

weise eines Harzgehaltes im Bienenwachs lässt die Reaction sich verwenden.

**Die Bestimmung von Harzölen in Mineralölen** haben H. Demski und Th. Morawski\*) bearbeitet. Bekanntlich benutzte E. Valenta\*\*) das starke Rechtsdrehungsvermögen, die höhere Jodzahl und die grössere Löslichkeit der Harzöle in Eisessig zur Unterscheidung derselben von Mineralölen. Demski und Morawski prüften nun die Lösungen verschiedener Harzöle im doppelten Volumen eines indifferenten Lösungsmittels und fanden im 100 mm langen Rohr\*\*\*) bei zwei im Laboratorium erzeugten und höchst vollkommen gereinigten Harzölen eine Rechtsdrehung von  $12,4^{\circ}$  und  $20,1^{\circ}$ . Drei andere Oele zeigten  $48,3^{\circ}$ ;  $53,8^{\circ}$ ;  $58,1^{\circ}$ . Ueberhaupt zeigten alle untersuchten käuflichen Harzöle eine um  $+50^{\circ}$  herum liegende Drehung, während nur eines der untersuchten Mineralöle eine geringe Rechtsdrehung ( $+1,2^{\circ}$  C.) zeigte, die anderen aber optisch unwirksam waren. Die Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl erwies sich eben so ungeeignet zur quantitativen Bestimmung der Harzöle, da nur sehr hohe Jodzahlen überhaupt einen sicheren Schluss auf die Gegenwart von Harzölen zulassen. Auch die Löslichkeit in Eisessig konnten Verfasser nicht für ihre Zwecke verwerthen. Dagegen gelang ihnen eine annähernde quantitative Bestimmung von Harzölen in Mineralölen unter Benutzung des optischen Verhaltens, sowie des verschiedenen Lösungsvermögens von Aceton für die genannten Körper. Die Verfasser verfahren hierbei folgendermaassen:

In einem für 100 cc getheilten, trockenem Mischcylinder werden 50 cc des zu prüfenden Oeles mit 25 cc Aceton†) zusammengebracht, wiederholt geschüttelt und sodann der Mischcylinder längere Zeit ruhig hingestellt. Man beobachtet nun, ob sich das Oel hierbei vollständig gelöst hat oder nicht. Im letzteren Falle bemerkt man zwei scharf von einander getrennte Schichten. Von der oberen acetonischen Schicht werden hierauf 10 cc vorsichtig abpipettirt und das darin gelöste Oel nach dem Verdunsten des Acetons gewogen. Ausserdem wird noch die Dichte dieses öligen Rückstandes bestimmt, indem durch Eintragen einiger

---

\*) Dingler's polyt. Journal **258**, 82.

\*\*) Diese Zeitschrift **25**, 441.

\*\*\*) im Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch.

†) Das verwendete Aceton von C. A. F. Kahlbaum in Berlin hatte einen Siedepunkt von  $56$  bis  $58^{\circ}$ .

Tropfen des Oeles in Wasser und Zusatz von Alkohol, bis die Tropfen in der Flüssigkeit schweben, eine Flüssigkeit von der Dichte des Oeles erzeugt und die Dichte dieser Flüssigkeit dann pyknometrisch bestimmt wird. Schliesslich wird nun noch diejenige procentische Menge an Harzöl ermittelt, welche der vorliegenden Oelprobe zugesetzt werden muss, damit sich das dadurch erhaltene Oelgemisch in seinem halben Volumen Aceton vollständig löse. Dies geschieht durch allmähliche Zugabe von Harzöl zur Oelprobe. Man kann hierbei mit geringeren Mengen Oel als mit 50 cc arbeiten; auch genügt es vollständig, das Abwägen auf einer kleinen Handwage vorzunehmen. Die Anhaltspunkte, welche die Polarisation sowohl, als auch die bereits erfolgte Löslichkeitsbestimmung in Aceton gegeben haben, dabei benutzend, wird man durch 3- bis 4malige Wiederholung der Probe bald die Grenze finden, innerhalb welcher eine vollständige Löslichkeit eintritt. Hierbei soll noch bemerkt werden, dass sich der Eintritt des vollständigen Lösens stets durch die Bildung eines ziemlich haltbaren Schaumes zu erkennen gibt, während bei noch ungelösten Oelmengen keine Schaumbildung eintritt. Schliesslich müssen alle Löslichkeitsbestimmungen bei mittlerer Zimmertemperatur ausgeführt werden, da die Löslichkeitsverhältnisse bei höheren Temperaturen wesentlich andere sind. Die Versuche der Verfasser führten zu folgender Tabelle:

No. der Versuche	Bezeichnung des Oeles	Dichte des Oeles	10 cc der acetomischen Schicht hinter- liessen g Oel	Dichte des in Aceton gelösten An- theiles	Anmerkungen.
1	Kaukasisches Ragosin-Spindelöl	Unvermischt . .	0,886	0,914	Das zum Mischen an- gewendete Harzöl war doppelt raffiniert u. hatte eine Dichte von 0,990.
		mit 10% Harzöl	0,896	1,458	
		" 20 " "	0,905	1,893	
		" 30 " "	0,915	2,406	
		" 40 " "	0,925	3,048	
		" 50 " "	Löst sich vollständig im		
2	Kaukasisches Ragosin - Maschi- nenöl II	Unvermischt . .	0,895	1,112	Das Harzöl war dunkel und hatte eine Dichte von 0,992.
		mit 10% Harzöl	0,904	1,639	
		" 20 " "	0,913	2,104	
		" 30 " "	0,922	2,453	
		" 40 " "	0,931	3,043	
		" 50 " "	Löst sich vollständig im		
			halben Volumen Aceton.		

No. der Versuche	Bezeichnung des Oeles	Dichte des Oeles	10 cc der acetonischen Schicht hinter- liessen g Oel	Dichte des in Aceton gelösten An- theiles	Anmerkungen.
3	Kaukasisches Ragosin-Cy- linderöl	Unvermischt . .	0,905	0,782	Harzöl wie in 1. Voll- ständige Löslichkeit trat ein bei 53% Harzöl- zusatz.
		mit 10% Harzöl	0,913	1,265	
		" 20 " "	0,921	1,625	
		" 30 " "	0,929	2,445	
		" 40 " "	0,937	2,685	
4	Wallachisches Maschinen- schmieröl	Unvermischt . .	0,908	0,976	Harzöl wie in 1.
		mit 10% Harzöl	0,915	1,505	
		" 20 " "	0,923	1,961	
		" 30 " "	0,931	2,528	
		" 40 " "	0,939	3,048	
		" 50 " "	Löst sich vollständig im halben Volumen Aceton.		
5	American Extra-pale-oil	Unvermischt . .	0,907	1,92	Harzöl wie in 1.
		mit 10% Harzöl	0,914	2,176	
		" 20 " "	0,922	2,57	
		" 30 " "	0,930	2,526	
		" 35 " "	Löst sich vollständig im halben Volumen Aceton.		
6	Galizisches Mineralöl	Unvermischt . .	0,900	1,856	Harzöl wie in 1.
		mit 10% Harzöl	0,908	2,248	
		" 20 " "	0,916	2,74	
		" 30 " "	0,925	3,26	
		" 35 " "	Löst sich vollständig im halben Volumen Aceton.		

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1) Bei amerikanischen und galizischen Oelen ist ein Harzölgehalt, welcher 35 % übersteigt, sofort daran zu erkennen, dass sich das Oel und das Aceton vollständig mischen. Dieselbe Erscheinung tritt bei wallachischen und kaukasischen Oelen bei einem Harzölgehalte von 50 % ein; nur kaukasisches Cylinder-Ragosinöl macht hiervon eine Ausnahme, indem es sich erst bei einem Gehalte von 53 % Harzöl vollständig löst. 2) Zeigen die Mineralöle keine Polarisation, sind sie also frei von Harzölen, so gestattet die Löslichkeit in Aceton einen Schluss auf die Abstammung der Oele zu ziehen. Kaukasische und wallachische Oele lösen sich viel schwerer als amerikanische und galizische. Bei ersteren enthielten 10 cc der acetonischen Schicht beiläufig 1 g Oel; bei letzteren liegt die in 10 cc gelöste Oelmenge näher an 2 g. 3) Die durch das Aceton aufgenommenen Oelanthteile zeigen sowohl bei den reinen Mineralölen, als auch bei den

Mischungen eine grössere Dichte als die Oele, aus welchen sie stammen, und zeigen eine viel grössere Neigung zum Verharzen als letztere. Das grösste specifische Gewicht und gleichzeitig die grösste Neigung zum Verharzen zeigten die aus wallachischen Mineralölen durch Aceton aufgenommenen Antheile. Dieselben hatten eine schmierige, nicht mehr öltartige Beschaffenheit.

---

## 2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

**F. Hofmeister.**

**Ueber die Bestimmung der Chloride im Harn** nach verschiedenen Methoden hat Brignone\*) eine Reihe vergleichender Versuche angestellt. Es kam zur Verwendung: 1. die Titration mit Silberlösung nach Mohr in der unter Zusatz von Salpeter gewonnenen Harnasche; 2. ein Verfahren, das sich von dem eben angeführten dadurch unterschied, dass statt des Salpeters Kaliumpermanganat zur Verwendung kam. Zu 10 cc Harn wurden 10 cc einer halbprocentigen Permanganatlösung gesetzt, die Mischung wurde eingedampft, gegläht, die Asche gelöst und die filtrirte Lösung nach Mohr titrirt; 3. ein von Denigés\*\*) vorgeschlagenes Verfahren, bei dem die Zersetzung der organischen Substanzen des Harns durch Permanganat in saurer Lösung erfolgt. 10 cc Harn werden mit 2 cc 10procentiger Schwefelsäure und 10 cc der halbprocentigen Permanganatlösung zum Kochen erhitzt, wobei der zuerst auftretende braune, flockige Niederschlag verschwindet. Die klare Flüssigkeit wird mit frisch gefälltem, chlorfreiem kohlensaurem Kalk versetzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar ist. In dem auf ein bestimmtes Volum gebrachten Filtrat wird die Titrirung nach Mohr vorgenommen; 4. ein ebensolches Verfahren, welches durch Brignone nur in so weit abgeändert war, dass behufs völliger Entfernung der Sulfate frisch gefälltes Baryumcarbonat in Verwendung kam; 5. das Verfahren von Volhard in der von Falck\*\*\*) für den Harn angegebenen Form; 6. die Wägung des Chlors der Harnasche als Chlorsilber. Bei allen Titrationen wurden von der auf 100 cc gebrachten Flüssigkeit mehrere einzelne Be-

---

\*) *Annali di chimica et farmacologia* 1888, p. 137.

\*\*) *Un. Pharm.* 1886, 260 und p. 364.

\*\*\*) Diese Zeitschrift 14, 227.