

dauer. Bei Temperaturen über 45° mischt sich Phenol mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 in jedem Verhältnis.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde in das Methoxykölbchen zuerst die Substanz, dann das Phenol in geschmolzenem Zustand und hierauf die Jodwasserstoffsäure eingeführt.

Es empfiehlt sich, in Fällen, bei welchen der nach der einfachen Methode gefundene Wert an Methoxyl unwahrscheinlich erscheint, die Bestimmung mit einem Zusatz von Phenol zu wiederholen.

Den Nachweis und die Bestimmung von Cyan und Cyanwasserstoff führt F. H. Rhodes¹⁾ auf folgende Weise aus: Das Gasgemisch leitet man durch vier Absorptionsröhrchen, von denen die beiden ersten je 5 *ccm* $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung und einen Tropfen $\frac{1}{6}$ -Normal-Salpetersäure, das dritte und vierte 10 *ccm* und 5 *ccm* chlorfreie $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge enthalten. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch etwa 30 Minuten Luft durchgesaugt. Der Cyanwasserstoff wird durch die schwach saure Silbernitratlösung quantitativ absorbiert unter Bildung von Cyansilber, Cyan dagegen nicht. Das in der Silberlösung gelöste Cyan wird durch den Luftstrom entfernt. Das Cyansilber wird nun filtriert, mit stark verdünnter Salpetersäure ausgewaschen und im Filtrat das überschüssige Silbernitrat mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammiumlösung und Ferriammoniakalaun als Indikator titriert. Das Cyan findet sich in den beiden letzten Absorptionsröhrchen als Cyankalium. Zu dessen Bestimmung versetzt man die Kalilauge mit einem Überschuss $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung, rührt um und löst mit einem geringen Überschuss verdünnter Salpetersäure das Silberoxyd auf. Das Cyansilber wird filtriert, gewaschen und wie oben titriert. Der Nachweis von Cyan und Cyanwasserstoff neben einander gelingt noch nach diesem Verfahren, wenn ersteres mehr als 0,3 % beträgt.

Die Bestimmung von Nitroglyzerin bespricht Hermann Engelhardt²⁾ und stellt die verschiedenen bekannten Methoden zusammen. Die eine beruht auf der Verseifung des Nitroglyzerins durch Erwärmen mit titrierter Kalilauge und Zurückbestimmen der letzteren mit Säure. Diese gibt jedoch zu hohe Resultate, auch dann noch, wenn man die Nitroglyzerinlösung mit dem Alkali ungefähr 10 Minuten in der Kälte stehen lässt. Die zu hohen Resultate sind dadurch bedingt, dass die

1) Journ. Ind. Eng. Chem. 4, 652; durch Chemiker-Zeitung 37, R. 44.

2) Deutsch-amerikanische Apotheker-Zeitung 33, 142.

Verseifung nicht glatt verläuft, sondern neben Nitrat auch Nitrit, ameisensaures und essigsäures Salz gebildet wird. — Nach einer anderen Methode werden 10 g der Nitroglyzerinlösung mit 5 *ccm* alkoholischer Kalilauge (1:20) eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt; die Mischung wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft; im Rückstande bestimmt man die Salpetersäure entweder nach Ulsch oder mit Nitron. Erwähnt sei hier auch das kolorimetrische Verfahren von Scoville mit Phenoldisulfosäure, über welches wir schon früher¹⁾ berichteten.

Eine weitere, ebenfalls kolorimetrische Methode stützt sich auf die Annahme, dass bei der Verseifung zwei Moleküle Nitrit gebildet werden. Das Nitroglyzerin wird verseift, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und zu einer Lösung von Sulfanilsäure gefügt. Die Mischung wird dann angesäuert, wobei die frei werdende salpetrige Säure die Sulfanilsäure zu Diazobenzolsulfosäure diazotiert, welche mit salzsaurem α -Naphthylamin gekuppelt wird. Die so erhaltene Farbstofflösung wird dann mit Lösungen verglichen, welche auf ähnliche Weise mit Nitritlösungen von bestimmtem Gehalt hergestellt sind.

Schnelle und genaue Methoden zur Bestimmung von Phenol geben L. V. Redman und E. O. Rhodes²⁾ an. Sie haben vergleichende Untersuchungen über die Hypobromit- und die Bromid-Bromat-Methode angestellt und empfehlen nun folgende Arbeitsweise: In eine Flasche von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen gibt man 60 *ccm* Wasser, 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,2 und 15 *ccm* der Phenollösung, welche etwa auf $\frac{1}{100}$ -normal verdünnt wird. Hierzu setzt man eine abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumhypobromitlösung³⁾ bis zur gelben Färbung der Flüssigkeit und dann noch einen weiteren Überschuss von 10%⁴⁾. Man schüttelt in einer Schüttelvorrichtung eine Minute kräftig durch, fügt 5 *ccm* Jodkaliumlösung von 20% hinzu und schüttelt nochmals drei Minuten. Nach Zusatz von Stärkelösung titriert man mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod zurück. 1 *ccm* der Bromlösung entspricht 0,00156 g Phenol.

1) Vergl. diese Zeitschrift 51, 780 (1912).

2) Journ. Ind. Eng. Chem. 4, 655; durch Chemiker-Zeitung 37, R. 44 u. Chem. Zentralblatt 84, I, 847.

3) Hergestellt durch Lösen von 40 g $\frac{1}{2}$ Brom in 5 Liter $\frac{1}{4}$ -n-Kalilauge.

4) 19 *ccm* im Gesamten.