenommene, zur Prüfung des Leberthrans auf Sejfisch- und japanischen Thran bestimmte Kremel'sche Identitätsreaction nur bei frischem Thran zutrifft, länger aufbewahrter Leberthran aber gleichfalls die Reactionen eines Sejfischthrans (d. h. ursprünglich Braun-, statt Rosafärbung beim Schütteln von 15 Tropfen Thran mit drei Tropfen rauchender Salpetersäure) giebt. *T.*

### S. Ziesel und M. J. Stritar. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose. (Berichte 35, 1252.)

Zur Bestimmung des Cellulosegehaltes des Holzes schlämmen Verf. ca. 1—1,5 g des geraspelten Materials in verdünnter Salpetersäure auf und versetzen die Mischung unter Abkühlen so lange mit 3-proc. Permanganatlösung, bis noch nach Verlaufe einer halben Stunde Rothfärbung zu erkennen ist. Das überschüssige Permanganat und das abgeschiedene Mangansuperoxyd wird mit schwefliger Säure und Schwefelsäure entfernt, der Rückstand gut ausgewaschen,  $\frac{3}{4}$  Stunden bei  $60^\circ$  mit  $2\frac{1}{2}$  proc. Ammoniak behandelt und dann successiv mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Durch die Behandlung mit Permanganat wird die Nichtcellulose leicht und vollständig in Producte verwandelt, welche theils direct in Wasser löslich sind, theils durch verdünntes Ammoniak ausgezogen werden können. Ein Theil der Cellulose, ca. 30 Proc., wird unter den Bedingungen der Reaction in Oxycellulose verwandelt; die Menge der letzteren kann dadurch bestimmt werden, dass der mit Wasser und Ammoniak extrahirte Rückstand mit 10-proc. Natronlauge ausgezogen und die in Lösung gegangene Oxycellulose dem Gewicht nach bestimmt wird. Die sich hieraus ergebende Correctur ist übrigens unbedeutend. Eine weitere Correctur erfordert der Umstand, dass auch ein geringer Theil der Cellulose selbst, im Maximum 4 Proc., in lösliche Producte übergeführt wird.

Die nach dieser Methode gewonnenen Resultate stimmen unter sich gut überein, sind aber wesentlich niedriger als die nach F. Schulze und durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erhaltenen. Bemerkenswerth ist, dass die nach Schulze erhaltenen Producte bis zu  $5\frac{1}{2}$  Proc. Methoxyl enthielten, während der Methoxylgehalt bei den nach dem Verfahren der Verf. erhaltenen Rückständen nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Proc. betrug. *Kl.*

### E. Zdarek. Eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Thymols. (Z. analyt. Chemie 41, 227.)

Die von Koppeschaar für die Bestimmung von Carbonsäure empfohlene Bromirungsmethode hat der Verfasser auch zur Bestimmung des Thymols angewandt. Er benutzt auch die von K. angegebenen Lösungen, nur wendet er eine doppelt so starke Bromlösung an (3,571 g NaOBr und 12,178 g NaBr in 1000 ccm). 0,1 g fein geriebenes, über Schwefelsäure getrocknetes Thymol wird mit

20 ccm Bromlösung versetzt; man fügt 4 ccm conc. Salzsäure hinzu, schüttelt das Melangeßäschchen 5 Minuten lang, fügt 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu und titirt sofort das ausgeschiedene Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit der Natriumthiosulfatlösung.

Es werden bei Innehaltung der obigen Arbeitsweise fast genau 4 Atome Brom auf 1 Molekül Thymol verbraucht.

Nach dem Zurücktitriren wird die Lösung häufig bald wieder blau gefärbt; es rührt dies von der relativ leichten Zersetzlichkeit des Bromthymols her. Man titirt deshalb zweckmässig mit der Thiosulfatlösung bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit, ohne auf das spätere Blauwerden Rücksicht zu nehmen. Unter diesen Umständen erhielt der Verfasser genügend genaue Resultate, 98,6—100,2 Proc.

Zdarek wandte seine Methode hauptsächlich an zur Bestimmung der Löslichkeit des Thymols in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform etc. Die geringen für die Lösung genügenden Antheile an den organischen Lösungsmitteln wirken bei der oben angegebenen Bestimmungsmethode nicht störend.

Bei 19,4° C. wird 1 g Thymol in 1176,4 ccm Wasser gelöst. Zum Lösen von 1 g Thymol sind bei einer Temperatur von 15—20° C. erforderlich: 0,24—0,28 g concentrirter Weingeist (Österr. Pharm. Ed. VII), 0,22—0,26 g Äther resp. 0,67—0,71 g Chloroform.

-br-

#### G. Welgel. Beiträge zur Prüfung der Jalapenknollen auf ihren Harzgehalt. (Pharm. Centralh. 43, 103.)

Nach einer kritischen Darlegung der diesbezüglichen, von Fromme sowie von Schweissinger angegebenen Untersuchungsmethoden, welche richtigere Werthe ergeben, als das im D. A. B. vorgeschriebene Verfahren, empfiehlt Verf. folgende Methode, welche in viel kürzerer Zeit als die bis-

herigen zum Ziele führt, den Gesamtharzgehalt der Droge liefert und auch ein weniger fein gepulvertes Material zur Anwendung zu bringen gestattet.

5 g Jalapenwurzelpulver werden, mit etwa demselben Volumen (gleich der etwa 4-fachen Gewichtsmenge) gewaschenen und grob abgeseihten Flusssandes gemischt, im Soxhlet'schen Extractionsapparat 2—3 Stunden mit etwa 60 g 96-proc. Weingeist auf dem Wasserbad behandelt.

Nachdem der alkoholische, dunkelgelb gefärbte Auszug in ein gewogenes Becherglas filtrirt, Extractionskölbchen und Filter mit Weingeist nachgespült und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne eingedampft worden ist, wurde der Harzrückstand einige Mal nach einander mit etwa 30 ccm heissen, destillirten Wassers, bis dasselbe sich nicht mehr färbt, unter Umschwenken digerirt und nach dem Erkalten vom zusammengeballten Harze vorsichtig abgegossen, das Becherglas mit Harzinhalt im Trockenschrank mit Wasserbadumkleidung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Trocknen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur ist nach Verf. genauer, als wenn man das Harz nach Vorschrift des D. A. B. solange austrocknet, bis es nach dem Erkalten zerreiblich geworden ist. T.

#### O. Schweissinger. Beitrag zur Harnconservirung. (Pharm. Centralh. 43, 117.)

Unter Bezugnahme auf eine frühere Publication von Varges (diese Zeitschr. 1902, 15, 232 oder Pharm. Centralh. 1902, 43, 75) empfiehlt Verf. als Harnconservierungsmittel Thymol. Ein Körnchen von der Grösse eines grossen Stecknadelpfropfes in einer Flasche von 100 ccm Inhalt hindert die Zersetzung auf sehr lange Zeit (über drei Jahre); es stört die Reactionen auf andere Körper fast nie und kann auch den Patienten ohne Bedenken in die Hand gegeben werden. T.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Abscheidung von Sauerstoff aus Luft. (No. 132 264. Vom 5. März 1901 ab. Friedrich C. Timm in Hamburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Abscheidung von Sauerstoff aus Luft, gekennzeichnet durch Behandlung der Sauerstoff aufnehmenden und abgebenden Masse, welche sich in mehreren in absperrbarer Verbindung stehenden Räumen befindet, mit den angewendeten gasförmigen Substanzen unter beliebigem Drucke so lange, bis die jeweilige Reaction sich dem Ausgange des einzelnen Raumes nähert, worauf in der Fortgangsrichtung des Processes ein Raum vorgeschaltet wird, in dem sich die betreffende Reaction fortsetzt, während in einem gleichzeitig ausgeschalteten, zu der Fortgangsrichtung des Processes rückwärts gelegenen Raume sich die nächste Reaction vollzieht.

Darstellung von Aetzkalken auf elektrolitischen Wege. (No. 133 186. Vom 6. August 1901 ab. André Brochet und Georges Ranson in Paris.)

Vorliegende Erfindung besteht in der Anwendung einer Anodenflüssigkeit, in welcher neben dem Sulfid des Alkalimetalls, dessen Hydrat gewonnen werden soll, das Chlorid des gleichen Metalls enthalten ist, während eine Lösung desselben Alkalichlorids allein die Kathodenflüssigkeit bildet. Das Verfahren ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass als Anodenflüssigkeit eine Alkalisulfidlösung von geeignet hoher Concentration angewendet wird, so dass der gebildete Schwefel sich nicht ausscheidet, keine Oxydation eintritt und die Elektrolyse sich ohne Erhöhung des Badwiderstandes bei einer rationellen Betriebsspannung vollziehen kann.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolitischen Wege, dadurch gekennzeichnet, dass als Kathodenflüssigkeit eine wässrige Alkalichloridlösung und als Anoden-