

Der Verfasser schlägt zur Untersuchung der rohen Carbolsäure das nachstehende Verfahren vor. Von roher Carbolsäure, die nur wenig in Natronlauge löslich ist, werden 100 cc, von besseren Sorten 50 cc, in einem Scheidetrichter mit 100 cc Natronlauge (specifisches Gewicht 1,1) durchgeschüttelt; die alkalische Schicht wird nach der Trennung in einen Kolben von 1 $\frac{1}{2}$ l Inhalt abgelassen, das Oel abermals mit 100 cc Natronlauge durchgeschüttelt, abgetrennt und die Behandlung mit Lauge, jedoch nur mit 50 cc, so lange wiederholt, bis sich aus der letzten Ausschüttelung beim Uebersättigen mit Salzsäure keine Oeltropfen mehr abscheiden. Die vereinigten Flüssigkeiten, welche alles Phenol, geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen und wechselnde Mengen von Brandharzen gelöst enthalten, werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen¹⁾; die Destillation wird unterbrochen, wenn keine Oeltropfen mehr übergehen und das Destillat völlig klar abtropft. Nach dem Abkühlen wird der Destillationsrückstand mit roher Salzsäure angesäuert und wiederum der Destillation unterworfen. Wenn etwa 200 cc Destillat in die Vorlage übergegangen, wird unterbrochen, das übergegangene Wasser in den Destillirkolben zurückgegossen und das in der Vorlage enthaltene Phenol in einen Messcylinder gebracht. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sich keine Oeltropfen mehr im Destillate zeigen. Das zuletzt erhaltene Destillat, welches nicht mehr als 60 bis 70 cc betragen soll, wird ebenfalls in den Messcylinder gebracht und Kochsalz zugefügt, bis ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt. Nach wiederholtem Schütteln wird die Flüssigkeit der Ruhe überlassen; nach kurzer Zeit haben sich dann die Phenole über der gesättigten Kochsalzlösung angesammelt und kann deren Volumen abgelesen werden.

Die Brandharze bleiben bei der Destillation der angesäuerten Flüssigkeit vollständig im Destillirkolben zurück.

Liegt eine hochprocentige, in Natronlauge vollkommen lösliche, rohe Carbolsäure vor, so wird die zur Untersuchung angewandte Säure in 300 cc Natronlauge (specifisches Gewicht 1,1) gelöst und wie oben verfahren.

Zur Werthbestimmung von Desinfectionsmitteln aus dem Steinkohlentheer benutzen H. Helbing und F. W. Passmore²⁾ folgendes Verfahren:

1) Zur Vermeidung von Siedeverzug stellt man einige Holzspäne in den Kolben.

2) Pharm. Centralhalle **33**, 507.

Man verdünnt etwa 50 g des Desinfectionsmittels mit der gleichen oder auch doppelten Menge Aether und schüttelt die Flüssigkeit mit etwa 100 g (10 procentiger) Natronlauge aus. Die zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe erschöpft man dann durch wiederholtes Behandeln mit je 50 g Natronlauge. Die Aetherschicht wäscht man zur Entfernung von anhängendem Alkali mit Wasser; der alkalischen Lösung entzieht man durch Schütteln mit Aether die in der wässerigen Lauge gelösten Kohlenwasserstoffe.

Die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe behandelt man dreibis viermal mit 20 cc verdünnter Schwefelsäure, um die Basen zu entfernen, wäscht mit Wasser nach und trocknet mittelst Chlorcalciums. Nach dem Verjagen der grössten Menge des Aethers auf dem Wasserbade unterwirft man die zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe der fractionirten Destillation; man wiegt die Fractionen unter 200°, von 200° bis 250°, von 250° bis 300° und über 300°. Das zwischen 200° und 250° Uebergehende wird seines Naphthalingehaltes wegen häufig fest; der Destillationsrückstand, welcher bei 300° noch nicht übergeht, erstarrt meistens durch die Gegenwart von Anthracen und Phenantren.

Aus der alkalischen Ausschüttelung scheidet man durch Schwefelsäure die Phenole ab, die von den Phenolen getrennte wässrige Flüssigkeit behandelt man mit Aether und bringt die so noch erhaltenen Phenole zur Hauptmenge. Um kleine Mengen Carbolsäure in den Kresolen nachzuweisen, übersättigt man die alkalische Lösung mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure, wobei die Carbolsäure zuerst abgeschieden wird. Bei der Abwesenheit von Carbolsäure spricht man die zwischen 180° und 210° übergelenden Antheile als Kresole an, über 250° destilliren die aus den Harzseifen abgeschiedenen Harzsäuren.

Die aus der ätherischen Lösung der Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure ausgeschüttelten Basen (Pyridin, Chinolin und deren Homologe) scheidet man durch Alkali ab und ermittelt ihre Menge durch Titration mit einem Alkaloidreagens oder man führt sie noch besser in Sulfate über und wiegt diese. Bei der Beurtheilung der als Desinfectionsmittel benutzten Steinkohlentheeröle ist natürlich die Menge der darin enthaltenen Kresole maassgebend. Gute Handelspräparate enthalten nach den Erfahrungen der Verfasser etwa gleiche Theile Kresole und Kohlenwasserstoffe.

Zur Werthbestimmung der rohen Carbolsäure schlägt Fr. Seiler¹⁾ vor in folgender Weise zu operiren:

100 g der rohen Carbolsäure erhitzt man in einem Becherglase eine Stunde lang mit 100 g Kalkmilch²⁾ unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade und fügt alsdann das gleiche Volumen Wasser zu. Die harzigen Stoffe setzen sich als unlösliche Seife ab, während die flüchtigen Kohlenwasserstoffe verdampfen, so dass man durch Wasserzusatz eine fast reine, durch empyreumatische Stoffe schwach braun gefärbte Lösung von Calciumkresylat erhält. Die durch Uebersättigen dieser Lösung mit Salzsäure in Freiheit gesetzten Kresole scheidet man durch Aussalzen mit Kochsalz vollständig ab und bringt sie nach der Trennung von der wässerigen Schicht ohne weitere Reinigung zur Wägung.

Seiler fand in sogenannter roher Carbolsäure:

| | | |
|---------------------|-----------|---------|
| 25 bis 30 procentig | 2 bis 3 % | Kresole |
| 40 « 60 | « 3 « 5 | « |
| 80 | « 50 | « |
| 90 « 100 | « 80 | « |

Die Handelssorten der rohen Carbolsäure mit einem nominellen Gehalte an Kresolen bis zu 60 % sind demnach werthlos.

Ueber Kresochin berichten Franz Fritzsche & Co.³⁾ Das Präparat, welches von den Verfassern als Desinfectionsmittel für Instrumente und die grobe Desinfection empfohlen wird, besteht aus neutralem trikresylsulfosaurem Chinolin und einer losen Verbindung von Chinolin mit Trikresol; es soll 33 % Chinolin und 17 % Trikresol enthalten. Das Kresochin ist im Gegensatz zu den bekannten Seifenkresolösungen frei von Alkalien, so dass es nicht schlüpfrig macht wie Seifenpräparate, nicht ätzt und nicht reizt; es löst sich bis zu 5 % in jedem Wasser, selbst stark kalkhaltigem, klar auf.

Zur Werthbestimmung des Kresochins schlagen die Verfasser folgendes Verfahren vor:

» 100 cc des Kresochins werden in einem Scheidetrichter mit 100 cc Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit etwa 100 cc Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird filtrirt und abgedunstet. Der Rückstand ergibt die Tri-

1) Pharm. Centralhalle **33**, 568.

2) Dargestellt aus 1 Theil gebranntem Kalk und 5 Theilen Wasser.

3) Pharm. Centralhalle **37**, 247.

kresole, welche wenigstens 17 % des Kresochins betragen und einen Siedepunkt von 185 bis 210° haben müssen. Die verbleibende wässrige Lösung wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, wobei sie sich blau färbt, und wiederum mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Chinolin zurück, es soll mindestens 33 % des angewandten Kresochins ausmachen und bei 227 bis 237° sieden.«

Ueber das Lysol, seine Darstellung, Eigenschaften und Prüfung veröffentlicht G. A. Raupenstrauch¹⁾ eine sehr ausführliche Abhandlung, auf die ich hier nur hinweisen kann. Den Anforderungen, welche bei der Prüfung an das Lysol zu stellen sind, gibt der Verfasser folgende Fassung:

»Eine braune, ölarartig aussehende, klare Flüssigkeit von kresotartigem, nicht unangenehmem Geruch, mit einem Gehalt von 50 % an Phenolen (Kresolen) vom Siedepunkt 188—210°, mit destillirtem Wasser zu einer klaren, beim Waschen seifig schäumenden Lösung mischbar, klar löslich auch in Alkohol, Petrolkohlenwasserstoffen, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin.

Eine Lösung von 1 g Lysol in 10 cc Alkohol darf nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht geröthet werden.

Werden 100 cc Lysol in einem etwa 300 cc fassenden Kölbchen mit eingesetztem Thermometer bei vorsichtig gesteigerter Hitze einer Destillation unterworfen, so betrage der wässrige Theil des Destillates nicht mehr als 15 cc, die bis 210° überdestillirende Menge des Oeles, nach Zusatz von etwas Chlornatrium von der wässrigen Schicht ablesbar getrennt, nicht weniger als 45 cc. Ein Tropfen dieses Oeles mit 1 cc Chloroform und einem Stückchen Aetzkali erwärmt, gebe eine intensiv rothe Farbe. Werden 10 cc des öligen Destillates mit 100 cc (8 procentiger) Natronlauge unter Zusatz von 10 cc Petroläther vermischt, so betrage die Volumzunahme des letzteren nicht mehr als 0,5 cc.«

Ueber die Gehaltsbestimmung des Liquor Cresoli saponatus macht A. Schneider²⁾ Mittheilung.

Nach der vom Verfasser³⁾ ausgearbeiteten Methode enthielten sowohl Lysol wie auch selbst hergestellter Liquor Cresoli saponatus 50 % Kresole. Da das Rohkresol nach den Beobachtungen des Verfassers

1) Archiv d. Pharmacie **229**, 197.

2) Pharm. Centralhalle **37**, 813.

3) Dasselbst **34**, 717, **36**, 552; vergl. diese Zeitschrift **35**, 116.

bis zu 12 $\%$ Wasser enthalten kann, so erklärt sich der von Schneider gefundene Gehalt des Liquor Cresoli saponatus nur dadurch, dass sich aus dem frisch bereiteten Präparate einige Procente Unterlage abscheiden, wodurch sich der Kresolgehalt des klar gewordenen Präparates erhöht.

In einer Anzahl gangbarer Kresolpräparate des Handels fand Schneider nach seiner Methode folgenden Gehalt an Reinkresolen:

Creolin Pearson 33 $\%$. Creosolum crudum D. A.-B. III (Nachtrag) 85 $\%$. Kresol Nördlinger 95 $\%$. Kresol (wasserlöslich) Raschig 50 $\%$. Liquor Cresoli saponatus D. A.-B. III (Nachtrag) 50 $\%$. Lysol Schülke und Mayr 50 $\%$. Sanatol 10 $\%$. Sapol Nördlinger 40 $\%$.

Hinsichtlich einer ausführlichen Abhandlung über wasserlösliche Kresolpräparate von C. Engler und E. Dieckhoff¹⁾ muss ich mich mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

Zur Bestimmung der Seife in Kresolseifenpräparaten gibt W. Reuss²⁾ gelegentlich einer vergleichenden Besprechung von Sapocarboll und Lysol folgende Methode an:

10 g des Kresolseifenpräparates werden mit Wasser auf 100 cc gebracht und 50 cc dieser Lösung weiter mit 120 bis 150 cc verdünnt, dann mit 10 cc Normal-Chlorcalciumlösung versetzt, rasch gemischt und $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde bei Seite gestellt. Von dem ausgeschiedenen fettsauren Kalk, der mit den zugleich abgeschiedenen Kresolen eine gelbliche bis braungelbe, dickflüssige Masse bildet, wird quantitativ abfiltrirt und unter Durcharbeiten dieser Masse mit dem Waschwasser ausgewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser werden mit Ammonoxalat gefällt, das Calciumoxalat wird gesammelt, ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen. Durch Bestimmung des vorhandenen Ueberschusses an Chlorcalcium ergibt sich der zur Fällung der Fettsäuren verbrauchte Antheil. Kennt man nun die Art der vorhandenen Fett- oder Harzsäuren der Seife, so ergibt diese Methode durch Berechnung der Seife aus dem verbrauchten Chlorcalcium der Wirklichkeit nahe kommende Resultate.

Ueber die Bestimmung des Phenols in Seifen nach der Methode von H. Fresenius und C. J. S. Makin³⁾ berichtet G. Chlopin⁴⁾.

1) Archiv d. Pharmacie **232**, 351.

2) Pharm. Centralhalle **35**, 459.

3) Diese Zeitschrift **35**, 325.

4) Pharm. Zeitschrift f. Russland **36**, 31.

Er empfiehlt folgende Arbeitsweise. In einem Halbliterkolben destillirt man 10 g Seife und 200 cc einer 5 procentigen Schwefelsäure durch Einblasen von Wasserdampf; wenn man 100 cc Destillat erhalten hat, prüft man das Nachfolgende auf Phenol durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Aethers auf einem Uhrglase, der Verdunstungsrückstand darf mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine Phenolreaction geben. Sobald kein Phenol mehr übergeht, filtrirt man das Destillat, wäscht das Filter bis zur neutralen Reaction mit Wasser aus, übersättigt mit kohlensaurem Natron und erschöpft vollständig mit Aether. Die Aetherlösung verdunstet man bei 20 bis 22° und wiegt entweder das zurückbleibende Phenol oder titrirt es in bekannter Weise.

Bei der Prüfung des zu therapeutischen Zwecken dienenden Kreosots nimmt M. E. Merklen¹⁾ Rücksicht auf einen Gehalt an Wasser und Phenol, sowie auf den Guajakolgehalt.

Zum Nachweise von Wasser erwärmt man 10 cc Kreosot mit etwa 2 g krystallisirtem Chlorcalcium bis zum Schmelzen des Salzes; man mischt und lässt abkühlen. Bei Gegenwart von Wasser bleibt das Chlorcalcium flüssig, im anderen Falle wird es wieder fest.

Zur Prüfung auf Phenol erwärmt man 4 cc Kreosot und 1 cc Ammoniak auf 60°, giesst das Gemisch in eine grosse Schale, vertheilt es durch Schwenken und lässt Bromdämpfe auf dasselbe einwirken. Bei Gegenwart von Phenol entsteht eine blaue Färbung, bei reinem Kreosot eine braune oder grüne.

Zur annähernden Bestimmung des Guajakols im Kreosot mischt man 5 cc mit 50 cc alkoholischer Kalilauge²⁾; je nach dem Gehalt an Guajakol erstarrt das Gemisch innerhalb 10 bis 30 oder 40 Minuten. Die krystallinische Masse presst man zwischen Filtrirpapier gut aus und zerlegt sie mit etwa 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1:10) unter Erwärmen, worauf das Kreosol und Guajakol auf der Flüssigkeit schwimmen. Man fügt nun so viel Wasser zu bis beide Körper untersinken, decantirt und fügt etwa 4 cc Ammoniak hinzu. Das Guajakol liefert hierbei eine krystallinische harte Verbindung, während Kreosol erst nach einiger Zeit halbflüssige Flitter erkennen lässt. Behandelt man das Reactionsgemisch mit Petrolbenzin, so bleibt nur die feste Verbindung des Guajakols mit Ammoniak zurück. Ein Kreosot, welches, auf diese Weise geprüft,

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **46**, 110.

2) Die alkoholische Kalilauge erhält man durch Lösen von Aetzkali in absolutem Alkohol im Verhältniss 1:5.

nur Spuren von Guajakol liefert, stellt ein Abfallproduct der Guajakolbereitung dar und ist deshalb für therapeutische Zwecke ungeeignet.

Als weitere Kriterien der Reinheit eines Kreosots verlangt der Verfasser ein specifisches Gewicht von 1,080, Mischbarkeit mit verdünnter Natronlauge ohne Trübung und Indifferenz gegen blaues Lackmuspapier.

Zur Feststellung der Eigenschaften des reinen Guajakols haben Béhal und Choay¹⁾ dieses Phenol synthetisch aus Brenzcatechin hergestellt.

Das von den Verfassern erhaltene Guajakol stellte einen weissen, festen, sehr gut krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt $28,5^{\circ}$ und dem Siedepunkt $205,1^{\circ}$ dar. Die Krystalle, welche Prismen des rhomboëdrischen Systems bildeten, waren sehr hart; einmal geschmolzen, blieben sie sehr lange im überschmolzenen Zustande. Das specifische Gewicht betrug bei 0° 1,1534, bei 15° 1,143; mit concentrirter Schwefelsäure gab es keine Rothfärbung.

Mit der Untersuchung des Guajakols in physiologischer und chemischer Hinsicht hat sich Pio Marfori²⁾ sehr eingehend beschäftigt. Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser ein aus reinem, krystallisirtem Guajakolkalium gewonnenes Guajakol, mit welchem er folgende Farbenreactionen erhalten konnte: eine Lösung des Phenols in Ammoniak gab, mit wenig Natriumhypochloritlösung versetzt, beim Erwärmen Blaufärbung; Bromwasser brachte einen orangerothern, bald in Kaffeebraun übergehenden Niederschlag hervor. Beim Erwärmen gleicher Volumina Chloroform und Kalilauge mit etwas Guajakol trat eine prachtvoll päonienrothe bis rothbraune Farbe auf, eine Reaction, die übrigens auch manche andere Phenole geben. Grossen Werth legt Marfori auf das Verhalten des Guajakols gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher sich dasselbe mit sehr beständiger purpurrother Farbe löste, während ein durch Spuren von Kreosot (Kreosol, Kresol etc.); verunreinigtes Guajakol eine schmutzig graugrüne Farbe der Lösung ergab.

Was die Löslichkeit des Guajakols in Wasser anlangt, so löst sich das Präparat nach B. Fischer³⁾ in 200 Theilen, während nach Versuchen Marfori's 1 cc Guajakol nur 60 cc Wasser zur Lösung erforderte.

1) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 47, 484.

2) Pharm. Centralhalle 31, 344.

3) Die neueren Arzneimittel IV. Aufl., S. 156.

Im Anschluss an die Versuche von B é h a l und C h o a y hat T h o m s¹⁾ die Prüfung eines krystallisirten Guajakols in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser und seine Farbenreactionen ausgeführt. Der Verfasser fand den Schmelzpunkt des auf synthetischem Wege dargestellten Guajakols in Uebereinstimmung mit B é h a l und C h o a y bei 28,5°, den Siedepunkt bei 205°, das specifische Gewicht betrug bei 19° 1,1365.

Was das Verhalten des synthetischen Guajakols gegen Reagentien anlangt, so fand Thoms im Gegensatz zu Marfori, dass sich das Präparat in kalter concentrirter Schwefelsäure farblos löste, beim Erwärmen traten Färbungen auf, die von Gelb in Grün und Rothbraun übergingen.

10 cc einer 1 procentigen alkoholischen Lösung des synthetischen Guajakols gaben mit einem Tropfen Ferrichloridlösung sofort eine smaragdgrüne Färbung; wurde die Eisenchloridlösung mit 9 Theilen Wasser verdünnt, so trat unter denselben Bedingungen zunächst Blaufärbung auf, die schnell in Smaragdgrün überging.

10 cc einer 0,5 procentigen wässerigen Guajakollösung mit einem Tropfen der erwähnten verdünnten Eisenchloridlösung versetzt, ergaben eine schnell verschwindende Blaufärbung, die in Bräunlichroth überging; auf weiteren Zusatz von Ferrichloridlösung färbte sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Wurde die Eisenchloridlösung durch einige Tropfen Kaliumchromatlösung ersetzt und das Reactionsgemisch mit Salzsäure angesäuert, so trat dieselbe bräunlichrothe Farbe auf.

Beim Vermischen der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten wässerigen Guajakollösung mit wenig Kaliumpermanganatlösung trat eine kirschrothe Färbung auf, die langsam in Bräunlichroth überging.

Bromwasser brachte in der wässerigen Guajakollösung einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Die Löslichkeit des synthetischen Guajakols in Wasser fand Thoms im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren zu 1:50.

Von den Derivaten des Guajakols hat Thoms das Benzoylguajakol oder Benzosol untersucht; der Schmelzpunkt dieses Körpers, den der Verfasser aus krystallisirtem Guajakol darstellte, lag bei 59°.

Ueber das Geosot, den Baldriansäureester des Guajakols, berichtet Rieck²⁾. Dieses Präparat stellt eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und süßlich bitterem Geschmack dar, welche in Wasser, sowie in sauren und alkalischen Flüssigkeiten sehr

1) Pharm. Centralhalle **34**, 220.

2) Pharm. Centralhalle **38**, 56.

wenig, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aber leicht löslich ist. Das spezifische Gewicht des Geosots beträgt 1,037, sein Siedepunkt liegt bei 245 bis 265°. Die alkoholische Lösung des Geosots wird durch Eisenchlorid, sowie durch Chromsäure oder Kaliumdichromat gelb, durch Kupfersulfat aber grün gefärbt, welche Färbung in den beiden letzten Fällen auch nach Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure bestehen bleibt.

M. Adrian¹⁾ bespricht einige Methoden zur annähernden Bestimmung des Guajakols, die sich durch leichte Ausführbarkeit auszeichnen sollen.

1. Löslichkeitsmethode: Nach den Beobachtungen des Verfassers erfordern 1,602 *g* chemisch reinen Guajakols 100 *g* Wasser zur klaren Lösung; Adrian schlägt als Grenzwerte vor, dass sich 1,2 bis 1,5 ‰ klar lösen müssen.

2. Colorimetrische Methode: Man schüttelt 5 bis 6 *g* des zu untersuchenden Guajakols mit Wasser und filtrirt von dem ungelösten Guajakol ab; die gesättigte Lösung verdünnt man mit zwei Volumen Wasser und fügt zu einem Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit zwei Tropfen Natriumnitritlösung (1:10), sowie einen Tropfen Ammoniak-Flüssigkeit, wodurch eine orangerothe Färbung entstehen muss, wenn die Lösung 50 ‰ Guajakol enthält; bei einem geringeren Gehalte beobachtet man nur eine gelbliche Färbung. Unter Benutzung geeigneter Controllösungen kann man durch Vergleichung der Färbungen den Guajakolgehalt annähernd bestimmen.

3. Dimethylierung des Guajakols: 100 *g* Guajakol erhitzt man unter Zusatz von 10 *cc* Wasser eine Stunde lang im Bromwasserstoffstrom, wobei das gebildete Brenzcatechin, respective Homobrenzcatechin, im Kolben zurückbleibt. Den Kolbenrückstand nimmt man mit Aether auf, entfernt letzteren durch Verdampfen und behandelt den Verdampfungsrückstand mit reinem Benzol, worin sich nur das Brenzcatechin löst, welches man auskrystallisiren lässt. Aus der gefundenen Menge Brenzcatechin kann man durch Umrechnen auf Guajakol den Gehalt bis auf 5 bis 6 ‰ bestimmen.

Im Verlauf seiner Versuche hat Adrian²⁾ die colorimetrische Methode der Guajakolbestimmung zu verbessern gesucht; dieses verbesserte

1) Pharm. Centralhalle 38, 381.

2) Pharm. Centralhalle 38, 458.

Verfahren führt man nach den Angaben des Verfassers in folgender Weise aus:

0,5 g des zu prüfenden Guajakols löst man unter Zusatz von 10 cc Alkohol¹⁾ in einem Liter Wasser. 20 cc dieser Lösung versetzt man sodann in einem Reagensglase mit 1 cc Natriumnitritlösung (1:100) und 1 cc verdünnter Salpetersäure (1:200), wobei eine für das Guajakol charakteristische rothbraune Färbung entsteht. Unter Zuhülfenahme von geeigneten Controllösungen kann man nach Angabe des Verfassers mit ziemlicher Genauigkeit durch Prüfung der innerhalb 10 Minuten entstandenen Färbung der Lösungen mittelst des Auges auf den Gehalt schliessen.

Zur Erkennung des Guajakolgehaltes eines Kreosotes genügt nach Schmidt²⁾ die Bestimmung des specifischen Gewichtes, welches bei einem Gehalt von etwa 70 $\frac{0}{10}$ Guajakol durchschnittlich 1,081 betragen soll.

Zur Unterscheidung von Guajakol und Kreosot benutzt D. Vitali³⁾ Formol und Acetaldehyd. Mischt man in einer Porzellanschale einen Tropfen einer Formollösung (1:1000), einen Tropfen einer wässerigen Guajakollösung und 1 cc concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit violett, bleibt aber klar; bei Gegenwart von Kreosot trübt sie sich unter Abscheidung von carminrothen Flocken. Wendet man an Stelle von Formol Acetaldehyd an, so gibt Kreosot eine carmoisinrothe Färbung.

Ueber die Werthbestimmung und Prüfung des Kreosotes berichten B. Hafner und W. Kreissl⁴⁾. Die Verfasser empfehlen zur Werthbestimmung eines Kreosotes die Zeisel'sche Methoxylbestimmung auszuführen, da die wirksamen und deshalb werthvollen Bestandtheile dieses Körpers sämtlich Methoxylgruppen enthalten, während die minderwerthigen einwerthigen Phenole methoxylfrei sind. Zur Ausführung der Bestimmung benutzten die Verfasser den Zeisel'schen Apparat⁵⁾, als Waschflüssigkeit dagegen die von Glücksmann⁶⁾ vorgeschlagene Kaliumarsenitlösung; das ausgeschiedene Silberjodid be-

1) Der Alkoholzusatz soll bewirken, dass eine völlig klare Lösung erhalten wird.

2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **49**, 462.

3) Dasselbst **52**, 795.

4) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **54**, 653.

5) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 359.

6) Monatshefte für Chemie 1898, S. 142.

stimmten die Verfasser indirect nach Volhard in der von Gregor¹⁾ angegebenen Weise. Die von den Verfassern bei ihren Versuchen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| No. | N a m e | Specificsches Gewicht bei 15° C. | Procente der Methoxylzahl | Procente der Methoxylzahl auf Guajakol umgerechnet | Anmerkung |
|-----|--|----------------------------------|---------------------------|--|--|
| 1 | Kreosot | 1,079 | I 12,76 II 12,74 | 51,04 50,96 | |
| 1 | " | — | 12,40 | 49,60 | Fraction bis 200° 17 0/0 |
| 1 | " | — | 13,09 | 52,36 | Fraction von 200 bis 220°; 78,6 0/0 |
| 2 | " | 1,051 | 0,19 | 0,76 | Destillirt bei 170° ganz über |
| 3 | " | 1,067 | 8,29 | 33,16 | |
| 4 | " | 1,070 | 11,53 | 46,12 | |
| 5 | " | 1,070 | 11,46 | 45,84 | |
| 6 | " | 1,069 | 10,33 | 45,32 | |
| 7 | Guajakol cryst. von C. A. F. Kahlbaum | — | 25,28 | — | Theorie 25 0/0 Methoxyl |
| 8 | Guajakol flüssig von H. Trommsdorf | 1,119 | 21,12 | — | |
| 9 | Kreosol von C. A. F. Kahlbaum | — | 21,08 | — | Theorie 22,46 0/0 Methoxyl |

Als die zuverlässigsten Anhaltspunkte zur Beurtheilung von Kreosotarten empfehlen die Verfasser auf Grund ihrer Versuche: das specifische Gewicht, die procentische Ermittlung von Fractionen bestimmter Temperaturen und die Bestimmung der Methoxylzahl. Als untere Grenze lassen die Verfasser folgende Zahlen gelten: specifisches Gewicht bei 15° 1,07; 75 0/0 der Fraction von 200 bis 220°; Methoxylzahl 12 0/0, entsprechend einem Gehalt an Guajakol von 48 0/0.

Zur Untersuchung und Werthbestimmung von Kreosotpillen hat C. Monheim²⁾ die von Schlicht angegebene Methode der Kreosotbestimmung modificirt, wozu zu bemerken ist, dass die Methode

1) Monatshefte für Chemie 1898, S. 140; vergl. diese Zeitschrift 38, 372.

2) Pharm. Centralhalle 34, 219.

verhältnissmässig viel Material an Pillen wie an Aether verlangt und ausserdem ziemlich umständlich ist.

Zur Ausführung des Versuches zereibt man etwa 100 Kreosotpillen, die alkalische Reaction zeigen müssen, mit etwa 20 g Wasser zu einem gleichmässigen Brei, den man in einen Schüttelcylinder bringt und mit Wasser nachspült, so dass 200 g davon verbraucht werden. Hierauf fügt man 40 g Natriumbicarbonat zu und erschöpft die Flüssigkeit, nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, was nach etwa sechs Stunden der Fall ist, mit wasserhaltigem Aether. Den Aether hebt man ab, trennt die letzten Auszüge mittelst eines Scheidetrichters und verdampft die vereinigten Aetherauszüge vorsichtig.¹⁾ Den Verdampfungsrückstand löst man in 100 g Aether, filtrirt in gewogene Wägegläser und wäscht das Filter mit Aether nach. Den Aether verdunstet man abermals und trocknet den Rückstand 24 Stunden hindurch bei 50°. Nach den mitgetheilten Controlversuchen erhält man unter Hinzurechnung von 10 % der gewogenen Kreosotmenge befriedigende Resultate.

Zur Bestimmung des Kreosots in Kreosotkapseln, welche nur aus fettem Oel, Kreosot und der Gelatinehülle bestehen, verfährt J. Bougault²⁾ in folgender Weise: Man wägt eine Anzahl zur Untersuchung bestimmter Kreosotkapseln, öffnet und entleert sie. Die Hüllenreste zerkleinert man mit der Scheere und wäscht sie genügend mit Aether ab; nach dem Trocknen an der Luft wägt man sie zurück, um das Gewicht der Kreosotölmischung zu erfahren. Einen aliquoten Theil derselben erhitzt man 5 bis 6 Stunden lang auf dem Wasserbade, wonach man in halbstündlichen Zwischenräumen wägt bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet, sondern in Folge von Oxydation eine Zunahme des Gewichts eintritt.

Das Kreosotcarbonat, welches in der Therapie unter dem Namen Kreosotal bekannt ist, hat Fréd. Seiler³⁾ zum Gegenstande einer vergleichenden Prüfung gemacht, indem er die Präparate verschiedener Firmen untersuchte. Zur Werthbestimmung des Präparates eignet sich am besten die Bestimmung der Kohlensäure durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme und Bestimmung der Kohlensäure in

¹⁾ Ein vorsichtiges Abdestilliren des Aethers dürfte empfehlenswerther sein. H. M.

²⁾ Pharm. Centralhalle **41**, 693.

³⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russland **34**, 408.

geeigneter Weise. Auf Grund der vom Verfasser ausgeführten Untersuchung sind an ein gutes Kreosotal folgende Anforderungen zu stellen:

Es soll eine geruchlose, oder doch von stechendem Geruche freie Flüssigkeit von der Consistenz des Canadabalsams sein, die sich beim Erwärmen leicht verflüssigt; in einem Cylinder von 10 mm Durchmesser soll die Farbe nicht dunkler sein als die eines guten Ricinusöles; das specifische Gewicht betrage bei 15° 1,168. Das Kreosotal ist löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Toluol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Eine Lösung von 1 Theil des Präparates in 2 Theilen Aether muss fast farblos sein und in der Kälte nach einiger Zeit Krystalle von Guajakolcarbonat ausscheiden; aus der fehlenden, oder weniger starken Abscheidung dieser Krystalle kann man auf die Güte des zur Darstellung verwendeten Kreosotes schliessen. In 3 Theilen alkoholischer Kalilauge löst sich 1 Theil des Präparates leicht und ohne Veränderung; erhitzt man einige Zeit zum Sieden, so tritt Trübung unter Abscheidung von Kaliumcarbonat ein. Die Farbe der Reactionsflüssigkeit darf sich nicht wesentlich ändern, der Geruch, der sich beim Kochen entwickelt, soll nicht unangenehm stechend sein; auf Zusatz von Säure wird unter Kohlensäureentwicklung das verseifte Kreosot wieder ausgeschieden, namentlich wenn man Wasser zusetzt. Beim schnellen Mischen einer gleichen Anzahl von Tropfen des Präparates und concentrirter Schwefelsäure in einer Porzellanschale soll sofort keine Bräunung eintreten, nach einer halben Stunde soll die Farbe nur hellbraun, jedenfalls nicht dunkelroth sein.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Bestimmung der Harnsäure. Otto Folin und Philipp A. Shaffer¹⁾ finden bei Prüfung der Salkowski-Ludwig'schen, Folin'schen und Jolles'schen Methoden zur Harnsäurebestimmung, dass durch Magnesiumphosphat etwas Harnsäure mitgerissen

¹⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie **32**, 552 (1901).