nicht sehr bedeutend, ebenso nicht die Aufführung des Sene-
gins neben dem Saponin.

Wie aber steht es damit, wenn wir Seite 8 bei Amyg-
dalaе (Amygdalus communis L.) als wirksamen Be-
standtheil das Amygdalin¹ aufgeführt finden, wenn
Pöhl Stoffe, wie Digitalin, Cantharidin, Picroto-
xin zu den Harzen zählt?

Auch die Ansicht Pöhl's über das Santonin ist auf-
fallend. Dass es Hesse 1873 gelang, nachzuweisen, dass
das Santonin das Anhydrid der Santoninsäure sei, ist Ende
1877 Pöhl wohl noch unbekannt gewesen. Derselbe folgt
noch immer Berthelot und setzt das Santonin neben
das Thymol zu den Phenolen.

Auch über das Wesen des Curarius ist Pöhl
noch im Zweifel. Wir finden wenigstens auf S. 20 das Cu-
rarin unter denjenigen Heilmitteln aufgeführt, „bei denen
der chemische Charakter der wirksamen Bestand-
theile nicht bestimmt ist.“ Alle Andern zweifeln nicht
an der Alkaloid-Natur dieses Körpers.

Diese kurze Betrachtung der Schrift Pöhl's wird wohl
zur Genüge gezeigt haben, dass dieselbe nur sehr beschränk-
ten Werth hat.

Kiel, 12. Januar 1879.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. Reichardt.

Ueber die Bestimmung von Silber, Chlor, Brom und
Jod mittelst Rhodanammonium.

Von Dr. J. Hertz in Jena.

In einer sauren Lösung von Silbernitrat, die mit einem
Eisenoxydsalz versetzt ist, giebt Rhodanammon erst dann die
charakteristische blutrothe Färbung, wenn alles Silber als
Rhodansilber gefällt ist.

---

1) Dass Pöhl auch den süßen Mandeln Amygdalin zuschreibt, geht
aus der Aufführung der Emulsio Amygdalarum dulcium in der 5. Rubrik
seiner Tabelle zur Genüge hervor.

Auf dieser Eigenschaft beruht die von Volhard empfohlene Methode der maassanalytischen Bestimmung des Silbers.

Man bedarf hierzu einer verdünnten Lösung von Rhodanammon, deren Wirkungswerth genau bekannt ist, und einer Lösung von Eisenoxydsalz.

Zur Bereitung der Rhodansalzlösung wägt man genau 10,8 g. chemisch reines Silber ab, löst dieses in einer Literflasche in reiner Salpetersäure auf und verdünnt nach dem Verjagen der salpetrigen Säure bis zum Liter. Auf diese zehntel-normale Silberlösung stellt man eine Rhodanammonlösung so, dass ein C.C. der letzteren genau das Silber aus einem C.C. der ersteren fällt. Man löst zu diesem Zwecke 8,0—9,0 g. Rhodanammon und füllt zum Liter auf, nimmt dann 50,0 C.C. dieser Lösung in ein Becherglas, verdünnt mit der vierfachen Menge Wasser, fügt 5,0 C.C. einer kalt gesättigten Eisenaunlösung hinzu und lässt nun aus einer in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilten Bürette unter stetem Umschwenken tropfenweise so lange Silberlösung zufließen, bis der letzte Tropfen eine schwache bleibende Röthung hervorbringt. Durch Verdünnen oder Zusatz von Rhodanammon stellt man dann die Lösung zehntel-normal. Die so dargestellte Lösung von Rhodanammon soll, nach Volhard, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, ihren Titer jahrelang unverändert behalten.

Um Silber z. B. in einer Legirung zu bestimmen, löst man eine abgewogene Menge in reiner Salpetersäure auf, verjagt die salpetrige Säure, verdünnt mit der vierfachen Menge Wasser, setzt 5,0 C.C. kalt gesättigter Eisenaunlösung hinzu und titirt mit der Rhodanammonlösung bis zur bleibenden schwachen Röthung. Jeder C.C. der verbrauchten Titerflüssigkeit entspricht $\frac{1}{10000}$ Aequivalent = 0,0108 g. Silber.

Die Methode giebt sehr gute Resultate und ist daher zu empfehlen, besonders da sie etwas modificirt auch zur Bestimmung der Halogene zu verwenden ist. Man fällt dieselben aus saurer Lösung durch eine überschüssige Menge von titirter Silberlösung vollständig aus und bestimmt den

in Lösung bleibenden Silberüberschuss mit Rhodanammonlösung.

Am Besten verwendet man die, wie oben angegeben, dargestellten $\frac{1}{10}$ Normal-Lösungen.

Zur Bestimmung des Chlor und Brom ist es nöthig, die Lösung sehr verdünnt anzuwenden und recht schnell zu titriren, da sonst Zersetzungen des Chlorsilbers mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure stattfinden können.

Die abgewogene Menge des Chlors respective Brom-Metalls wird in 200,0—300,0 C. C. Wasser gelöst, mit 5,0 C. C. Eisenaunlösung und so viel Salpetersäure versetzt, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet; man giebt nun eine abgemessene Menge Silberlösung zu, etwas mehr als nöthig, um alles Chlor oder Brom zu fällen und lässt dann, ohne das Chlor- oder Bromsilber abzufiltriren, sofort aus einer Bürette die Rhodansalzlösung zutropfen, indem man durch fortwährendes Umschwenken für rasche Vermischung mit der übrigen Flüssigkeit Sorge trägt. Sobald die Flüssigkeit eine lichtgelbbraunliche Farbe angenommen hat, welche nach dem Umschwenken bei ruhigem Stehen der Mischung sich etwa zehn Minuten bleibend erhält, ist alles Silber ausgefällt und die Flüssigkeit enthält keine erkennbare Spur von Chlor in Lösung.

Die Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Silberlösung vermindert um die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodansalzlösung und multiplicirt mit 0,00355, giebt die Menge des vorhandenen Chlors in Grammen an. Bei Brom muss man natürlich mit 0,008 multipliciren.

Bei der Bestimmung des Jod muss man etwas anders vorgehen, da das ausfallende Jodsilber je nach den Umständen Jodmetall oder Silbernitrat oder beide mit niederreiss, welche dann nur sehr langsam und allmählich mit Silber- oder Rhodanlösung in Wechselwirkung treten. Durchaus übereinstimmende und verlässige Resultate werden erhalten, wenn man in folgender Weise verfährt:

Man löst das Jodmetall in der zwei- bis dreihundertfachen Menge Wasser auf, zweckmässig in einem Glas mit

gut eingeriebenem Stopfen und lässt aus einer Bürette die Zehntel-Silberlösung zufließen. Anfangs scheidet sich das Jodsilber in so fein vertheiltem Zustand aus, dass die Flüssigkeit das Aussehen einer gelblichweissen Milch annimmt. So lange noch Jod in Lösung ist, behält das Jodsilber diesen Zustand milchiger Vertheilung und auch durch anhaltendes Schütteln gelingt es nicht, die Flüssigkeit zu klären. Sobald aber ein Ueberschuss von Silberlösung zugefügt ist, scheint die Flüssigkeit zu gerinnen und schon nach kurzem Schütteln scheidet sich das Jodsilber aus der fast wasserklaren Flüssigkeit ab. Man setzt den Stopfen auf und schüttelt mehrere Minuten lang, wodurch das von dem Jodsilber etwa mit niedergerissene Jodmetall vollständig in Jodsilber verwandelt wird. Nunmehr setzt man 5,0 C.C. Eisenalaunlösung nebst etwas Salpetersäure zu und lässt aus der Bürette Rhodanlösung eintropfen, bis die Flüssigkeit sehr deutlich gelb gefärbt ist. Beim Schütteln verschwindet diese Färbung wieder, indem jetzt das vom Jodsilber zurückgehaltene Silbernitrat auf das Rhodansalz einwirkt. Man fährt fort, abwechselnd kleine Mengen Rhodanlösung einzutropfen und tüchtig zu schütteln, bis die Flüssigkeit eine bei anhaltendem Schütteln nicht mehr verschwindende, möglichst schwache Färbung angenommen hat. Die Art der Berechnung ist wie bei Chlor und Brom.

Auch für die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen lässt sich das Verfahren in Anwendung bringen, natürlich muss hier aber eine Zerstörung der organischen Substanz vorausgehen.

Am Besten glüht man die abgewogene Substanz mit der dreissig- bis vierzigfachen Menge eines Gemisches von Soda und Salpeter bis zum ruhigen Fließen und lässt im bedeckten Tiegel erkalten. Der Schmelzkuchen springt beim Erkalten freiwillig von der Tiegelwand ab; man löst ihn in Wasser auf, setzt eine abgemessene Menge Silberlösung zu, welche mehr als hinreicht, um alles vorhandene Halogen zu binden, macht mit Salpetersäure sauer und lässt auf dem Wasserbad stehen, bis alle salpetrige Säure entwichen ist. Nach dem

Erkalten bestimmt man durch Zurücktittiren mit Rhodanlösung den Silberüberschuss.

Nach diesen Angaben Volhard's habe ich obige Methoden im hiesigen Laboratorium einer genauen Prüfung unterworfen, deren Ausführung und Resultate ich im Folgenden mittheilen will.

Zur Anfertigung der Normalsilberlösung wendet Volhard chemisch reines Silber an, das Abwiegen desselben ist eine sehr unangenehme Manipulation, die ich durch Anwendung von reinem Silbernitrat umgangen habe.

Ein Zehntel-Aequivalent Silber = 10,8 g. entspricht 17,0 g. Silbernitrat, welche Menge deshalb genau abgewogen, in Wasser gelöst und bis zum Liter aufgefüllt wurde.

Nach dieser Lösung wurde eine Rhodanammonlösung so eingestellt, dass 1,0 C.C. der letzteren genau 1,0 C.C. der ersteren entsprach.

Bestimmung von Silber.

Ein Stück chemisch reines Silber, dessen Gewicht = 3,672 g. festgestellt war, wurde in einer Literflasche in conc. Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Verjagung der salpetrigen Säure erhitzt und darauf mit Wasser bis zum Liter verdünnt. In dieser Flüssigkeit wurde nun wiederholt die Silbermenge durch Tittiren mit Rhodanammon bestimmt.

10,0 C.C. obiger Lösung wurden mit 40,0 C.C. Wasser verdünnt, darauf 1,0 C.C. Eisenaunlösung und so viel Salpetersäure hinzugefügt, dass die durch das Eisensalz entstandene Gelbfärbung wieder beseitigt war. Zu der farblosen Flüssigkeit wurde aus einer in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilten Bürette tropfenweise die Rhodansalzlösung zugesetzt, bis der letzte Tropfen eine deutliche Röthung hervorrief; es wurden hierzu gebraucht:

Versuch:	Gefunden:	Berechnet:
1. = 3,35 C.C. Rhodanlösung	= 0,03618 Silber	0,03672
2. = 3,40 - - -	= 0,03672 - -	-
3. = 3,40 - - -	= - - -	-

Bei diesen Bestimmungen wurde absichtlich mit so kleinen Mengen Silber gearbeitet, um die Feinheit der Bestimmung festzustellen und, wie aus den Belegen hervorgeht, eine fast absolute Genauigkeit gefunden.

Bestimmung von Chlor.

2,1045 g. reines Steinsalz wurden in Wasser gelöst und auf 500,0 C.C. verdünnt.

10,0 C.C. dieser Lösung wurden, wie bei der Silberbestimmung, mit Eisenaunlösung und Salpetersäure versetzt, darauf mit 15,0 C.C. der $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung ausgefällt und das überschüssige Silber sofort mit Rhodanamon zurücktitrirt; es wurden verbraucht:

Versuch:	Gefunden:
1. = 7,7 C.C. Rhodanlösung =	0,0259 Cl = 0,0427 NaCl
	Berechnet:
	0,0256 Cl = 0,04209 NaCl.

Versuch:	Gefunden:
2. = 7,8 C.C. Rhodanlösung =	0,0256 Cl = 0,04209 NaCl
	Berechnet:
	0,0256 Cl = 0,04209 NaCl.

Versuch:	Gefunden:
3. = 7,8 C.C. Rhodanlösung =	0,0256 Cl = 0,04209 NaCl
	Berechnet:
	0,0256 Cl = 0,04209 NaCl.

Bestimmung von Brom.

2,340 g. reines Bromkalium wurden in Wasser aufgelöst und auf 500,0 C.C. verdünnt.

Wiederholt wurden 10,0 C.C. dieser Lösung in derselben Weise wie bei der Chlorbestimmung angegeben, titrirt und dabei folgende Resultate erhalten:

15,0 C.C. Silberlösung gebrauchten:

Versuch:	Gefunden:
1. = 13,05 C.C. Rhodanlösung =	0,0156 Br = 0,02324 KBr
	Berechnet:
	0,01574 Br = 0,0234 KBr.

Versuch:

Gefunden:

$$2. = 13,00 \text{ C.C. Rhodanlösung} = 0,016 \text{ Br} = 0,0238 \text{ KBr}$$

Berechnet:

$$0,01574 \text{ Br} = 0,0234 \text{ KBr.}$$

Versuch:

Gefunden:

$$3. = 13,05 \text{ C.C. Rhodanlösung} = 0,0156 \text{ Br} = 0,02324 \text{ KBr}$$

Berechnet:

$$0,01574 \text{ Br} = 0,0234 \text{ KBr.}$$

Bestimmung von Jod.

2,525 g. reines Jodkalium wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 500,0 C.C. verdünnt.

Von dieser Flüssigkeit wurden mehrere Proben titirt und zwar unter Beobachtung der von Volhard angegebenen Vorsichtsmaassregeln. 10,0 C.C. der Jodkaliumlösung mit 15,0 C.C. Zehntelnormal-Silberlösung versetzt erforderten:

Versuch:

Gefunden:

$$1. = 12,0 \text{ C.C. Rhodanlösung} = 0,0381 \text{ J} = 0,0498 \text{ KJ}$$

Berechnet:

$$0,03853 \text{ J} = 0,0505 \text{ KJ.}$$

Versuch:

Gefunden:

$$2. = 11,95 \text{ C.C. Rhodanlösung} = 0,0387 \text{ J} = 0,0506 \text{ KJ}$$

Berechnet:

$$0,03853 \text{ J} = 0,0505 \text{ KJ.}$$

Versuch:

Gefunden:

$$3. = 11,95 \text{ C.C. Rhodanlösung} = 0,0387 \text{ J} = 0,0506 \text{ KJ}$$

Berechnet:

$$0,03853 \text{ J} = 0,0505 \text{ KJ.}$$

Bestimmung von Chlor in organischer Verbindung.

Versuch 1. 0,1 g. Chloralhydrat wurde mit 4,0 g. einer trockenen Mischung aus Soda und Salpeter gemischt und im bedeckten Porzellantiegel anfangs gelinde, zuletzt bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, 20,0 C.C. Normalsilberlösung zugefügt, mit Salpetersäure sauer gemacht und so lange auf dem Wasserdampfbade erhitzt, bis keine salpetrige Säure

mehr entwich. Nachdem wieder erkaltet, wurde durch Titriren mit Rhodanammon der Silberüberschuss bestimmt.

Es wurden verbraucht:

1,8 C. C. Rhodanlösung = 0,0646 Cl = 0,1 Chloralhydrat.

Versuch 2. 0,1255 g. Chloralhydrat wurden genau wie oben behandelt, jedoch 25,0 C. C. Normalsilberlösung zugefügt. Bei der Zurücktitrirung wurden verbraucht:

2,2 C. C. Rhodanlösung = 0,0809 Cl = 0,1256 Chloralhydrat.

Gefunden:

Berechnet:

1. 0,0646 Cl = 0,1 Chloralhydrat.	0,0644 Cl = 0,1 Chloralhydr.
2. 0,0809 - = 0,1256 -	0,0808 - = 0,1255 -

Wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, ist die Methode äusserst brauchbar sowohl zur Silber- als auch zur Halogenbestimmung, sie empfiehlt sich noch besonders, da sie mit grosser Sicherheit rasche und leichte Ausführung der Bestimmung verbindet.

Einiges über die Jodosulfate der Chinaalkaloïde.

Von B. W. Dwars in Osaka in Japan.¹

Sehr charakteristisch für Chinin ist die geringe Löslichkeit seines Jodosulfats in sehr starkem Weingeist und ferner der Umstand, dass eine alkoholische Lösung von saurem Chininsulfat wenig mehr als der theoretischen Quantität Jod bedarf, um gefällt zu werden. Den bedeutenden Unterschied, den Chinin in dieser Beziehung von andern Chinaalkaloïden zeigt, haben besonders Herapath und De Vrij hervorgehoben und hat letzterer ein auf diese Verbindung gegründetes Verfahren zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Chinaalkaloïde angegeben.

Ich habe schon vor längerer Zeit auf die oben erwähnte Eigenschaft eine Probe zur Erkenntniss der Reinheit des

1) Aus Haaxmans Tijdschrift voor Pharm. Jun. 1878.