von Moreigne das Rettigöl doch als ein echtes Senföl wird aufgefasst werden müssen. Das ätherische Rettigöl ist im Rettig nicht a priori enthalten. Vielmehr entsteht es ebenfalls aus einem Glukosid durch die spaltende Wirkung eines Fermentes.

Rettig wurde in starken Alkohol in dünnen Scheiben hineingeschnitten, um die Hauptmenge des Wassers zu entziehen und die Wirkung des Fermentes auf das vermutete Glukosid zu verhindern. Die dann bei mässiger Wärme getrockneten Scheiben des Rettigs geben für sich mit Wasser keinen Rettiggeruch mehr, hingegen trat derselbe deutlich auf, als etwas weisser Senf, also Myrosin, hinzugefügt wurde. Eine eingehendere Untersuchung über den Rettig ist mir zur Zeit nicht möglich, da die Gewinnung des Materials viele Schwierigkeiten bietet und durch den starken Aetherverbrauch sehr kostspielig wird. Ich habe aber geglaubt, meine bisherigen Beobachtungen, die sich allerdings nur auf qualitative Reaktionen erstreckten, einstweilen mitteilen zu sollen, da sie für die Kenntnis der Chemie des Rettigs immerhin von einigem Wert sein können.

Massanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Von Franz Litterscheid und Karl Feist.

Mitgeteilt von Fr. Litterscheid.

(Eingegangen den 1. VIII. 1899.)

Die im folgenden mitgeteilte massanalytische Bestimmungsmethode ist von mir bereits im November vorigen Jahres ausgearbeitet und in der Folge verschiedentlich, auch von meinem Kollegen Herrn Feist, auf ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit, besonders bei der Bestimmung der Schwefelsäure im Kupfersulfat, geprüft worden. Sie hat hierbei recht zufriedenstellende Ergebnisse geliefert. Die Verallgemeinerung der Methode, bezw. ihre Modifikation und Anpassung für die verschiedensten schwefelsauren Salze unterblieb indessen damals, infolge notwendiger Erledigung anderer Arbeiten. Späterhin nahm ich jedoch die diesbezüglichen Versuche wieder auf und fand, dass sich dieses massanalytische Verfahren bei einer grossen Zahl der gewöhnlich vorkommenden Sulfatbestimmungen ohne grosse Abänderungen verwenden lässt. Unterdessen hat Herr Grützner in seiner Arbeit „Ueber die Bestimmung des Senföls im Senfspiritus“ (d. Archiv 237, 3, S. 188) eine massanalytische Methode veröffentlicht, deren Prinzip sich

mit dem von mir befolgten in der Hauptsache deckt. Vielleicht darf diese kleine Mitteilung dennoch einiges Interesse beanspruchen, da sie eine Reihe analytischer Beweise für die Anwendbarkeit des unten beschriebenen Verfahrens bringt.

Dasselbe beruht auf der Fällbarkeit des Chlorbaryums durch gelöste Sulfate einerseits und Ammoniumkarbonat andererseits bei Abwesenheit, bzw. vorher erfolgter Entfernung anderer, durch Ammoniumkarbonat bei gleicher Versuchsstellung fällbarer Körper, sowie solcher Säuren, welche hierbei Baryum abscheiden (Phosphorsäure, Oxalsäure), oder dasselbe in Lösung halten (Weinsäure, Citronensäure). Versetzt man eine siedend heisse, salzsaure Lösung eines Sulfats, welche diesen Bedingungen entspricht, mit überschüssiger, dem Volumen und dem Gehalt an $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ nach bekannter Chlorbaryumlösung, so lässt sich das nicht veränderte Chlorbaryum nach erfolgter Ueberführung in Karbonat durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N. HCl ermitteln. Hierbei können BaSO^4 und BaCO^3 zusammen abfiltriert werden, da sich ersteres unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht verändert.

Die Verwendung einer N. Chlorbaryumlösung (122 g : 1000 ccm) verbietet sich, wie ohne weiteres einzusehen ist, infolge ihrer hohen Konzentration. Aus praktischen Gründen und in Rücksicht auf bequeme Rechnung benutzte ich für meine Zwecke eine Maßflüssigkeit, welche nur 30,5 g $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ im Liter gelöst enthält. Der Verbrauch eines Kubikzentimeters dieser Lösung entspricht 0,01 g SO^3 oder 0,004 g S. Während Grützner den Ueberschuss an Baryumchlorid mittelst Natriumkarbonat fällte, verwandte ich hierzu in allen Fällen Ammoniumkarbonat, weil dieses aus dem BaSO^4 - und BaCO^3 -Niederschläge durch Auswaschen sicherer und schneller entfernt werden kann, als Natriumkarbonat.

Die praktische Ausföhrung gestaltet sich folgendermaßen: Die salzsaure Sulfatlösung, welche den oben skizzierten Bedingungen entsprechen muss, wird bis zum Kochen erhitzt und mit einem Ueberschuss der Chlorbaryumlösung (30,5 g : 1000 ccm) versetzt. Man röhrt mehrmals um, lässt eine halbe Stunde auf dem Dampfbade in der Wärme stehen. Letzteres ist besonders bei der Bestimmung sehr kleiner Schwefelsäuremengen anzuempfehlen, da solche nicht sofort quantitativ abgeschieden werden. Zu der heissen Flüssigkeit fügt man hierauf Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion und hinreichend Ammoniumkarbonatlösung, röhrt um und lässt zur Ueberführung des event. gelösten Bikarbonats in Karbonat zehn Minuten bei $50-60^\circ$ stehen. Der Niederschlag von BaSO^4 und BaCO^3 , welcher sich unter diesen Bedingungen, wie bekannt, leicht abfiltrieren lässt, wird auf einem kleinen Filter gesammelt, 3—4 mal mit heissem Wasser aus-

gewaschen und mit dem Filter in ein weithalsiges Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht. Die Titration lässt sich bei Anwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indikator nach Zusatz von ca. 100 ccm destillierten Wassers direkt mittelst $\frac{1}{10}$ N. HCl ausführen. Bei Anwendung von Phenolphthalein verfäht man in der üblichen Weise, nämlich, indem man das BaCO_3 in einem Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ N. HCl löst, die CO_2 durch Erwärmen vertreibt, und mit $\frac{1}{10}$ N. KOH die überschüssige HCl zurücktitriert.

Die Berechnung auf SO^3 oder S ist bei Anwendung einer Chlorbaryumlösung von dem oben angegebenen Gehalt eine sehr einfache und bequeme. Angenommen, man habe 20 ccm obiger Chlorbaryumlösung zur Fällung benutzt, so würden diese, wenn sie vollständig zur BaSO_4 -Bildung verbraucht worden wären, 0,2000 g SO^3 oder 0,08 g S anzeigen, da ja der Verbrauch von 1 ccm dieser BaCl^2 -Lösung 0,01 g SO^3 oder 0,04 g S entspricht. Enthält die zu bestimmende Sulfatlösung weniger als 0,2000 g SO^3 oder 0,08 g S, so ist aus den zur Ueberführung des gebildeten BaCO_3 in BaCl^2 erforderlichen Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N. HCl leicht die Menge $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche nicht als Sulfat gefällt wurde, und also auch die diesem gefundenen Werte entsprechende Menge SO^3 oder S anzurechnen, welche noch notwendig gewesen wäre, um das gesamte vorgelegte $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$ der verwandten 20 ccm obiger BaCl^2 -Lösung völlig als Sulfat auszufällen. Da nun 1 ccm $\frac{1}{10}$ N. HCl eine Menge von 0,004 g SO^3 oder 0,0016 g S anzeigt, so hat man die zur Sättigung des BaCO_3 erforderlichen Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N. HCl nur mit 0,004 oder 0,0016 zu vervielfachen, den gefundenen Wert von 0,2000 g SO^3 oder 0,08 g S abzuziehen, um sofort die gesuchte Menge SO^3 oder S zu finden.

Die Sulfate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Rubidiums und Caesiums sind ohne weitere Vorbereitung nach obigem Verfahren bestimmbar, Lithiumsulfat jedoch nur dann, wenn man in solcher Verdünnung arbeitet, dass das in Wasser von 50° im Verhältniss von 1 : 75 lösliche Lithiumkarbonat in Lösung bleiben kann. Ferner sind Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Nickel- und Kobaltsulfat direkt bestimmbar, da ihre Karbonate bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat und Ammoniak löslich sind. Bei der Ermittlung der Schwefelsäure im Ferrosulfat wurde dieses zuvor in salzsaurer Lösung mit Salpetersäure oxydiert, die siedend heisse Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, der Niederschlag von $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ gesammelt, eine Stunde mit heissem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. Die untersuchten Kupferkiese wurden mit Salzsäure und chloresaurem Kalium in Lösung gebracht, letztere eingeeengt, mit Wasser auf ein bekanntes Volumen verdünnt, und in aliquoten Theilen

das Eisen als Hydroxyd entfernt. Alkaloidsulfate werden, wenn sie nicht in ammoniak- und in ammoniumkarbonathaltigem Wasser löslich sind, zuvor von den Basen durch Ausschüttelung in alkalischer Lösung mittelst geeigneter Lösungsmittel befreit, event. aus dem BaSO_4 - und BaCO_3 -Niederschläge mit geeigneten Lösungsmitteln ausgewaschen. Die Bestimmung der an Magnesium gebundenen Schwefelsäure liess sich aus Gründen, die ich heute noch nicht genau angeben kann, nicht mit dem gewohnten guten Erfolg ausführen. Ebenso wenig liess sich die maßanalytische Methode zur Ermittlung der SO^8 im Wein mit Erfolg anwenden, und zwar infolge der vorhandenen Gerb- und Phosphorsäure. Ob das Verfahren sich zur Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser eignet, werde ich in nächster Zeit feststellen.

Sämtliche Fällungen wurden mit 20 ccm Chlorbaryumlösung [30,5 : 1000] ausgeführt.

Art des Sulfats	Zur Bindung des BaCO_3 verbrauchte ccm $\frac{1}{10}\text{N.HCl}$	Auf maß-analyt. Wege gefundene Menge SO^8 in g	Auf gewichts-analyt. Wege gefundene Menge SO^8 in g	Theoretische Menge SO^8 in g
Na_2SO_4 wasserfrei. Angewandt je 10 ccm einer Lösung = 0,142 g Na_2SO_4	26,1 26,2	0,0956 0,0952	— —	0,0960 —
$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Angewandt 0,244 g	11,7	0,1532	—	0,1525
$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Angewandt je 5 ccm Lösung 1 : 10	9,7 9,6 9,8	0,1612 0,1616 0,1608	0,1620 0,1612 0,1635	— 0,1605 —
$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Angewandt je 5 ccm Lösung 1 : 10	15,1 15,08	0,1396 0,13968	0,1409 —	0,1395 —
$3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Angewandt 0,240 g	31,2	0,0752	—	0,0750
$\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Von Lösung 1 : 20 je 10 ccm angewandt	14,5 14,7	0,1420 0,1412	— —	0,1425 —

Art des Sulfats	Zur Bindung des BaCO ³ verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ N. HCl	Auf mafs-analyt. Wege gefundene Menge SO ³ in g	Auf gewichts-analyt. Wege gefundene Menge SO ³ in g	Theoretische Menge SO ³ in g
Fe SO ⁴ + H ² O.	36,0	0,0552	—	0,05609
Von Lösung 0,4768 g : 100 ccm je 25 ccm angewandt	36,2	0,0560	—	—
Kupferkies I.	42,5	0,0300	0,0317	—
Lösung 5,0 : 250 ccm, angew. je 25 ccm	42,3	0,0308	0,03095	—
Kupferkies II.	—	—	0,1015	—
Lösung 10,0 : 250 ccm, angew. je 25 ccm	23,85 23,75	0,1046 0,1050	0,1040 0,1054	— —
Chininsulfat, bei 100° bis zum konst. Gewicht getrocknet. Angewandt 0,3948 g	39,5	0,0420	—	0,0423
Atropinsulfat, exsiccator-trocken. Angewandt 0,3148 g	40,55	0,0378	—	0,3725

Alkaloide aus alkal. Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt.

Mitteilung aus dem pharmakologischen Institut der
Universität Christiania.

Ueber die chemische Zusammensetzung des norwegischen Nadelholzteers.

Von Dr. Knut Ström.

(Eingegangen den 20. VIII. 1899.)

Während die Laubholzteere, insbesondere der Buchenholzteer, schon oft chemisch untersucht sind, liegen über die Zusammensetzung des Nadelholzteers nur sparsame Mitteilungen vor. Eine umfassende und eingehende Untersuchung von Nadelholzteer haben, soweit ich aus der Litteratur habe entnehmen können, nur Nencki und Sieber veröffentlicht¹⁾.

¹⁾ Ueber die chemische Zusammensetzung des russischen Nadelholzteers und seine desinfizierenden Eigenschaften. Arch. f. exp. Path., Bd. XXXIII, S. 1—45.