

Metall ersetzt wird. Nach Charitschkoff¹⁾ nehmen diese Naphtensäuren, in Petroläther mit Ferrosulfat- oder Kupfersulfatlösung geschüttelt, eine schokoladenbraune, beziehungsweise grüne Färbung an. Wie jedoch Versuche ergaben, sind es nicht die Säuren, sondern die naphtensauren Natronsalze, welche in der Petrolätherlösung mit Ferrosulfat oder Kupfersulfat in Reaktion treten. Wird naphtensaures Natrium enthaltende Naphtensäure in Petroläther gelöst und mit einer Ferrosulfat- oder Kupfersulfatlösung geschüttelt, so entsteht eine intensiv schokoladenbraune, beziehungsweise grüne Färbung. Die reinen Naphtensäuren dagegen geben diese Reaktion nicht. Durch diese beiden einfachen, leicht ausführbaren Reaktionen können bereits Spuren naphtensaurer Natronsalze in den Naphtensäuren nachgewiesen werden. Die durch Ferrosulfat hervorgerufene braune Färbung wird jedoch von naphtensauren Ferri-salzen verursacht, indem beim Schütteln der Petrolätherlösung mit Ferrosulfat das sehr unbeständige naphtensaure Ferrosalz durch den Luftsauerstoff oxydiert wird. Die Naphtensäuren schliessen, wenn sie aus Naphtenseifenlösungen hergestellt sind, sehr leicht naphtensaures Natrium in kolloidaler Form ein.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Halogenbestimmung in organischen Präparaten mittels Soda-Salpeterschmelze gibt der Allgemeine österreichische Apotheker-Verein²⁾ an.

Bei Ausführung der Schmelze nach der gewöhnlichen Methode im offenen Tiegel ist es, wenn nicht sehr vorsichtig und langsam erhitzt wird, leicht möglich, dass bei leicht zerfallenden Präparaten Halogen von den entweichenden Verbrennungsgasen mitgerissen wird und somit ein Verlust eintritt. Diese Gefahr kann man umgehen, wenn man auf folgende Weise verfährt:

1 g Substanz wird mit der zwölf- bis fünfzehnfachen Menge eines Gemisches von 1 Teil Soda und 2 Teilen Salpeter auf Glanzpapier innig gemischt und in einen etwa 60 ccm fassenden Nickeltiegel, welcher schon 2 bis 3 g des Soda-Salpetergemisches enthält, eingefüllt. In gewissen Fällen kann man noch 1 bis 2 g gepulvertes Ätzkali hinzufügen.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 52, 491 (1913).

²⁾ Zeitschrift des Allgem. österr. Apotheker-Vereins 50, 261.

Die ganze Mischung bedeckt man nun noch mit 4 bis 5 g des Soda-Salpetergemisches und etwa 2 g Ätzkali. Über diesen Tiegel stülpt man einen etwas grösseren, dreht die beiden Tiegel um, so dass der kleinere gefüllte umgekehrt in den grösseren zu stehen kommt und beschickt den Raum zwischen den beiden Tiegeln mit 2 bis 3 g des Soda-Salpetergemisches und der gleichen Menge gepulverten Ätzkalis. Mittels einer Metallklammer oder eines an einem Stativ befestigten Ringes hält man den inneren kleineren Tiegel fest. Man erhitzt nun vorsichtig, dass zunächst das zwischen den Tiegeln befindliche Ätzkali schmilzt, dann stärker, bis die ganze Masse im Schmelzfluss ist. Die entweichenden Gase müssen durch das aussen geschmolzene Gemenge streichen, ohne den Tiegel zu heben, wodurch ein Verlust an Halogen ausgeschlossen wird. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst, $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung hinzugefügt, mit Salpetersäure vorsichtig angesäuert, eine Viertelstunde gekocht, etwas Harnstoff und Ferriammoniumsulfatlösung zugesetzt und mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodan ammoniumlösung zurücktitriert.

Die angeführten Beleganalysen, welche mit einer Anzahl pharmazeutischer Präparate durchgeführt wurden, zeigen gut übereinstimmende Werte.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Eine Methode zur Bestimmung der relativen Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen gründet Harold Hibbert¹⁾ auf seine durch Versuche bestätigte Beobachtung, dass die mit überschüssigem Grignard'schen Reagens aus α -Naphtol entwickelte Methanmenge unabhängig ist von der Anwesenheit eines Ketons, welches mit dem Reagens lediglich ein Additionsprodukt ohne Entwicklung von Methan bildet. Lässt man nun auf Gemische von jeweils derselben Menge einer Oxyverbindung und äquimolekularer Mengen von Ketonen, die gleiche, aber für beide Komponenten ungenügende Menge von Magnesiummethyljodid in Phenetollösung einwirken, so ist die Differenz zwischen dem jeweils entwickelten Methan und dem der angewandten Menge der Oxyverbindung entsprechenden als ein Maß der relativen Reaktionsfähigkeit des betreffenden Ketons gegen das Grignard'sche Reagens anzusehen. Der Verfasser hat eine Reihe von Versuchen mit

¹⁾ Journ. of the chem. Society **101**, 341; vergl. hierzu diese Zeitschrift **51**, 510 (1912) und **52**, 236 (1913).