dennach 303 Gewichtstheile krystallisirtes Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ 216 Gewichtstheilen metallischen Silbers.

Wenn für die Bestimmung nicht zu verdünnte Lösungen geeignet sind, so darf andererseits die Reduction in nicht zu concentrirter Lösung stattfinden, da sonst leicht das abgeschiedene Silber durch die gleichzeitig frei gewordene Salpetersäure gelöst werden könnte.

Die Methode eignet sich besonders gut für die Bestimmung des Morphins bei Gegenwart anderer Alkaloide. Von den letzteren verhält sich nur eine geringe Zahl reducirend gegen Silbernitrat.

Enthalten die Lösungen des Morphins Chloride oder liegen die halogenwasserstoffsäuren Salze desselben zur Untersuchung vor, so wird natürlich mit dem metallischen Silber gleichzeitig die entsprechende Hallogenverbindung des Silbers gefällt. In diesem Falle muss man das abfiltrirte und ausgewaschene Gemenge mit Ammoniak, respective einer Natriumthiosulfatlösung, von der Halogenverbindung des Silbers befreien und kann dann wie oben das restirende Silber zur Wägung bringen.¹⁾

Die ausgeführten Beleganalysen sind recht befriedigend. Die Bestimmungen wurden mit reinem krystallisiertem Morphinsulfat

ausgeführt.

Mit der Bestimmung der Phosphorglycerate²⁾ hat sich E. Falières³⁾ eingehend beschäftigt. Die Säure besitzt keine Eigenschaft, durch welche sie direct charakterisirt werden könnte, und man ist gezwungen, zu ihrem Nachweis die betreffende Verbindung zu veraschen, den Rückstand in Salpetersäure zu lösen und die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise mit molybdänsaurem Ammon oder Magnesiamixtur gewichtsanalytisch zu bestimmen. Aber gerade die Veraschung bietet gewisse Schwierigkeiten und muss mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden, wodurch die Bestimmung wesentlich erschwert und zeitraubend wird.

Die Glycerinphosphorsäure, welche nicht krystallisirt, hat die Zusammensetzung

¹⁾ Ebenso würde das Behandeln des Gemenges mit heisser verdünnter Salpetersäure und Fällen des Silbers in dem Filtrate als Chlorsilber zum Ziele führen.

P. D.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **39**, 476; **40**, 668.

³⁾ Bull. des Travaux de la Soc. de Pharm. de Bordeaux **37**, 321.

Bei der Titration mit Alkali verhält sie sich gegenüber Phenolphthaleïn als zweibasische Säure; der Farbenumschlag ist sehr deutlich, sobald ein Molecül Säure gesättigt ist durch zwei Aequivalente Kali, Natron oder Kalk. Ein Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge entspricht also 0,0086 g Glycerinphosphorsäure. Enthält die Glycerinphosphorsäurelösung keine anderen Säuren (Phosphorsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure et cetera), so lässt sich diese mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge und Phenolphthaleïn titrieren, und zwar verwendete der Verfasser dazu 10 cc einer Auflösung von 2 g syrupförmiger Glycerinphosphorsäure in 100 cc Wasser.

Das Calciumphosphorglycerat von der Zusammensetzung

welches 69,9 % Glycerinphosphorsäure und 22,76 % CaO enthält, und dessen Löslichkeit in Wasser nicht unter 5 % sein soll, analysirt der Verfasser auf folgende Weise:

In einem geachteten Kölbchen von 100 cc Inhalt löst man 0,2 g des Salzes in wenig Wasser, fügt 20 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure hinzu und füllt zur Marke auf. Hat sich nach einigem Stehen der Niederschlag von oxalsaurem Kalk abgesetzt, so filtrirt man die darüber stehende klare Flüssigkeit durch ein kleines Filterchen und bestimmt in 50 cc des Filtrates durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge und Phenolphthaleïn als Indicator die Acidität, welche der frei gewordenen Glycerinphosphorsäure und dem Ueberschuss der Oxalsäure entspricht. Die Anzahl der Cubikcentimeter der verbrauchten Lauge, mit 2 multiplicirt, sei N. Den Calciumoxalat-Niederschlag sammelt man nun vollständig und löst ihn nach dem Auswaschen mit heissem Wasser auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure. Diese Lösung enthält nun den gesammten Kalk, sowie die diesem entsprechende Menge Oxalsäure. Letztere kann nach dem Ansäuern des Filtrates mit Schwefelsäure durch Kaliumpermanganat bestimmt werden. Die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Chamäleonlösung seien = P. Der Gehalt des untersuchten Salzes an Kalk ist dann = P. 0,0028 . 500 %. Da jedes Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Permanganatlösung einem Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure, zugleich einem Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge äquivalent ist, so entspricht die Glycerinphosphorsäure (N + P — 20) Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge und der Procentgehalt des Kalksalzes an Glycerinphosphorsäure beträgt (N + P — 20) 0,0086 $\times$ 5 $\times$ 100.

Auf analoge Weise lässt sich die Untersuchung des Kalium-glycerinphosphats ausführen, indem man zur Abscheidung des Kalis eine alkoholische $\frac{1}{10}$ Normal-Weinsäurelösung verwendet. Man bestimmt wiederum im Filtrate die Glycerinphosphorsäure und die überschüssige Weinsteinsäure. Durch Titration des abgeschiedenen Weinsteins erfährt man den Gehalt an Kali und die zur Fällung nothwendige Weinsteinsäure.

Zur Analyse der glycerinphosphorsauren Magnesia, respective des Natronsalzes, dampft man die wässrige Lösung auf dem Wasserbade bei 50—60° mit Chlorwasserstoffsäure ein und erhält bei dieser Temperatur, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Es findet hierbei eine Substitution aber keine Verseifung der Glycerinphosphorsäure statt. Den Rückstand löst man in Wasser und titirt mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge. Die Abscheidung und Bestimmung der Magnesia aus der wässrigen Lösung des Salzes geschieht durch Hinzufügen von $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge; nach längerem Stehen wird filtrirt und im Filtrat der Ueberschuss der Kalilauge mit Säure zurücktitirt.

Vergleichende Studien über verschiedene Methoden zur Bestimmung der Cellulose in Fichtenhölzern hat C. Counciler¹⁾ ausgeführt. Der Verfasser wandte zunächst die von Hugo Müller²⁾ empfohlene Methode an. Nach dieser werden 2 g der bei 100—115° C. getrockneten Substanz mit einem Gemenge von starkem Alkohol und Benzol extrahirt und dann mit heissem Wasser ausgezogen. Man zerquetscht hierauf die Substanz in einem Mörser mittelst eines Buchsbaumpistills, bringt sie in ein weithalsiges Stöpselglas und fügt 100 cc Wasser hinzu. Hierzu setzt man 10 cc eines Bromwassers, das 2 cc Brom in 500 cc Wasser enthält, und schüttelt gut um. Das Brom wird sofort absorbirt; mit dem Zusatz von weiteren je 10 cc Bromwasser fährt man fort, bis die Bromabsorption nachlässt und nach einem Tage die Flüssigkeit noch freies Brom enthält. Hierauf wird filtrirt und nach dem Auswaschen der Rückstand mit verdünntem Ammoniak (2 cc Ammoniak auf 500 cc Wasser) bis fast zum Sieden erhitzt.

Die stark gebräunte Lösung wird abfiltrirt; den Filtrerrückstand wäscht man aus und bringt ihn wiederum in die Stöpselflasche, wo man ihn der gleichen Behandlung mit Bromwasser und nachher mit Ammoniak

1) Chemiker-Zeitung 24, 368.

2) A. W. Hofmann, Bericht über die chem. Industrie auf der Wiener Weltausstellung, Bd. III. Abth. I, S. 27.