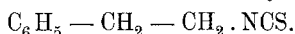


mit alkoholischem Ammoniak erwärmt, gibt es Phenyläthylsulfoharnstoff. Seiner Constitution nach ist es normales Phenyläthylsenföhl



Bei der Prüfung der rohen Oelsäure hat man nach E. Dieterich¹⁾ zu beachten, dass dieselbe oft einen hohen Gehalt an Stearinsäure besitzt und fast immer schwankende Mengen von Glyceriden enthält. Ersteres wird durch die Säurezahl und Jodzahl erkannt, letzteres durch die Verseifungszahl. Rohe Oelsäure soll eine Jodzahl von 75—85 haben und mindestens die Säurezahl 178,73, entsprechend 90 % Oelsäure, aufweisen.

Um pflanzliche und thierische Oele in Mineralölen nachzuweisen, benutzt W. de la Royère²⁾ die Eigenschaft sehr verdünnter Rosanilinlösungen mit Säuren Farbstoffe zu bilden. Das nöthige Reagens wird durch Auflösen von 0,5 g Fuchsin in $\frac{1}{2}$ l kochenden Wassers und vorsichtigen Zusatz von 30 procentiger Natronlauge bis zur Entfärbung bereitet, wobei ein Ueberschuss von Alkali nach Möglichkeit zu vermeiden ist. Die mit Wasser zu einem Liter aufgefüllte Lösung bewahrt man in gut verschlossenen Flaschen auf. — Zur Prüfung eines Oeles werden einige Tropfen desselben mit 2 Tropfen des Reagens in eine Porzellanschale gebracht und intensiv damit verrührt; bei Gegenwart pflanzlicher und thierischer Oele tritt Rothfärbung ein, reines Mineralöl ruft keine Färbung hervor.³⁾

Die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies ist der Gegenstand einiger neuerer Arbeiten. T. S. Gladding⁴⁾ hat den Einfluss der Bedingungen untersucht, unter denen das Baryumsulfat bei der nassen wie bei der trocknen Aufschliessung des Schwefelkieses gefällt wird. Er ist dabei zu den bekannten Resultaten gelangt, dass die Gegenwart von Nitraten zu hohe, die von Eisen, auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Citronensäure, zu niedrige Resultate bedingt und dass die Anwesenheit von Chlorkalium und Chlornatrium ohne Einfluss auf das Resultat

1) Helfenberger Annalen 1893; durch Pharm. Centralhalle 35, 607. Vergl. diese Zeitschrift 32, 628.

2) Revue intern. des Falsif.; durch Zeitschrift des österr. Apoth.-Vereins 48, 835.

3) Die Spuren freier Schwefelsäure, die im Mineralöl gar nicht selten vorkommen, dürften die Reaction zweifellos in derselben Weise hervorrufen, wie die freie Oelsäure der Pflanzenöle. — Auch sei daran erinnert, dass Rosanilin für sich allein an der Luft allmählich rosa und dann dunkelroth wird.

4) Chemical News 70, 181.

bleibt, ebenso wie die von Citronensäure allein (ohne Eisen). Weiter hat er die lange bekannte Thatsache bestätigt, dass die Ammonfällung des Eisens aus sulfathaltigen Lösungen leicht etwas Schwefelsäure enthält. Nach seinen Versuchen sollen diese geringen Mengen jedoch aus der salzsauren Lösung des Niederschlages quantitativ ausgefällt werden können. Der Verfasser glaubt auf Grund mehrjähriger Erfahrung und unter Berücksichtigung vorstehender Thatsachen das folgende Verfahren als das beste empfehlen zu können. Zum Aufschluss dient eine Bromlösung, die durch Eintragen von 50 g Brom in eine Auflösung von 75 g Bromkalium in 50 cc Wasser und Auffüllen dieser Lösung zu einem halben Liter hergestellt wird. Das angewendete Brom löst sich nahezu vollständig. Man übergiesst 1 g des zu unfehlbarem Pulver zerriebenen Schwefelkieses mit 10 cc dieser Bromlösung, schwenkt um, lässt 10 Minuten in der Kälte stehen, fügt 10 cc Salpetersäure hinzu und lässt weitere 10 Minuten stehen. Hierauf stellt man auf ein kaltes Wasserbad, erhitzt dieses allmählich zum Sieden und dampft die Flüssigkeit nach beendigter Reaction zur Trockne. Dann nimmt man mit 10 cc Salzsäure auf, dampft nochmals zur Trockne, löst den Rückstand in 1 cc concentrirter Salzsäure und 50 cc heissem Wasser auf und filtrirt. Im Filtrat fällt man das Eisen mit überschüssigem Ammoniak aus, filtrirt nach 10 Minuten ab und wäscht den Niederschlag nun 5 bis 6 mal aus. Im angesäuerten Filtrat fällt man heiss die Schwefelsäure durch 50 cc 10procentiger Chlorbaryumlösung, von der man einen Tropfen pro Secunde einfallen lässt. Den Eisenhydroxydniederschlag löst man in Salzsäure und fällt auch diese Lösung heiss mit 10 cc Chlorbaryumlösung. Die beiden Niederschläge lässt man über Nacht absitzen und sammelt sie auf einem Filter.

G. Lunge¹⁾ hat das vorstehende Verfahren einer Kritik unterworfen, aus der als wesentlich hervorzuheben ist, dass ein vollständig sulfatfreier Eisenniederschlag erhalten werden kann, wenn man sich genau an seine ältere Arbeitsvorschrift²⁾ bindet, nämlich die Flüssigkeit mit dem überschüssigen Ammoniak nicht bis zum Kochen erhitzt, sondern nur 10—15 Minuten auf 60—70° erwärmt, wobei man bis zuletzt das Ammoniak deutlich riechen muss, und sodann den Niederschlag beim Auswaschen auf dem Filter jedesmal mit dem Strahl siedenden Wassers bis zum Boden aufrührt. Sollte aber wider Erwarten, was durch unvoll-

1) Chemical News 71, 132. — Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 69.

2) Diese Zeitschrift 19, 419.

kommene Handhabung dieser Auswaschvorschrift geschehen könne, doch ein sulfathaltiger Niederschlag hinterbleiben, so gelingt es nicht, aus der salzsauren Lösung die Schwefelsäure vollständig auszufällen. Man müsste dann — abweichend von Gladding's Vorschrift — den Niederschlag mit Soda schmelzen, die wässrige Lösung der Schmelze filtriren und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure fällen.¹⁾ Lunge erweist dies durch vier neue Beleganalysen und erinnert daran, dass Gladding's gegenheilige Resultate nicht nur im Gegensatz zu diesen seinen Erfahrungen stünden, sondern auch zu den Mittheilungen von R. Fresenius²⁾ über die Löslichkeit des Baryumsulfats in sauren Eisenchloridlösungen. — Die Gladding'sche Art der Fällung durch tropfenweisen Zusatz der Chlorbaryumlösung gibt nach Lunge keine anderen Resultate, wie die übliche Art des Zusatzes auf einmal, eben so wenig wie die Aufschliessung mit Bromlösung gegenüber der mit Königswasser. Da die erstere Neuerung ein umständlicheres und länger währendes Operiren verlangt, und die letztere ein Manipuliren mit Brom, was ziemlich unangenehm ist, so empfiehlt sich nach Lunge deren Einführung nicht. Er weist übrigens auch darauf hin, dass die Herstellung der Bromlösung nach dem Wortlaut der Gladding'schen Vorschrift unmöglich ist, da 75 g Bromkalium nicht einmal bei Siedetemperatur in 50 cc Wasser löslich sind. — Schliesslich bemerkt Lunge noch, dass die Anwendung von 1 g Analysensubstanz, wie sie Gladding vorschreibt, gegenüber der sonst üblichen von 0,5 g Vortheile nicht bringt, insbesondere eine grössere Genauigkeit der Analysenresultate kaum hervorrufen dürfte.

Frank Johnson³⁾ sucht den Einfluss des Eisens auf die Schwefelsäure-Fällung bei der Schwefelkies-Analyse zu vermeiden, indem er das vorhandene Chlorid mittelst Natriumhypophosphits reducirt, wodurch gleichzeitig die letzten Spuren Salpetersäure zerstört werden sollen. Er schliesst 1 g Kies mit Salpetersäure und chloresurem Kali auf, dampft wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, nimmt schliesslich mit 20 cc Salzsäure und heissem Wasser auf und filtrirt. Dem circa 200 cc betragenden Filtrat fügt er 1,5 g Natriumhypophosphit hinzu und erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Dann kann direct mit Chlorbaryum gefällt werden. So ausgeführte Schwefelkiesanalysen stimmten bis auf 0,2 % unter sich überein.

¹⁾ Lunge empfiehlt in allen zweifelhaften Fällen oder bei Schiedsanalysen den Eisenniederschlag auf diese Art zu prüfen.

²⁾ Diese Zeitschrift 19, 56.

³⁾ Chemical News 70, 212.

Lunge¹⁾ erhielt nach diesem Verfahren viel zu niedrige Resultate, auch war das geblühte Baryumsulfat in allen Fällen grau gefärbt.

Zur Bestimmung des Schwefels in gerösteten Kupfererzen und kupferhaltigen Schwefelkiesen soll man nach Keller und Maas²⁾ 5—6 g durch Alkohol gereinigtes Aetzkali im Nickeltiegel allmählich erhitzen, bis alles überschüssige Wasser verjagt ist, dann die Masse bei kleiner Flamme eben im Schmelzen erhalten und nunmehr 0,5 g der fein geriebenen Analysensubstanz allmählich eintragen. Darauf steigert man die Hitze bis zur Rothgluth und erhält sie nach Zusatz von 1 g Natriumsuperoxyd 5 Minuten in derselben, lässt darauf abkühlen, löst in Wasser, filtrirt mit Hülfe einer Saugpumpe und wäscht den Rückstand 4 bis 5 mal mit heissem Wasser aus. Vor dem Filtriren ist die Flüssigkeit oft durch geringe Mengen Kaliumferrat purpurroth gefärbt, das Filtrat hingegen muss farblos sein, eine von Kupfer herrührende Blaufärbung deutet auf Anwendung zu grosser Kalimengen beim Aufschluss. Das Filtrat wird mit 8—9 cc Salzsäure von 1,2 specifischem Gewicht gekocht; nach dem Entweichen der Kohlensäure bestimmt man dann die Schwefelsäure entweder volumetrisch nach Wildenstein³⁾, oder genauer in üblicher Weise gewichtsanalytisch. Im ersteren Falle wird die Flüssigkeit durch 5 cc Ammoniak von 0,9 specifischem Gewicht alkalisch gemacht.

Die Methode soll bei Anwendung der titrimetrischen Bestimmung in einer halben Stunde ausführbar sein. Die Beleganalysen sind befriedigend.⁴⁾

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zur Werthbestimmung des Wollfettes hat F. v. Cochenhausen⁵⁾ folgenden Gang ausgearbeitet:

Fremde Stoffe werden bestimmt, indem man eine gewogene Menge Wollfett in Aether löst, die Lösung durch ein bei 100° C.

1) a. a. O.

2) Journ. of Franklin-Inst. 1895, No. 832, S. 286. Von den Verfassern eingesandt.

3) Diese Zeitschrift 1, 323.

4) In Bezug auf die Verwendung des Natriumsuperoxyds zur Schwefelbestimmung in Erzen vergl. diese Zeitschrift 34, 72 und 593.

5) Dingler's polyt. Journ. 292, vom Verfasser eingesandt.