dem Wasserbade eingeeengt werden, ohne dass man einen Verlust an Rhodanwasserstoffsäure zu befürchten hat. Dasselbe wird mit schwefliger Säure und so viel Kupfervitriol versetzt, dass es deutlich grün wird. Setzt man weniger Kupfersalz zu, so entsteht gar keine Fällung. Der weisse Niederschlag von Kupferrhodanür wird nach dem Absetzen abfiltrirt, gewaschen, *) getrocknet und im Rose'schen Tiegel in Kupfersulfür umgewandelt. Durch Multiplication mit 1,223 erhält man aus dem letzteren die Menge des vorhanden gewesenen Rhodankaliums.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol hat Van de Vyvere **) angegeben. Ich begnüge mich, dasselbe hier zu erwähnen.

Der Nachweis des Eosins auf der Faser ***) soll durch Behandlung derselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung (1:4) von schwefelsaurer Thonerde gelingen. Durch dieselbe werden in der Wärme die Farblacke der Cochenille und aller anderen natürlichen Roth gebenden Farbstoffe abgezogen, Theerfarben (Fuchsin, Corallin, Safranin) werden in Lösung gebracht, während Eosinroth beinahe völlig intact bleibt.

Werthbestimmung der Eichenrinde und der Galläpfel. Franz Musset †) gründet, wie Jean, ††) die Gerbstoffbestimmung auf die Reaction zwischen Jod und Gerbstoff; seine Methode ist jedoch in der Ausführung von der Jean's gänzlich verschieden. Zur Einstellung der Jodlösung werden 0,07—0,1 g reinstes, bei 100° getrocknetes Tannin genau gewogen, in ein 50—60 g fassendes Medicinglas gebracht, welches etwa 20 cc warmes, luftfreies Wasser enthält, nach dem Auflösen mit 20 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung versetzt, gemischt, das Glas mit luftfreiem Wasser so voll gefüllt, dass die oberen Schichten dieses Wassers sich nicht mit der Jodlösung mischen und das Glas mit einem Kork luftdicht verschlossen. Auf luftdichten Verschluss muss gehalten werden, weil sich bei Luftzutritt die gebildete Jodwasserstoffsäure oxydirt und dadurch das Resultat unrichtig wird. Nachdem die Flasche über Nacht unberührt gestanden hat, wird ihr Inhalt in ein Becherglas entleert, mit Wasser

*) Das Waschwasser soll nur aufgegossen und nicht aufgespritzt werden, sonst läuft das Filtrat trübe durch.

**) Arch. d. Pharm. 221, 870.

***) Färber-Zeitung durch Industrie-Blätter 20, 328.

†) Pharm. Centralhalle 25, 179.

††) Diese Zeitschrift 16, 123; 18, 116.

nachgespült und das freie Jod in der Weise zurücktitrirt, dass man Stärkekleister, darauf unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung zusetzt und nun sogleich wieder Jod bis zur Blaufärbung zufügt. Durch entsprechende Umrechnung erfährt man so den Wirkungswerth der Jodlösung gegen Tannin.

Zur Werthbestimmung der Eichenrinde wird eine Durchschnittsprobe von 15 g bei 100° getrocknet, hiervon 10 g abgewogen, in einem Literkolben mit luftfreiem Wasser übergossen, bis letzteres an den Kolbenhals reicht, der Kolben mit einem Stopfen lose verschlossen und in's Wasserbad gebracht. Nachdem der Kolbeninhalt die Temperatur des Bades angenommen hat und die Luft aus der Rinde entwichen ist, wird der Stopfen fest aufgesetzt und das Ganze mehrere Stunden heiss digerirt. Man lässt dann auf die Normaltemperatur erkalten, füllt bis zur Marke, schüttelt und filtrirt durch ein vollzuhalten- des Filter. Mittlerweile hat man drei Medicingläser bereit gestellt, No. 1 und No. 3 zu 150 cc, No. 2 zu 300 cc Inhalt. In den Gläsern No. 1 und 3 werden je 100 cc Eichenauszug mit 20 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung durch sanftes Schwenken*) gut gemischt, alsdann wie oben beschrieben mit luftfreiem Wasser vollgefüllt, verkorkt und unberührt bis zum Gebrauch stehen gelassen. Zur Füllung des Glases No. 2 verreibt man 4—5 g officinelles Zinkoxyd zart mit dem Eichenauszug, füllt das Gemenge ein, giesst das Glas mit Eichenauszug voll und lässt unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen. Der Rest des Eichenauszuges wird in Gläser zu 150 g gefüllt und reservirt. Nach 24 Stunden wird aus No. 2 eine kleine Probe völlig klar abfiltrirt und mit Leim oder essigsaurem Eisenoxyd auf Gerbsäure geprüft. Wird ersterer nicht gefällt, beziehungsweise entsteht durch letzteres keine merkliche Farbenveränderung mehr, so filtrirt man die Gesamtmflüssigkeit durch ein doppeltes, grosses Filter und giesst das Durchlaufende so lange zurück, bis ein vollkommen klares Filtrat erhalten wird. Von diesem Filtrat bringt man 100 cc in ein Glas von 150 g Inhalt, welches nun mit No. 2 bezeichnet wird, fügt 20 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung zu, füllt auf und lässt wohl verkorkt über Nacht stehen. Nun wird der Inhalt von No. 1 in ein Becherglas entleert, mit Wasser nachgespült, unbekümmert um den Niederschlag mit Kleister versetzt und mit unterschwefligsaurem Natron

*) so dass kein Schaum entsteht, weil derselbe während der Versuchsdauer nicht wieder verschwindet.

zurücktitrirt. Die Entfärbung lässt sich hier schlecht erkennen, weshalb man einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron anwenden muss. Man erfährt so die Menge des vom Eichenauszuge gebundenen Jods. In gleicher Weise verfährt man mit dem Inhalt von No. 2 und erfährt durch diesen Versuch die Jodmenge, welche durch die Eichenrindenbestandtheile abzüglich der beiden Gerbsäuren gebunden wird. Zieht man die bei No. 2 gefundene Jodmenge von der bei No. 1 ermittelten ab, so entspricht die Differenz dem durch die beiden Gerbsäuren gebundenen Jod.

Der im Glase No. 3 entstandene Niederschlag ist Eichenrothgerbsäure. Er wird durch ein kleines Saugfilter unter einer Decke von Petroleumäther abfiltrirt, mit 20 cc luftfreiem, mit Jod gesättigtem Wasser ausgewaschen, im Kohlensäurestrom bei 110° getrocknet und gewogen. Zum Gewichte desselben werden 0,005 g, welche im Waschwasser gelöst bleiben, — in der Mutterlauge ist der Niederschlag unlöslich — zugezählt; derselbe enthält 7,8 % Jod. Man rechnet nun die Menge des im Niederschlag enthaltenen Jodes aus, bringt, da die gleiche Menge als Jodwasserstoff gebunden wurde, die doppelte Menge, von dem Gewichte des durch beide Gerbsäuren gebundenen Jodes in Abzug und erhält als Rest das der Eichengerbsäure allein entsprechende Jod. Man berechnet diese Jodmenge auf Tannin und sagt eine Eichenrinde enthält z. B. 7,5 % Eichengerbsäure »als Tannin ausgedrückt«. Das Gewicht der Eichenroth-Gerbsäure erfährt man, indem man den Jodgehalt vom Gewicht der jodirten Säure abzieht und die äquivalente Menge Wasserstoff zuzählt.

Verfasser hält die Bestimmung der Eichenrothgerbsäure für nothwendig, weil dieselbe nach seinen Versuchen wesentlich gerbend wirkt. *) Die Bestimmung des Tannins und der Gallussäure in den Galläpfeln geschieht auf demselben Wege, nur werden 2 g bei 100° C. getrocknetes Galläpfelpulver zu 1 l gebracht, und Glas No. 3 zu 300 cc wird mit 3 g Hautpulver **) und 300 cc Galläpfelauszug beschickt. In Glas No. 1 bestimmt man dann die Gesamtmenge des gebundenen Jodes, in Glas No. 2 die durch die Nichtgerbsäuren, beziehungsweise Gerbsäure

*) Vergleiche auch Böttiger, diese Zeitschrift **21**, 449. Bezüglich Darstellung der Eichenrothgerbsäure verweise ich auf Musset's Originalangaben.

**) Dasselbe muss vorher mit siedendem Wasser gewaschen werden um die fast immer vorhandenen, Jod bindenden Verwesungsproducte zu entfernen. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier ist es zur Verwendung geeignet.

und Gallussäure zusammen, gebundene und in Glas No. 3 die durch die Nichtgerbsäuren plus Gallussäure, beziehungsweise das Tannin, gebundene Jodmenge.

Bei Bestimmung der Salpetersäure nach Böhmer's Verfahren *) hat H. Wilfarth **) zum Theil wenig befriedigende Resultate erhalten. Er glaubt, dass um das genannte Verfahren genau zu machen die Kohlensäure zweckmässig durch Wasserstoff ersetzt werden müsste, weil erstere sich in der Chromsäuremischung auflöst und man mehrere Stunden lang Luft durch die Apparate leiten muss, ehe die Kohlensäure wieder ausgetrieben und constantes Gewicht erzielt ist. Wilfarth hat jedoch Versuche zur Verbesserung der Böhmer'schen Methode nicht angestellt und schlägt an deren Stelle ein anderes Verfahren vor, welches nach ihm noch mehr zu leisten verspricht und besonders bei Gehaltsbestimmung des Chilisalpeters rasch genaue Resultate erzielen lassen soll. Dasselbe beruht auf Ueberführung des entwickelten Stickoxyds in Salpetersäure und acidimetrische Bestimmung desselben; die Ueberführung wird durch Wasserstoffsuperoxyd ***) in alkalischer Lösung bewirkt. †)

Zur Ausführung der Salpetersäurebestimmung bringt man eine etwa 0,5 g Salpeter entsprechende Menge des Untersuchungsobjectes in das Zersetzungsgefäss des schon von Böhmer (l. c.) beschriebenen Apparates. Das in demselben entwickelte Gas muss durch zwei Reagenströhen passiren, von denen die erste mit 10 cc einer 20 % krystallisirte Soda enthaltenden Lösung, die zweite mit 10 cc titrirter Natronlauge ††) gefüllt ist. Der Inhalt beider Reagircylinder wird ausgekocht und nun luftfreie Kohlensäure so lange durch die Apparate geleitet, bis ein Absorptionsversuch mit Kalilauge zeigt, dass alle atmosphärische Luft aus denselben verdrängt ist. Alsdann verbindet man den Fig. 68 (a. d. folg. Seite) abgebildeten Absorptionsapparat mit dem vorbeschriebenen Apparate. Dem Absorptionskolben C von 250 cc Inhalt wird das im Zersetzungsgefäss

*) Diese Zeitschrift 22, 20.

**) Landw. Versuchstationen 19, 439; vom Verfasser eingesandt.

***) Dasselbe muss möglichst rein sein und darf insbesondere höchstens Spuren von Kieselsäure enthalten, da bei Gegenwart letzterer der Farbumschlag beim Titriren undeutlich wird.

†) Vergl. hierzu Hampe, dieses Heft p. 578.

††) Zur Controle, dass keine Salzsäure bis hierher übergegangen, auch keine Salpetersäurebildung durch Diffusion des Sauerstoffs aus dem Absorptionskolben bei etwaigem Stillstand der Gasentwicklung stattgefunden hat. Man soll diese Controle auch entbehren können.