der reife Samen enthielt	0,48 % Alkaloid
die aus diesen Samen erwachsenen Keimlinge	
enthielten	0,67 „ „

Die Verteilung des Alkaloides in den einzelnen Teilen der Laubblätter von Pflanzen des folgenden Jahres war folgende. Ich fand	
im Assimilationsgewebe	0 48 % Alkaloid
in Mittel- und Sekundärnerven	1,30 „ „
in den Blattstielen	0,69 „ „

Nach den in der Literatur vorliegenden mikrochemischen Angaben findet sich die Hauptmenge des Alkaloides in der Nähe der Vegetationspunkte, in den Parenchymzellen, in der nächsten Umgebung der Siebteile und in den peripheren Gewebepartien. Die von mir ausgeführten quantitativen Untersuchungen haben diese Beobachtungen bestätigt, soweit dies überhaupt möglich ist. Alle Organe mit relativ viel Parenchymgewebe zeigten einen höheren Alkaloidgehalt. Nur das Assimilationsparenchym hatte im Verhältnis dazu einen geringen Alkaloidgehalt, der vielleicht ganz auf die beigemischte Nervatur zurückzuführen war, wie die Untersuchung der Blatthälften mit herausgetrennter Sekundärnervatur lehrte. Die zarten Keimpflänzchen haben den höchsten Alkaloidgehalt.

**Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute
der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.**

Von H. Beckurts.

Ueber elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen.

Von H. Frerichs und G. Rodenberg.

(Eingegangen den 16. V. 1905)

Ueber die elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen sind in letzter Zeit, namentlich von englischen Chemikern, verschiedene Arbeiten veröffentlicht worden.

Das Verfahren beruht bekanntlich darauf, durch Elektrolyse das vorhandene Arsen in Arsenwasserstoff überzuführen, welcher alsdann durch ein Marsh'sches Glührohr, oder in eine ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet wird: Im ersteren Falle sollte die vorhandene Arsenmenge aus der Größe des gebildeten Spiegels durch Vergleich mit Spiegeln aus bestimmten Arsenmengen festgestellt

werden. Vor kurzem wurde von C. Mai und H. Hurl¹⁾ eine Methode bekanntgegeben, nach welcher der gebildete Arsenwasserstoff durch eine bestimmte Menge ammoniakalischer $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Normal-Silbernitratlösung geleitet, das ausgeschiedene Silber abfiltriert, und im Filtrat der Ueberschuß an Silbernitrat durch Titration nach Volhard bestimmt wird. Aus der verbrauchten Menge Silbernitrat läßt sich alsdann die vorhanden gewesene Arsenmenge berechnen, indem 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung = 1,655 mg As_2O_3 oder = 1,916 mg As_2O_5 entspricht, nach folgender Gleichung: $\text{AsH}_3 + 6 \text{AgNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{As}(\text{OH})_3 + 6 \text{Ag} + 6 \text{HNO}_3$.

Kurz bevor diese Arbeit veröffentlicht wurde, hatten auch wir schon Versuche in der gleichen Richtung unternommen. Es wurde bei diesen Versuchen mit dem von S. R. Trotman²⁾ empfohlenen Apparate gearbeitet. Als Absorptionsgefäß wurden verschiedene Vorrichtungen probiert. Einmal wurden mehrere kleine Waschflaschen hintereinander geschaltet; vier solcher genügten, denn in diesem Falle war in der letzten Flasche keine Reduktion mehr eingetreten. Als dann wurde der Inhalt der Waschflaschen in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und nach dem Auffüllen auf 100 ccm filtriert. Vom Filtrate wurden 50 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach Volhard titriert.

Bei diesem Verfahren wurden meistens etwas zu hohe Resultate erhalten; wurde jedoch das Gasgemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff zunächst durch wenig Natronlauge gewaschen, so wiesen die Resultate gute Genauigkeit auf und waren auch übereinstimmend. Bei Anwendung von 0,02 g As_2O_3 wurden 0,0206, 0,0204 und 0,0203 g gefunden. Immerhin war aber die Anwendung von vier Waschflaschen recht umständlich.

Weitere Versuche wurden alsdann unternommen mit Benutzung eines Geisler'schen Kaliapparates. Die Ausspülung desselben nach Beendigung der Absorption war jedoch sehr unbequem, auch wurden in allen Fällen zu hohe Resultate erhalten. Wahrscheinlich gelang es nicht, das unzersetzte Silbernitrat ohne Verlust aus dem Kaliapparat in den 100 ccm-Kolben überzuspülen. Ebenso wenig eignete sich der Liebig'sche Kaliapparat.

Bei dem Trotman'schen Apparat war es besonders unangenehm, daß das Pergamentpapier, welches als Diaphragma vorgesehen ist, wenig haltbar war. Dagegen hat der Apparat den Vorzug, daß die Reduktion bei Anwendung von bis zu 0,02 g As_2O_3 innerhalb einer halben Stunde quantitativ beendet ist.

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1905, 193.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 23, 177.

Inzwischen wurde das Erscheinen der Arbeit von C. Mai und H. Hurt in der Zeitschrift für Untersuchungen der Nahrungs- und Genußmittel angekündigt. Aus diesem Grunde stellten wir unsere Versuche einstweilen ein.

Mai und Hurt gaben auf Grund ausführlicher Untersuchungen einen Apparat an, welcher aus einem U-förmigen Rohr besteht, dessen Schenkel mit Gummistopfen verschlossen sind. Durch den einen Gummistopfen führt ein zweimal gebogenes Trichterrohr, sowie die Anode, durch den anderen ein Trichterrohr mit Glashahn, das Gasableitungsrohr und die Kathode. Als Elektroden dienen Bleiplatten aus reinstem Blei in etwa 1–2 mm Stärke. Das entwickelte Gas wird alsdann durch ein kleines Glasrohr geleitet, welches mit Bleiessig getränkte Bimssteinstücke enthält. Als Absorptionsgefäß dient ein besonders konstruiertes Kugelrohr mit 5–6 Kugeln, ähnlich einer Peligot'schen Röhre mit mehreren Kugeln, wobei die Kugeln sich nach und nach bis etwa 2 cm von der Horizontalen erheben. Das U-Rohr wird mit 12%iger Schwefelsäure etwa zur Hälfte gefüllt. Die Verfasser fanden, daß sowohl Arsentrioxyd, als auch Arsenpentoxyd zu Arsenwasserstoff quantitativ reduziert wurden, jedoch wurde bei Anwendung von 0,25–0,02 mg arseniger Säure, bezw. Arsensäure, etwa dreistündige Stromeinwirkung erfordert.

Versuche, die wir mit diesem Apparat anstellten, ergaben dessen Brauchbarkeit. Als besonders praktisch erwies sich das Absorptionsrohr.

Wenig vorteilhaft erschien uns aber bei dem Verfahren die lange Zeit, welche zur vollständigen Reduktion nötig ist, besonders da bei unseren früheren Versuchen mit dem Trotman'schen Apparate nur eine halbstündige Stromeinwirkungsdauer erforderlich war. Da aber bei dem Trotman'schen Apparat das Pergamentpapier so schnell zerstört wird, suchten wir nach einem Ersatz für dasselbe. Mai und Hurt hatten bereits mit Tonzellen Versuche angestellt, die aber Verluste an Arsen ergaben, da Arsen von denselben hartnäckig zurückgehalten wurde.

Als zweckmäßig fanden wir folgende Konstruktion des Apparates: Eine Tonzelle von etwa 3–4 cm Durchmesser wurde in der Höhe von etwa 5 cm abgeschnitten und alsdann ein passendes Glasrohr von 20 cm Länge mit einem Kautschuk Kitt eingekittet. Die Röhre wurde durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den Tropftrichter, Kathode und Gasableitungsrohr führten. Im übrigen wurde die Anordnung des Trotman'schen Apparates mit kleinen Aenderungen beibehalten (siehe Abbildung). Das Gasgemisch wurde alsdann durch ein Glasöhrchen geleitet, welches mit Bleiessig getränkte Bimssteinstückchen enthielt, und dann die von Mai und Hurt empfohlene Absorptionsröhre gebraucht.

ca. $\frac{1}{4}$ natürlicher Größe.

α Kathode. b Glaszylinder, welcher in die poröse Tonzelle c eingekittet ist. d Anode, bestehend aus einer Bleiplatte, welche den Zylinder b nicht vollständig umgibt. Um zu verhindern, daß die Tonzelle auf dem Boden des Becherglases steht, ist die Bleiplatte an dem unteren Ende mehrfach etwa 1 cm eingeschnitten. Einzelne der Abschnitte sind alsdann nach innen gebogen. e ist ein Glasrohr, gefüllt mit Bimssteinstücken, welche mit Bleiessig getränkt sind. f Absorptionsgefäß. g Gefäß mit Kühlwasser.

Die unter Anwendung einer Stromstärke von {2—3 Ampere bei 16 Volt Spannung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I. Apparat mit Diaphragma aus porösem Ton.

Angewandt 21,0 mg As_2O_3 ; gefunden 21,018 mg As_2O_3 .

"	21,0	"	"	"	21,148	"	"
"	21,0	"	"	"	20,936	"	"
"	21,0	"	"	"	21,018	"	"
"	21,0	"	"	"	21,068	"	"
"	10,5	"	"	"	10,426	"	"
"	10,5	"	"	"	10,592	"	"
"	2,0	"	"	"	2,060	"	"
"	2,0	"	"	"	1,950	"	"
"	1,0	"	"	"	0,987	"	"
"	1,0	"	"	"	0,980	"	"
"	0,2	"	"	"	0,207	"	"
"	0,2	"	"	"	0,207	"	"
"	0,1	"	"	"	0,115	"	"
"	0,1	"	"	"	0,106	"	"

Stromeinwirkungsdauer $\frac{1}{2}$ Stunde.

II. Apparat mit Diaphragma aus porösem Ton.

Arsenpentoxyd ohne vorherige Reduktion mit SO_2 .

Angewandt 15,0 mg As_2O_5 ; gefunden 6,514 mg nach 1 Stunde

"	15,0	"	"	"	10,155	"	"	2 Stunden
"	15,0	"	"	"	14,950	"	"	3 "
"	7,5	"	"	"	3,166	"	"	1 Stunde
"	7,5	"	"	"	7,465	"	"	3 Stunden
"	1,5	"	"	"	0,345	"	"	1 Stunde
"	1,5	"	"	"	0,767	"	"	2 Stunden
"	1,5	"	"	"	1,485	"	"	3 "

III. Apparat mit Diaphragma aus porösem Ton.

Arsenpentoxyd nach vorheriger Reduktion mit SO_2 .

Angewandt 15,0 mg As_2O_5 ; gefunden 15,014 mg As_2O_5 .

"	15,0	"	"	"	15,022	"	"
"	15,0	"	"	"	14,965	"	"
"	15,0	"	"	"	15,014	"	"
"	1,7	"	"	"	1,724	"	"
"	1,7	"	"	"	1,686	"	"
"	0,85	"	"	"	0,843	"	"
"	0,85	"	"	"	0,838	"	"
"	0,17	"	"	"	0,164	"	"
"	0,17	"	"	"	0,162	"	"
"	0,085	"	"	"	0,083	"	"
"	0,085	"	"	"	0,080	"	"

Stromeinwirkungsdauer $\frac{1}{2}$ — 1 Stunde.

IV. Apparat nach Mai und Hurt ohne Diaphragma.

Angewandt 0,10 mg As_2O_3 ; gefunden 0,103 mg As_2O_3 .

"	0,20	"	"	"	0,185	"	"
"	0,20	"	"	"	0,192	"	"
"	0,50	"	"	"	0,497	"	"
"	0,50	"	"	"	0,465	"	"
"	1,00	"	"	"	0,660	"	"
"	2,00	"	"	"	1,324	"	"

Stromeinwirkungsdauer 3 Stunden.

Aus den Resultaten unserer Versuche ergibt sich, daß bei Anwendung eines Diaphragmas arsenige Säure auch in Mengen von 20 mg in einer halben Stunde quantitativ in Arsenwasserstoff übergeführt wird. Liegt Arsensäure vor, so ist es zweckmäßig, zunächst durch Schwefeldioxyd eine Reduktion zu arseniger Säure herbeizuführen, anderenfalls erfordert die quantitative Ueberführung der Arsensäure in Arsenwasserstoff eine erheblich längere Zeit, z. B. 3 Stunden für 15 mg As_2O_3 . Wendet man den von Mai und Hurt vorgeschlagenen Apparat ohne Diaphragma an, so werden sehr geringe Mengen arseniger Säure, bis zu 0,5 mg, in drei Stunden in Arsenwasserstoff übergeführt; bei mehr als 1 mg arseniger Säure ist in drei Stunden die Reduktion noch nicht beendet, während mit Diaphragma selbst 20 mg schon in einer halben Stunde in Arsenwasserstoff übergeführt werden. Die Anwendung eines Diaphragmas ist also vorzuziehen¹⁾.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des
chemischen Instituts der Universität Greifswald.

Die titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 16. V. 1905.)

Die titrimetrische Bestimmung des chlorsauren Kalis wird gewöhnlich auf jodometrischem Wege ausgeführt, indem man das Salz mit Salzsäure erwärmt und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung leitet. Diese Methode ist umständlich und wenig genau, was auf die Bildung von Perchlorat zurückgeführt wird. Man gelangt aber

¹⁾ Weitere Mitteilungen über die Bestimmung des Arsens in Gespinnsten und Geweben nach der elektrolytischen Methode werden demnächst erfolgen.

H. Beckurts.