IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Beim Nachweis der Salizylsäure empfiehlt L. Stoecklin¹⁾ die Benutzung des symmetrischen Dichloräthylens, $\text{CHCl}:\text{CHCl}$, als Ausschüttelungsmittel bei der Isolierung an Stelle des meist benutzten Äther - Petroläther - Gemisches. Salizylsäure und Benzoesäure sollen darin leicht löslich sein, Tannin hingegen soll nicht gelöst werden.

Schnellmethode zur Abscheidung des Butterfettes aus Butter. Die Isolierung des reinen Butterfettes zum Zweck weiterer Analysierung geschieht meistens durch Filtration der geschmolzenen Butter im Trockenschrank. Weit schneller soll nach St. Korpáczij²⁾ folgende Arbeitsweise zum Ziel führen. 40 g Butter und 10 g fein gemahlener gebrannter Gips werden in einer Porzellanschale mit Hilfe eines Löffels kalt oder nach sehr behutsamem Erwärmen (ohne dass die Butter schmilzt) zusammengeknetet. Die homogene Masse lässt man 10 Minuten stehen; dann schmilzt man im Trockenschrank und filtriert durch ein trockenes Filter, wobei man die ganze Menge auf einmal aufgibt.

Die Untersuchung und Wertbestimmung des Graphits gewinnt angesichts seiner wachsenden technischen Verwendung — zur Erzeugung feuerfester Tiegel, als Stäubungs- und Ausstreichmasse für Giessereiformen, zur Herstellung von Bleistiften, in der Elektrotechnik, zur Darstellung von Rostschutzanstrichen und endlich als Schmiermittel — immer grössere Bedeutung. Die Wege für eine solche haben Ed. Donath und A. Lang³⁾ gewiesen. In erster Linie wird man an Graphit die Anforderung stellen müssen, dass er möglichst viel von der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs enthält und dass er keine oder möglichst wenig Bestandteile enthält, die, wie gewisse Schwefelmetalle, an der Luft durch Sauerstoffaufnahme veränderlich sind. Für die Verwendung in der Tiegelfabrikation darf er überdies keine die Schmelz-

¹⁾ Annales des falsifications 5, 220 (1912); durch Pharmazeutische Zentrallhalle 55, 722 (1914).

²⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 30, 24 (1915).

³⁾ Stahl und Eisen 34, 1757 (1914).

temperatur erniedrigenden grösseren Aschenmengen oder Aschenbestandteile enthalten, und er muss möglichst schwer verbrennlich sein. Als Rohstoff für Bleistifterzeugung und zur Benutzung als Schmiermittel muss er ausserdem ganz bestimmte morphologische Eigenschaften besitzen.

In erster Linie muss immer qualitativ untersucht werden, ob dem vorliegenden Graphit nicht ein anderer kohlenstoffreicher Stoff absichtlich zugesetzt wurde. Als solche können in Betracht kommen Braun- und Steinkohle, roher und gebrannter Anthrazit, Holzkohle, Kokspulver, sogenannter Retortengraphit und künstlich dargestellter Russ. Zusätze von Koks und Retortengraphit haben die Verfasser in der Tat auch schon angetroffen; der folgende Gang der Untersuchung erstreckt sich aber nicht nur auf diese beiden, sondern auf sämtliche genannten Stoffe.

Man kocht zunächst das zu prüfende Pulver mit konzentrierter Salpetersäure einige Zeit; tritt keine braunrote Färbung ein, so ist weder Anthrazit, Stein- oder Braunkohle noch Holzkohle oder Russ vorhanden. Ist aber Färbung eingetreten, so prüft man weiter, indem man neue Anteile der Substanz einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure kocht. Bei Vorhandensein von Braunkohle ist die abfiltrierte Lösung deutlich rotgelb bis braunrot gefärbt, und es lässt sich in ihr sowohl Ammoniak als auch Oxalsäure in deutlichen Mengen nachweisen. Ausserdem kann, falls Braunkohle vorliegt, in dem bei dem Kochen erhaltenen Destillat stets Cyanwasserstoff durch die Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen werden.

Ist diese Prüfung auf Braunkohle negativ ausgefallen, so prüft man auf Steinkohle durch Erhitzen neuer Substanz im Kugelhörnchen oder Kólnchen. Bei Gegenwart von Steinkohle treten charakteristisch riechende Produkte der trockenen Destillation auf, die fast stets auf befeuchtetes Lackmuspapier alkalisch reagieren, während Braunkohle fast immer sauer oder doch höchstens neutral reagierende Produkte gibt. Der sicherste Nachweis von Steinkohle ist aber durch Extraktion mit Benzol zu führen: Ihr Benzolextrakt ist gelb bis braun gefärbt und zeigt starke Fluoreszenz, im Gegensatz zu dem ebenfalls gelb gefärbten, aber schwächer fluoreszierenden Extrakt des künstlichen Russes.

War beim Erwärmen mit der konzentrierten Salpetersäure braunrote Färbung aufgetreten, und liess sich Stein- und Braunkohle nicht

nachweisen, so kann Anthrazit¹⁾, Holzkohle oder künstlich dargestellter Russ vorhanden sein. Man erhitzt einige Gramme des Graphits mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung eine Stunde am Rückflusskühler. Die Lösung wird über Glaswolle filtriert und — falls sie noch gefärbt ist — mittels Natriumsulfit entfärbt. Enthält sie grössere Mengen Oxalsäure, so kann Anthrazit in gebranntem oder ungebranntem Zustande zugegen sein. Man achte aber, wenn man auf Oxalsäure durch Zusatz von karbonatfreier Ammoniakflüssigkeit und Kaliumchloridlösung prüft, darauf, ob ein entstehender Niederschlag wirklich Kalziumoxalat und nicht etwa Kalziumkarbonat ist. Die Bildung des letzteren würde nämlich beweisen, dass dem Graphit Koks beigelegt war. In diesem Falle schmilzt man eine neue Materialprobe im Silbertiegel mit Kaliumhydroxyd, bis die Menge sich zusehends verringert. Der Koks, der hierbei schneller zersetzt wird als Graphit, ist dann verschwunden. Laugt man die erkaltete Schmelze erst mit Wasser aus und kocht sie dann mit möglichst konzentrierter Salzsäure aus, so liefert der schliesslich noch gut ausgewaschene Rückstand bei Wiederholung der Oxydation mit Permanganat jetzt keine Karbonate mehr.

War die Permanganatlösung beim ersten Versuch rasch und leicht entfärbt worden, die Oxalsäurereaktion aber nur gering, so deutet das auf Holzkohle. Man kocht dann einen neuen Anteil der ursprünglichen Probe mit verdünnter Kalilauge; Holzkohle gibt damit eine helle Gelbfärbung, und beim Ansäuern fallen Humussäuren aus. Anthrazit gibt diese Reaktion nicht, dagegen verhält sich Braunkohle ähnlich. — Geringe Oxalsäurebildung bei der Permanganatoxydation kann schliesslich auch von künstlichem Russ herrühren. Zieht man eine neue Probe des Graphits mit Petroläther aus, so erhält man, wenn Russ zugegen ist, eine gelbe Lösung mit deutlicher Fluoreszenz. Es gibt jedoch auch Russorten, z. B. aus Azetylen und aus Kohlenoxyd hergestellte, bei denen diese Reaktion versagt.

Sind alle bisher angegebenen Prüfungen negativ ausgefallen, so bleibt noch übrig, auf Retortenkohle zu fahnden. Man schmilzt die Probe mit entwässertem Natriumsulfat im Platintiegel bis zur deutlichen Sinterung, laugt die Schmelze mit wenig warmem Wasser aus und prüft mit Bleiessig auf Sulfide. Alle Verfälschungsmittel reduzieren

¹⁾ Gebrannter Anthrazit gibt mit Salpetersäure keine Färbung, verhält sich aber gegen Kaliumpermanganat ebenso wie ungebrannter, d. h. er bildet, wie dieser, Oxalsäure.

zwar Natriumsulfat, war aber keines der anderen nachgewiesen, so beweist eingetretene Sulfidbildung die Anwesenheit von Retortenkohle. Graphit selbst ist niemals imstande, Natriumsulfat zu reduzieren.

Man kann auf diesem Wege alle Zusätze an Fälschungsmitteln zum Graphit feststellen, doch ist die Unterscheidung von gebranntem Anthrazit, hochgebrannter Holzkohle und gewissen Russarten verhältnismäßig schwierig.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Kopaivabalsamen und Kopaivölen macht A. Eibner¹⁾ Mitteilung. Für die Begutachtung von Kopaivabalsamen stellt der Verfasser folgende Forderungen auf: 1. Revision der bisherigen Prüfungsmethoden, 2. Ermittlung einer neuen wissenschaftlichen Untersuchungsmethode, 3. Auffindung einfacher, von Laien ausführbarer Reaktionen auf Verfälschungen (Gurjunbalsam), 4. maltechnische Prüfung der Kopaivabalsame und -Öle. Was zunächst die physikalischen Eigenschaften der echten Kopaivabalsame anlangt, so schwankt das spezifische Gewicht je nach der Menge des ätherischen Öles zwischen 0,91 (Para) und 0,98 (Marakaibo). Viel bestimmter als die Balsame unterscheiden sich bezüglich des spezifischen Gewichtes die Kopaivöle. Die Kopaivabalsame sind ferner optisch aktiv, was ausschliesslich durch ihre ätherischen Öle bewirkt wird; die Kopaivaharze sind dagegen optisch inaktiv. Es empfiehlt sich deshalb, die Drehung nur von den Kopaivölen zu bestimmen, da man nur in diesem Falle die Zahlen direkt vergleichen kann. Die Drehung erfolgt in den meisten Fällen nach links, seltener nach rechts. Die Lichtbrechung der Kopaivabalsame ist relativ hoch und ebenfalls eine Eigenschaft ihrer Öle. Als Fälschungsmittel für Kopaivabalsame kommen in Betracht: Der sogenannte ostindische oder Gurjunbalsam und Segurabalsam. Die von Dieterich vorgeschlagene Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl gestattet zwar nicht, die einzelnen Sorten echter Kopaivabalsame, wohl aber diese selbst von den Surrogaten Gurjun- und Segurabalsam zu unterscheiden;

¹⁾ Techn. Mitteil. f. Malerei 1908, Nr. 22; durch Pharm. Zentralhalle 50, 114.