lässt sich die Methode nicht anwenden, weil der statt des Glycerins in demselben enthaltene Cetylalkohol in Aether löslich ist.

Der Verfasser theilt eine Reihe von Versuchen mit, bei denen er aus Mischungen von etwa gleichen Theilen Mineralöl und fettem Oel bis auf 1 % das Mineralöl wieder abgeschieden hat.

Zur Bestimmung der Olefine in Petroleum, Schieferöl und ähnlichen Gemengen von Kohlenwasserstoffen, die ausser den Olefinen nur noch Paraffine enthalten, benutzt Alfred H. Allen*) die Eigenschaft der Olefine sich mit Brom zu verbinden. Da der Endpunkt der Bromaufnahme sich nicht ganz leicht feststellen lässt, weil ausser der chemischen Verbindung auch noch eine Auflösung von freiem Brom stattfindet, so muss man in folgender Weise operiren.

Man bringt in einen kleinen Scheidetrichter oder in eine Glashahnbürette 5 g des Kohlenwasserstoffgemisches und 5 cc einer Lösung von unterbromigsaurem Natron von bekanntem Gehalt,**) säuert an und schüttelt tüchtig um. Zeigt nach einigem Stehen die Kohlenwasserstoffschicht eine röthliche Färbung, so hat man sicher einen Bromüberschuss zugesetzt, anderenfalls setzt man von neuem etwas Bromlösung hinzu bis diese Färbung eintritt. Man lässt nun die wässrige Schicht in eine Porzellanschale abfliessen, schüttelt die Kohlenwasserstoffe mit Natronlauge bis sie farblos sind, lässt die Natronlauge wieder abfliessen und wäscht dann die Kohlenwasserstoffe durch wiederholtes Schütteln mit Wasser aus. Die sämtlichen abgelassenen wässrigen Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert, mit Jodkalium versetzt und das frei gemachte Jod wird nun mit unterschwefligsaurem Natron titirt. Man findet so den angewandten Bromüberschuss. Zieht man ihn von der Gesamtbroimmenge ab, so erhält man das an Olefine gebundene Brom. Da die verschiedenen Kohlenwasserstoffe dieser Art nun, je nach ihrem Moleculargewicht verschiedene Mengen von Brom binden, so kann man aus dieser Brommenge nicht direct die vorhandene Olefinmenge erkennen, einen ungefähren Begriff erhält man jedoch trotzdem und na-

*) The Analyst 6, 177.

**) Zur Herstellung der Lösung mischt Allen etwa 40 cc Brom mit Natronlauge (wobei Temperaturerhöhung zu vermeiden ist) bis die Reaction schwach alkalisch und die Farbe hellgelb geworden ist und verdünnt auf 1 Liter. Die Stärke der Lösung stellt man fest, indem man zu 20 cc derselben 150 cc Wasser setzt, Jodkalium zufügt, mit Salzsäure ansäuert und mit unterschwefligsaurem Natron titirt.

mentlich dann, wenn man durch fractionirte Destillation das zu untersuchende Gemenge zuerst in mehrere Portionen theilt und für jede besonders bestimmt, wie viel Brom sie bindet.

Allen fand auf diese Art, dass die aus dem Petroleum stammenden Körper nur etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes Brom binden, während die Schieferölbestandtheile etwa das gleiche Gewicht an Brom binden. Ist das zu untersuchende Material fest, oder trennt sich die Kohlenwasserstoffschicht nach dem Schütteln nicht von dem Wasser, so setzt man Petroleumäther zu, den man zuvor mit überschüssigem Bromwasser und dann mit Natronlauge bis zur Wiederentfärbung schüttelt.

Zur quantitativen Bestimmung des Pilocarpins hat A. Poehl schon früher die Ausfällung mit Phosphormolybdänsäure bei Gegenwart von Salzsäure und die Wägung des bei 100° getrockneten Niederschlages als die allein brauchbare Methode angegeben. *) Neuerdings hat er dieselbe auch zur Werthbestimmung der das Pilocarpin liefernden Jaborandiblätter empfohlen. **)

A. Christensen ***) hat nun gelegentlich der Untersuchung einiger Pilocarpinpräparate die Methode anzuwenden versucht, sie lieferte ihm jedoch schon bei der Anwendung auf reine Salze viel zu hohe Resultate †) und bei der Pilocarpinbestimmung in den Jaborandiblättern ergab sie 10—20 mal so viel Alkaloid, als sich direct aus denselben abscheiden liess. Der Verfasser versuchte nun durch Uebersättigen der Lösungen der Salze mit Natronlauge, Ausschütteln mit Chloroform und Wägung des nach dem Verdunsten bleibenden Rückstandes das Pilocarpin zu bestimmen, kam aber auch so nicht zu brauchbaren Resultaten, da das Pilocarpin sich zum Theil zersetzt, wie es scheint unter Bildung einer Säure.

Befriedigende Resultate erhielt Christensen dagegen durch Ausfällen des in Wasser gelösten Pilocarpinsalzes mit Goldchlorid oder Natriumgoldchlorid, 24 stündiges Stehenlassen, Sammeln des Niederschlages auf einem gewogenen Filter und Wägen des bei 100° getrockneten Nieder-

*) Diese Zeitschrift **19**, 383.

) Pharm. Zeitschrift für Russland **19, No. 8. — Archiv d. Pharm. [3. R.] **17**, 51.

***) Pharm. Zeitschrift für Russland **20**; vom Verfasser eingesandt.

†) In 6 Fällen, wo Hydrate, Chloride und Nitrate mit einem Wasser- resp. Säuregehalt zwischen 13,5 und 25 % untersucht wurden, ergab die Methode aus 100 Theilen der Präparate zwischen 106,7 und 429,8 Theile Pilocarpin.