



suchungsverfahren vor, jedoch sind einige Methoden vorgeschlagen worden. In jüngster Zeit hat nun ein Streit mit einem Großverbraucher dieser Chemikalie die Wichtigkeit einer einheitlichen Untersuchungsmethode bewiesen. Die fragliche Firma verwarf einen Posten von 1000 Pfund Jodoform mit der Begründung, daß es dem Muster nicht entspräche und nur 87% Jod, entsprechend ungefähr 90% reinem Jodoform, enthielte. Nach einigem Hin und Wider fanden wir, daß ihr Analytiker ein Verseifungsverfahren zur Bestimmung des Jodgehaltes angewandt hatte, indem er das Jodoform mit alkoholischer Pottasche auf dem Wasserbad eine halbe Stunde lang erhitzte und das Jod mit Silbernitrat titrierte. Ein genaues Studium ihres Verfahrens zeigte uns jedoch, daß es ungenau war und ganz falsche Resultate lieferte, weil die Verseifung unter den innegehaltenen Bedingungen nicht vollständig war. Wenn das Verfahren genaue Resultate liefern soll, muß es mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol ausgeführt, und das Erhitzen muß man auf die Dauer von 2 Stunden ausdehnen, um eine vollständige Verseifung zu erreichen. Bei Anwendung dieser Modifikation fanden wir in dem oben untersuchten Muster 96,5% Jod, also fast genau den theoretischen Wert, und die fragliche Firma erhielt hinterher ein gleiches Resultat. Es dürfte ratsam erscheinen, für diese häufig gebrauchte Chemikalie ein Untersuchungsverfahren in die U. S. P. aufzunehmen, und wir haben nach folgenden volumetrischen Methoden einheitliche und genaue Resultate erhalten.

Die erste Methode wurde von Utz (Apothekerztg. 9./12. 1903) vorgeschlagen; die zweite beruht auf Verseifung. Die Untersuchung wird folgendermaßen ausgeführt:

1. Verfahren. Man löst 0,5 g Jodoform in 10 ccm einer Mischung von 1 Teil Äther mit 3 T. Alkohol und fügt 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat und 1 ccm rauchende Salpetersäure (rote rauchende spez. Gew. 1,42) hinzu. Man erwärmt auf einem Dampfbad, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist, fügt alsdann 100 ccm destilliertes Wasser, sowie 1 ccm gesättigte Eisenalaunlösung hinzu und titriert den Überschuß an Silbernitrat mit  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodankalium zurück. Jeder Kubikzentimeter verbraucht  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat entspricht 0,0130 g Jodoform.

2. Verfahren. In einen mit Rückflußkühler verbundenen Kolben kocht man 0,5 g Jodoform, 30 ccm absoluten Alkohol nebst 5 g Kaliumhydroxyd 2 Stunden lang. Dann läßt man erkalten, fügt 50 ccm Wasser dazu, verdünnte Salpetersäure bis zu schwachsaurer Reaktion, ferner 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat und schließlich 1 ccm gesättigte Eisenalaunlösung. Der Überschuß an Silbernitrat wird dann wie oben mittels  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodankalium festgestellt. Gaze, Watte und ähnliche Substanzen werden mit Äther im Soxhlet extrahiert, und die ätherische Lösung in gewohnter Weise behandelt.

Mit diesen Verfahren haben wir zahlreiche Bestimmungen ausgeführt, nicht nur behufs Feststellung der Reinheit von Handelsmustern von Jodoform, sondern auch zur Prüfung des deklarierten Prozentgehaltes in Gaze, Baumwolle, gemischten Pulvern usw. Im zweiten Verfahren nimmt die

Verseifung viel Zeit in Anspruch, denn die Notwendigkeit einer zweistündigen Behandlung mit alkoholischer Kalilauge geht aus dem oben geschilderten Fall deutlich hervor.

Im Hinblick auf die Leichtigkeit und Schnelligkeit seiner Ausföhrung möchten wir daher dem Salpetersäureverfahren zur Bestimmung des Jods im Jodoform den Vorzug geben. Nur muß man bei dieser Methode das Silbernitrat zufügen, bevor die salpetrige Säure auf das Jod unter Bildung von Jodsäure einwirkt.

#### Thymoljodid.

Eine Prüfung der Erzeugnisse verschiedener Fabrikanten dieses Produktes beweist, daß manche von ihnen in bezug auf die Darstellung dieser Verbindung noch viel lernen müssen. Die U. S. P. beschreibt sie als Dithymoldijodid ( $C_6H_5CH_2C_3H_7OJ_2$ )<sub>2</sub> mit einem Gehalt von 45% Jod. Eine Untersuchungsmethode wird nicht vorgeschrieben. Das Handelsprodukt ist keine definierte chemische Verbindung, und seine genaue Natur harrt noch der Aufklärung. Solange es nun schon auf dem Markt ist, zeigt es eine schwankende Zusammensetzung.

H. Cousin<sup>1)</sup>, der 1902 die auf dem europäischen Markt angebotenen Produkte prüfte, konstatierte einen Gehalt von nur 41–87% reinen Thymoljodids. Alle enthielten mehr oder weniger Chlor und einige von ihnen anorganische Haloidsalze. Der Jodgehalt schwankte dementsprechend zwischen 12–42%. Seit dem Erlöschen des Patents herrscht bei uns der gleiche Zustand: Die Produkte der föhrenden Fabriken schwanken beträchtlich in ihren Reinheitsgraden. Manche Sorten enthalten ansehnliche Mengen einer Chlorverbindung des Thymols, die von dem bei der Fabrikation verwendeten Alkalihypoehlorit herröhren. Wir hatten Gelegenheit, die hauptsächlichsten Marken zu prüfen, wobei es galt, manche Schwierigkeit zu überwinden, um genaue Resultate zu erhalten, infolge der eigentümlichen Natur der verschiedenen Bestandteile des käuflichen Thymoljodids. Für die Bestimmung des Halogengehaltes ist keine einzige der gebräuchlichen, nassen Methoden anwendbar; nur teilweise Verseifung wird erreicht durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck auf 130°, während weder Behandlung mit Silbernitrat und Salpetersäure noch mit frisch gefälltem Silberchlorid zweckmäßig ist, weil die begleitenden Endprodukte schwer zu trennen sind. Als einziger Ausweg blieb daher das Schmelzen mit Alkalicarbonat. In der Tat gelang die völlige Umwandlung der Halogene in Alkalihaloide unter den weiter unten gekennzeichneten Bedingungen ohne Verlust. Wir lassen hier die Einzelheiten des Verfahrens folgen:

Das innige Gemisch von 1 g Thymoljodid mit 1 g Kalium-Natriumtartrat und 5 g wasserfreiem Natriumcarbonat bringt man in einen tiefen Porzellantiegel von 30 ccm Inhalt, indem man tüchtig zusammenschüttelt, um eine feste Masse zu bilden. Diese bedeckt man mit einer Mischung von 1 g Kalium-Natriumtartrat mit 5 g wasserfreier Soda und rüttelt zusammen wie zuvor. Dann bedeckt man den Tiegel und erhitzt bis auf solche Temperatur, daß die Masse in 45 Minuten eine gleichmäßig weiße

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chem. 5, 15, 279.

Schmelze ergibt. Nach dem Erkalten extrahiert man die Schmelze mit Wasser, filtriert und füllt das Filtrat zu einem bestimmten Gewicht auf, das man in drei Teile teilt.

Zum ersten Teile fügt man allmählich so viel 5%ige Salpetersäure, bis die Flüssigkeit auf Methylorangepapier schwach sauer reagiert (Tüpfelreaktion), setzt einen geringen Überschuß von gefälltem Calciumcarbonat zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. Der Verbrauch an volumetrischer Lösung wird notiert, auf Jod umgerechnet, und der erhaltene Wert als „Scheinbarer Jodgehalt“ verzeichnet. Das Reaktionsgemisch wird nun mit Salpetersäure angesäuert, der Silberniederschlag abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen. Sollte das hieraus berechnete Jod mit dem scheinbaren Jodgehalt übereinstimmen, werden die Resultate als richtig angesehen. Anderenfalls werden die Gewichte von Silberjodid und -chlorid (Brom wird als abwesend angenommen) nach folgenden Formeln berechnet:

$$\frac{(C - T)W}{C - J} = \text{AgJ}; \quad \frac{W}{7} - \frac{(C - T)W}{C - J} = \text{AgCl}$$

wo

W = Gewicht des Silberniederschlags  
T = Gewicht „ Silbers im Niederschlag  
C = „ „ „ „ g AgCl  
J = „ „ „ „ g AgJ

Die mit der obigen einfachen Methode erhaltenen Werte sind ganz zuverlässig. Trotzdem wurde eine Bestätigung der Resultate in folgender Weise unternommen:

A. Chlor. Zu dem zweiten Teile der Lösung wurden 15 cem Eisessig und darauf 2 g Bleisuperoxyd gegeben. Das Gemisch wurde gekocht, bis die Dämpfe mit Stärkepapiere keine Reaktion mehr gaben. Das Jodid wurde hierdurch teilweise zu Jodat oxydiert, während der Rest durch Kochen verjagt wurde. Durch Zugabe von 5 cem Salpetersäure und von Silbernitrat in geringem Überschuß wurde alsdann das Chlor gefällt. Dieser Niederschlag wurde gründlich gewaschen, gegläht und als Chlorsilber gewogen.

B. Jod. Der dritte Teil wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit 25 cem gereinigtem Schwefelkohlenstoff in einen geräumigen Scheidetrichter getan. Hierzu wurde tropfenweise Salpeter-Schwefelsäure gegeben, wobei der Scheidetrichter nach jedem Zusatz kräftig geschüttelt wurde. Sobald das ganze Jod in Freiheit gesetzt war, wurde die Schwefelkohlenstofflösung dreimal mit je 20 cem Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde nochmals mit einer neuen Portion Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, um auch die letzten Spuren Jod in Lösung zu bringen, und in dem vereinigten Schwefelkohlenstoff wurde der Jodgehalt durch  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat in üblicher Weise ermittelt. Das zur Befreiung des Jods verwendete Reagens wurde durch Hinzufügen von etwas Natriumnitrit zu Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,80 hergestellt. (Schluß folgt.)

## Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1908.

Von L. GURWITSCH-Baku.

Eingeg. 15./3. 1909.

### I. Erdöl.

Der lebhafte Kampf verschiedener Erdölbildungstheorien, der durch das Wiederentdecken der optischen Aktivität des Erdöls seitens Walde n zu neuem Leben gerufen wurde, ist noch immer nicht ausgefochten. Zwar haben sich die meisten maßgebenden Autoritäten auf der prinzipiell wichtigsten These des organischen Ursprungs des Erdöls geeinigt, und zählt die anorganische Theorie nur noch wenige Anhänger. Dagegen bleiben gerade die für den Chemiker interessanten Fragen nach der chemischen Natur der Mutterstoffe verschiedener Erdöle, sowie nach dem Mechanismus der Umwandlungsprozesse dieser Stoffe in Erdöl nicht ganz aufgeklärt und bilden den Gegenstand weitgehender Meinungsdivergenzen. Die Leser dieser Z. hatten erst vor kurzem<sup>1)</sup> das Vergnügen, sich über den gegenwärtigen Stand dieser Frage durch die bedeutendste Autorität auf dem Gebiete, Prof. C. Engler, orientieren zu lassen. Es bleibt mir daher nur übrig, die nach dem Vortrage von Engler erschienenen Arbeiten zu referieren.

Da ist vor allem die hochinteressante Arbeit von Ostromisslensky: „Untersuchungen im Gebiete der Spiegelbildisomerie“<sup>2)</sup> zu erwähnen, welche, obwohl nicht direkt in unseres Gebiet fallend, dennoch für die Theorien der Erdölbildung von großer Wichtigkeit ist. Als ein schwerwiegendes Argument gegen die anorganischen Theorien der Erdölbildung wird bekanntlich die optische Inaktivität aller durch anorganische Prozesse erhaltenen künstlichen Erdöle ins Feld geführt. Wie Engler (l. c. S. 1585) sagt: „Solange es nicht gelingt, die theoretisch zwar nicht als unmöglich zu bezeichnende, experimentell jedoch bisher wiederholt, aber vergeblich versuchte Synthese irgendeiner Verbindung mit optischem Drehungsvermögen aus nichtaktivem Ausgangsmaterial durchzuführen, muß die Hypothese der Entstehung des Erdöls auf anorganischem Wege als unhaltbar bezeichnet werden.“ Nun ist Ostromisslensky eine solche Synthese gelungen. Er fand nämlich, daß beim Eintragen einer kleinen Menge von gepulvertem Glykokoll in eine übersättigte Lösung des racemischen Asparagins sofort und nur das l-Asparagin auskrystallisiert, während das r-Asparagin in Lösung bleibt. Allerdings wird die Krystallisation nur durch die eine der beiden enantiomorphen Formen des Glykokolls ausgelöst; da aber, wie Eakle, Soret u. a. bereits früher gezeigt haben, bei der Krystallisation verschiedenster in zwei enantiomorphen Formen existierender Stoffe unter gewöhnlichen Bedingungen immer die eine Form in überwiegender Menge sich bildet, kann nunmehr die Möglichkeit der Selbstaktivierung von racemischen Gemischen in der Natur durch partielle Krystallisation der einen Komponente als experimentell bewiesen betrachtet werden.

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 1585 (1908).

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 1908, 3035.