

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1502 g Substanz gaben 23,4 ccm Stickstoff bei 15° und 760 mm Druck.	
Berechnet für $C_{11}H_{16}N_3O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_6$ :	Gefunden:
N 17,79	18,24%

Die Resultate der Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bestimmung des Pilocarpingehaltes der Jaborandiblätter mit Pikrolonsäure und nach dem Verfahren von G. Fromme.

Aus 10,0 g Fol. Jaborandi wurden Pilocarpin-pikrolonat erhalten	Prozentgehalt der Fol. Jaborandian-Pilocarpin mit Pikrolonsäure bestimmt	Prozentgehalt der Folia Jaborandi nach G. Fromme
0,0665 g	0,2931 %	0,247 %
0,0610 "	0,2688 "	0,254 "
0,0660 "	0,2908 "	0,278 "
0,0654 "	0,2882 "	
0,0656 "	0,2891 "	
0,0645 "	0,2842 "	

Man sieht, daß wir in der Pikrolonsäure von Knorr eine Substanz haben, mit welcher die Wertbestimmung bei einigen narkotischen Drogen usw. verhältnismäßig einfach durchzuführen ist.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut  
der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

## Elektrolytische Bestimmung des Bleis in Zinn-Bleilegierungen und Weissblechen.

Von Arthur Westerkamp.

(Eingegangen den 15. II. 1907.)

Die Bestimmung des Bleis in Legierungen ist von großer Wichtigkeit, seitdem das Reichsgesetz vom 25. Juni 1887 vorschreibt, daß z. B. Eß-, Trink- und Kochgeschirre aus einer nicht mehr als 10% Blei enthaltenden Metalllegierung hergestellt und ihre Innenseite mit einer nicht mehr als 1% Blei enthaltenden Metalllegierung verzinkt sein dürfen. Man kann nun den Gehalt an Blei in solchen Legierungen

nach den verschiedensten Methoden feststellen. So gibt z. B. Grimaldi<sup>1)</sup> ein Verfahren an, nach welchem der Gehalt an Blei in Zinn-Bleilegierungen durch die Bestimmung der Dichte der Legierung festgestellt wird. Bis durch das Reichsgesetz obige Bestimmungen, bezüglich des Bleinachweises in Zinn- bzw. Zinn-Bleilegierungen, erlassen wurden, pflegte man sich im chemischen Laboratorium bei der Analyse von Zinn-Bleilegierungen der einfachen Trennung mittelst starker Salpetersäure zu bedienen, die Blei als Bleinitrat in Lösung bringt, während Zinn als in Salpetersäure unlösliches Zinndioxyd abgeschieden wird. Da nun allgemein die Annahme gemacht wird, (nähere Literaturvermerke hierüber konnte ich nicht finden), daß bei der Behandlung von Zinn-Bleilegierungen mit Salpetersäure neben in Salpetersäure unlöslichem Zinndioxyd auch zinnsaures Blei sich bildet, so findet man in nahrungsmittelchemischen Büchern unter dem Kapitel „Untersuchung von Gebrauchsgegenständen“ eine andere Methode angegeben, die darauf beruht, daß eine abgewogene Menge der Legierung mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und die Bleinitratlösung abfiltriert wird, während man den aus Zinndioxyd und zinnsaurem Blei bestehenden Rückstand trocknet und schließlich mit der dreifachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Schwefel und Natriumkarbonat im Porzellantiegel schmilzt. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, das unlösliche Bleisulfid abfiltriert, in konzentrierter Salpetersäure gelöst und diese Bleinitratlösung mit dem ersten Filtrat vereinigt. Aus den vereinigten Filtraten wird das Blei als Bleisulfat abgeschieden und als solches gewogen. Die oben erwähnte Vorbehandlung der Legierung mit Salpetersäure ist überflüssig. Es genügt, wenn die auf einer reinen, feinen Stahlfeile geraspelte Legierung direkt mit Schwefel und Natriumkarbonat geschmolzen wird. Diese zweite Methode hat zwar den großen Vorzug der Genauigkeit, ist aber ziemlich umständlich und daher gerade für Nahrungsmittelchemiker, denen daran liegen muß, nach genauen, aber möglichst wenig Zeit in Anspruch nehmenden Methoden zu arbeiten, sehr ungeeignet. Außerdem hat sie den Nachteil, daß das Abfiltrieren des unlöslichen Bleisulfids mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft ist, da das Bleisulfid leicht mit durch das Filter hindurchgerissen wird und daher ein mehrmaliges Filtrieren unumgänglich notwendig ist.

Die erste Methode ist zwar bedeutend einfacher, hat aber den Nachteil, daß bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht alles Blei als Bleinitrat in Lösung geht, sondern ein Teil desselben vom Zinn-

---

<sup>1)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 37, 1026–1030; vergl. auch Chem. Centralblatt 1905, I., 1112–1113.

dioxyd als unlösliches zinnsaures Blei zurückgehalten wird. Die bei der quantitativen Abscheidung des Bleis aus seiner Bleinitratlösung erhaltenen Resultate werden also mit dem wirklichen Gehalt an Blei nicht vollkommen übereinstimmen. Es fragt sich nur, ob die Fehlerquelle wirklich so groß ist, daß diese Methode, wenn es darauf ankommt, ziemlich genaue Resultate zu erhalten, von vornherein ausgeschlossen ist. Um dies zu prüfen, habe ich beide Methoden nebeneinander ausgeführt, habe aber das Blei nicht auf quantitativem, sondern auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Als Anode benutzte ich dabei ein feines Platinnetz, auf welchem das abgeschiedene Bleisuperoxyd ( $\text{PbO}_2$ ) bei Anwendung eines nicht zu starken Stromes sehr gut haften bleibt. Es wurde nun zunächst der Gehalt an Blei nach beiden Methoden in einer 7%igen, in einer 2,5%igen und in einer 1,05%igen Blei-Zinnlegierung festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde die fein geraspelte Legierung mit 3 Teilen Natriumkarbonat und 3 Teilen Schwefel im Porzellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser aufgenommen, die Lösung des sulfozinnsauren Natriums ( $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ ) von dem in Wasser unlöslichen Bleisulfid abfiltriert, das Bleisulfid in konzentrierter Salpetersäure gelöst und schließlich das Blei aus dieser Lösung mit 0,2 Amp. und 2 bis 3 Volt an der Anode als  $\text{PbO}_2$  abgeschieden. Hierzu waren 12 Stunden Zeit nötig. Als Anode wurde die zylinderförmige Drahtnetzelektrode benutzt. Nach vollendeter Elektrolyse wurde die Anode in der Flamme des Bunsenbrenners geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Nach Abzug des Gewichts der blanken,  $\text{PbO}_2$ -freien Elektrode ergibt sich die Menge des  $\text{PbO}_2$ ; hieraus läßt sich in bekannter Weise der Bleigehalt berechnen.

#### Analysen mit Zinn-Bleilegierungen von 7% Bleigehalt.

I. 0,612 g Substanz gaben 0,0493 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,04277 g Pb = 6,99% Pb.

II. 0,631 g Substanz gaben 0,0508 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,04403 g Pb = 6,978% Pb.

#### Analysen mit Zinn-Bleilegierungen von 2,5% Bleigehalt.

I. 0,713 g Substanz gaben 0,02049 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,01775 g Pb = 2,49% Pb.

II. 0,698 g Substanz gaben 0,01998 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,01731 g Pb = 2,48% Pb.

#### Analysen mit Zinn-Bleilegierungen von 1,05% Bleigehalt.

I. 0,653 g Substanz gaben 0,0078 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0068 g Pb = 1,04% Pb.

II. 0,672 g Substanz gaben 0,008 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,007 g Pb = 1,04% Pb.

Diese Analysen zeigen, daß man den Bleigehalt auf elektrolytischem Wege leicht und genau ermitteln kann, und es verdient dieser Weg entschieden den Vorzug, wenn dem Analytiker die nötigen Apparate zur Verfügung stehen. Man kann auf diese Weise durch Hintereinanderschaltung mehrerer Elektrodenpaare gleichzeitig mehrere Analysen ausführen, was von großem Vorteil ist, wenn es sich um Erledigung einer größeren Anzahl solcher Analysen handelt.

Bei Anwendung der  $\text{HNO}_3$ -Trennung wurde Salpetersäure von verschiedener Konzentration benutzt, und dabei konnte festgestellt werden, daß je höher die Konzentration der Säure ist, sich um so weniger Blei mit dem Zinndioxyd zu zinnsaurem Blei vereinigt. Bei Anwendung von roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 kam man sogar zu Resultaten, die mit dem wirklichen Gehalt an Blei nur um 0,07 bis 0,09% differierten. Bei Anwendung von 25% Salpetersäure differierten die Resultate noch um etwa 0,3%, bei Anwendung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 noch um etwa 0,12%.

Nachstehende Analysen zeigen, welchen Einfluß die Konzentration der Salpetersäure auf die Bildung von zinnsaurem Blei ausübt.

I. Analysen, bei denen die Trennung von Zinn und Blei mit 25%iger Salpetersäure erfolgte.

1. Bei Anwendung einer 7%igen Blei-Zinnlegierung kam man mit 25% Salpetersäure zu folgenden Resultaten:

1a) 0,514 g Substanz gaben 0,0396 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0343 g Pb = **6,673% Pb.**

1b) 0,523 g Substanz gaben 0,0403 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0349 g Pb = **6,673% Pb.**

2. Bei Anwendung einer 2,5%igen Blei-Zinnlegierung kam man mit 25%iger Salpetersäure zu folgenden Resultaten:

2a) 0,531 g Substanz gaben 0,0195 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0117 g Pb = **2,2% Pb.**

2b) 0,529 g Substanz gaben 0,0135 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0117 g Pb = **2,21% Pb.**

II. Analysen, bei denen die Trennung von Blei und Zinn mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 erfolgte.

1. Bei Anwendung einer 7%igen Blei-Zinnlegierung kam man mit  $\text{HNO}_3$ , spez. Gew. 1,4, zu folgenden Resultaten:

1a) 0,601 g Substanz gaben 0,0476 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0413 g Pb = **6,87% Pb.**

1b) 0,592 g Substanz gaben 0,0468 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0406 g Pb = **6,86% Pb.**

2. Bei Anwendung einer 2,5%igen Blei-Zinnlegierung gelangte man mit  $\text{HNO}_3$  vom spez. Gew. 1,4 zu folgenden Resultaten:

2a) 0,581 g Substanz gaben 0,0158 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,01371 g Pb = **2,36 % Pb.**

2b) 0,572 g Substanz gaben 0,0157 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0136 g Pb = **2,37 % Pb.**

III. Analysen, bei denen die Trennung von Blei und Zinn mit roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 erfolgte.

1. Bei Anwendung von 7%iger Blei-Zinnlegierung gelangte man mit roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 zu folgenden Resultaten:

1a) 0,607 g Substanz gaben 0,0483 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0419 g Pb = **6,902 % Pb.**

1b) 0,598 g Substanz gaben 0,0478 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0414 g Pb = **6,92 % Pb.**

2. Bei Anwendung von 2,5% Blei-Zinnlegierung gelangte man mit roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 zu folgenden Resultaten:

2a) 0,5248 g Substanz gaben 0,0146 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0127 g Pb = **2,42 % Pb.**

2b) 0,5 g Substanz gaben 0,0139 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0121 g Pb = **2,42 % Pb.**

3. Bei Anwendung einer 1,05%igen Blei-Zinnlegierung kam man mit roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 zu folgenden Resultaten:

3a) 0,619 g Substanz gaben 0,00705 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,00607 g Pb = **0,98 % Pb.**

3b) 0,589 g Substanz gaben 0,0066 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,00572 g Pb = **0,97 % Pb.**

Vorstehende Analysen zeigen, daß man bei der elektrolytischen Bestimmung von Blei durch Behandlung von Blei-Zinnlegierungen mit roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 Resultate erhält, die mit denen der erstgenannten Methode gut übereinstimmen. Man kann also ohne Bedenken bei der Bestimmung von Blei in Blei-Zinnlegierungen, auch wenn dieselben nur einen geringen Prozentgehalt Blei enthalten, sich der einfacheren Methode, der Trennung durch Salpetersäure, bedienen, nur muß man eine möglichst konzentrierte Säure, am besten die rote, rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 anwenden.

Die Ausführung dieser Methode geschah nun folgendermaßen: Etwa 0,5 g der fein geraspelten Legierung wurden in einer mit Trichter verdeckten Porzellanschale mit etwa 2 bis 3 ccm roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 versetzt. Nachdem dieselbe etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in der Kälte eingewirkt hatte, wurden noch 2 bis 3

Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzugefügt. Es entstand sofort ein blumenkohlartiges Salzgebilde, das noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade mit 10 bis 15 ccm verdünnter Salpetersäure behandelt wurde. Nach dem Erkalten wurde die Lösung des Bleinitrats abfiltriert, der Niederschlag so lange mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Bleinitrat mehr nachzuweisen war, und aus der Lösung das Blei als Bleisuperoxyd an der Anode niedergeschlagen.

Aehnliche Untersuchungen liegen schon von Hollard u. Bertiaux<sup>1)</sup> vor. Diese Forscher fanden, daß allerhöchstens 1 mg Blei vom Zinndioxyd zurückgehalten wird, wenn man 1 g der feingeraspelten Legierung in einem 350 ccm-Gefäß mit 52 ccm Salpetersäure bei Gegenwart von 10,0 g Kupfer und einer um so geringeren Menge Wasser, je mehr Zinn die Legierung enthält, behandelt, nach beendigter Einwirkung auf 300 ccm verdünnt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um das Zinndioxyd am Boden des Gefäßes zusammenzuballen, und nach dem Erkalten das Blei aus der Bleinitratlösung an der Anode als Bleisuperoxyd niederschlägt. Nach dieser Methode soll also höchstens 1 mg Blei vom Zinndioxyd als zinnsaures Blei festgehalten werden. Handelt es sich nun darum, nicht nur den Gehalt an Blei, sondern auch den an Zinn festzustellen, wie dies z. B. bei Untersuchung der Verzinnung des Innern von Konservendbüchsen der Fall ist, wo das Reichsgesetz vorschreibt, daß die Innenseite nicht mehr als 1% Blei, auf Zinn berechnet, enthalten darf, so kann man auch das einfachere Verfahren einschlagen. Man kratzt dann mit dem Messer eine möglichst feine Schicht herunter, behandelt diese nach der angegebenen Methode und bestimmt das Blei, indem man es aus seiner Nitratlösung als Bleisuperoxyd an der Anode niederschlägt. Da nun beim Abkratzen des Zinnüberzuges mehr oder weniger Eisen mit in die Lösung gelangt, so muß man das Verhältnis von Blei zu Zinn kennen; es ist also bei Weißblechen eine Zinnbestimmung unumgänglich notwendig. Sofern die Mengen des Eisens nicht zu groß sind, hat das in der Salpetersäurelösung sich vorfindende Eisen keinen wesentlichen Einfluß auf die Bleielektrolyse, eine Beobachtung, die auch von Hollard und Bertiaux schon gemacht ist. Bei diesen Weißblechanalysen wurde auch der Eisengehalt nach elektrolytischer Abscheidung des Bleis als  $PbO_2$  auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt. Zur Bestimmung des Zinns wurde der nach der Behandlung des Zinnüberzuges mit roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 auf dem Filter bleibende Rückstand, bestehend aus Zinndioxyd und ganz geringen Mengen zinnsaurem Blei,

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3], 31, 1125—1131, vgl. auch Chem. Centralblatt 1905, S. 121.

getrocknet und mit 3 Teilen Natriumkarbonat und 3 Teilen Schwefel im Porzellantiegel geschmolzen. Darauf wurde die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, der ganz geringe Rückstand von Bleisulfid unberücksichtigt gelassen, und darauf die Lösung des sulfozinn-sauren Natriums auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde ein aliquoter Teil durch Zufügen von konzentrierter Natron-lauge stark alkalisch gemacht und diese Flüssigkeit mit 0,2 bis 0,3 Ampère und 2 bis 3 Volt 12 Stunden in der üblichen Weise elektrolysiert. Das Zinn scheidet sich als metallisches Zinn an der Kathode ab. Die Elektrode wäscht man mit Wasser, Alkohol und Aether ab, trocknet im Luftbad und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Das Blei wurde wieder nach beiden Methoden bestimmt, durch die Schmelze mit Soda und Schwefel, und durch Trennung mittels rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52.

I. Weißblechanalyse durch Schmelzen des Zinnüberzuges mit Soda und Schwefel.

#### 1. Bleibestimmung.

a) 0,498 g Substanz gaben 0,006 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0052 g Pb = **1,04% Pb.**

b) 0,486 g Substanz gaben 0,0058 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0051 g Pb = **1,05% Pb.**

#### 2. Zinnbestimmung.

a) 0,498 g Substanz gaben 0,4707 g Sn = **94,51% Sn.**

0,486 " " " 0,4594 " " = **94,52% " "**

II. Weißblechanalyse durch Behandlung mit roter, rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52.

#### 1. Bleibestimmung.

a) 0,488 g Substanz gaben 0,0055 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0048 g Pb = **0,98% Pb.**

b) 0,475 g Substanz gaben 0,0053 g  $\text{PbO}_2$ , entsprechend 0,0046 g Pb = **0,97% Pb.**

#### 2. Zinnbestimmung.

a) 0,488 g Substanz gaben 0,4612 g Sn = **94,508% Sn.**

b) 0,475 " " " 0,4489 " " = **94,505% " "**

#### 3. Eisenbestimmung.

a) 0,488 g Substanz gaben 0,0631 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entsprechend 0,0221 g Fe = **4,52% Fe.**

b) 0,475 g Substanz gaben 0,0614 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entsprechend 0,0215 g Fe = **4,52% Fe.**

Summa:	Summa:
Sn 94,508%	94,505%
Pb 0,98 "	0,97 "
Fe 4,52 "	4,52 "
<hr/> 100,008%	<hr/> 99,995%

Vorstehende Analyse zeigt, daß man auf diesem abgekürzten Wege gleichfalls zuverlässige Resultate erhält. Die Untersuchung lehrt also, daß man sowohl bei Blei-Zinnlegierungen als auch bei Weißblechen, wenn es sich um Untersuchung von bleihaltigen Gebrauchsgegenständen handelt, vor allem dann das Verfahren wesentlich abkürzen kann, wenn man eine große Anzahl solcher Proben zu untersuchen hat. Bei Weißblechen kann dann auch die umständliche Zinnbestimmung unterbleiben, wenn man Blei und Eisen bestimmt.

Zum Schluß möge noch erwähnt sein, daß H. Nissensen und F. Crotogino<sup>1)</sup> zum Analysieren von Zinn-Bleilegierungen sich der konzentrierten Schwefelsäure bedienen. Schwefelsäure löst in der Wärme das Zinn auf, während Blei als Bleisulfat ungelöst zurückbleibt, wenn man zu der Schwefelsäure-Lösung heißes Wasser und Ammoniumoxalat hinzufügt. Im Filtrat von  $\text{PbSO}_4$  bestimmen die genannten Autoren das Zinn auf elektrolytischem Wege.

---

**Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der  
Universität Bern.**

**Ueber den englischen und den französischen  
Rhabarber.**

Von A. Tschirch und J. Edner.

(Eingegangen den 2. III. 1907.)

Durch die Untersuchungen von Tschirch und Heuberger<sup>2)</sup> war festgestellt worden, daß im chinesischen Rhabarber zwei Gruppen von Glykosiden vorkommen: Tannoglykoside (Rheotannoglykoside) und Anthraglykoside (Rheoanthraglykoside). Die erstgenannte Gruppe bedingt die namentlich bei längerem Gebrauch vielfach beobachtete stopfende Wirkung des Rhabarber, die zweite bedingt den Charakter der Droge als Purgativum. Denn wie der eine der beiden Autoren (T.) ausgeführt hat<sup>3)</sup>, sind es weniger die neben den Glykosiden vorkommenden freien Oxymethylanthrachinone als vielmehr die

---

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 983.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über den chines. Rhabarber, Arch. d. Pharm. 1902, S. 596. Dort die übrige Literatur Rheum betr.

<sup>3)</sup> Tschirch, Vers. einer Theorie d. organ. Abführm., welche Oxymethylanthrach. enth., Schw. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 23, und die Oxymethylanthrachinordrogen und ihre Wertbestimmung, Pharm. Post 1904, No. 17. Dort die gesamte Literatur.