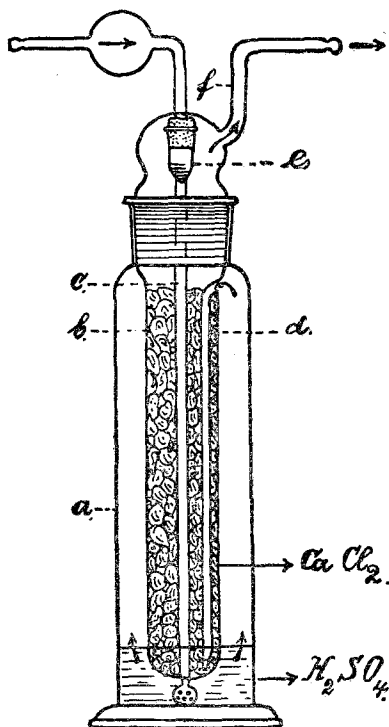


Fig. 8.



Schwefelsäure getrieben, steigt dann in der Pfeilrichtung aufwärts und geht durch ein zweites enges Rohr d abwärts, um nun die ganze Chlorcalciumlage zu passiren und im Ansatz f auszutreten.

Das Ammoniumdithiocarbonat $\text{CO}(\text{SNH}_4)_2$ empfiehlt M. Vogtherr¹⁾ als Ersatz für Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium und bereitet es auf folgende Weise:

5 Theile Schwefelkohlenstoff werden mit 9 Theilen Ammoniak von 22 % oder 6–7 Theilen von 30 % geschüttelt bis zur völligen Auflösung des Schwefelkohlenstoffs. Man neutralisirt dann mit Salzsäure oder Essigsäure, bis der entstehende Niederschlag nur noch langsam gelöst wird und verdünnt schliesslich auf das drei- bis vierfache Volumen mit Wasser.

Das Reagens besitzt orangegelbe Farbe und ammoniakalischen, schwach an Schwefelverbindungen erinnernden Geruch. Der Verfasser hat einen besonderen Gang zum qualitativen Nachweis der Metalle ausgearbeitet und berichtet auch über das Verhalten von Metalllösungen gegenüber dem neuen Reagens, sowie über die Eigenschaften der entstehenden Niederschläge. Das Reagens kann in den meisten — nicht in allen — Fällen die übelriechenden Reagentien Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ersetzen.

Ueber Zinnchlorürprüfung und die Bettendorf'sche Arsenprobe berichtet F. Dietze²⁾. Nach des Verfassers Versuchen kann Zinnchlorür als Verunreinigungen Ammonium- und Natriumchlorid, Zink-, Magnesium- und Natriumsulfat enthalten, ferner auch noch Eisen und

¹⁾ Bericht d. deutsch. pharm. Ges. 8, 228; durch Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel 2, 217.

²⁾ Pharm. Zeitung 1897, S. 191; durch Pharm. Centralhalle 38, 209.

Arsen. Da Zinnchlorür Schwefelsäure bis zu Schwefelwasserstoff reducirt, so kann ein etwaiger Gehalt an Sulfaten bei der Arsenprobe sehr störend wirken, indem, zum Beispiel bei Spuren von Wismuth, Färbungen entstehen, die denen, welche bei Spuren von Arsen auftreten, sehr ähnlich sind.

Dietze empfiehlt folgende Prüfungen:

Zinnchlorür löse sich in mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser, sowie in absolutem Alkohol, die wässrige Lösung (1:19) gebe mit Baryumchlorid keinen Niederschlag. Beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge soll Ammoniak nicht nachweisbar sein. Wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, so soll das Filtrat nach dem Eindampfen keinen oder nur einen unwägbaren Rückstand hinterlassen. Die durch Chlorwasser oxydirte Lösung (1:19) soll mit Rhodankalium höchstens rosa gefärbt werden. Wird 1 g des Salzes mit 5 cc einer Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 einige Minuten lang gekocht, so muss die Flüssigkeit noch nach einer Stunde klar und farblos bleiben.

Die Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung soll einen Gehalt von 98,55 bis 99,45 ergeben. Der Verfasser löst ein Gramm des Salzes in wenig angesäuertem Wasser, füllt auf 100 cc auf und titirt 25 cc davon nach Zusetzen von 1 g Weinsäure und 2—3 g Natriumbicarbonat in der üblichen Weise.

Die Reductionswirkung des Zinnchlorürs in Form des Bettendorfschen Reagens auf Arsensäure und arsenige Säure prüfte Enell¹⁾. Derselbe constatirte, dass die Arsensäure viel langsamer als arsenige Säure reducirt wird, Wärme beschleunigt die Reaction. Um Spuren von Arsen nachzuweisen, filtrirt Enell nach der Reduction durch ein zwei Centimeter breites Filterchen, wäscht einige Male mit Wasser nach und breitet das Filter auf weissem Papier aus, wobei sich Arsen als röthlichbrauner Anflug erkennen lässt.

Nach G. Frerichs²⁾ lässt sich mittelst der Bettendorfschen Reaction noch $\frac{1}{16}$ Milligramm Arsen nachweisen, wenn dieses als Arsensäure, und $\frac{1}{75}$ Milligramm, wenn es in Form von arseniger Säure vorhanden war. Der Nachweis dieser kleinen Arsenmengen erfordert ein einstündiges Stehen, die Gutzeit'sche Arsenprobe fand Frerichs der Bettendorfschen vollkommen gleich scharf. Die Bettendorfsche Reaction soll, wie von anderer Seite noch berichtet wird, häufig im Stich

1) Nord. Farm. Tidsskrift 1896, No. 12; durch Pharm. Centralhalle 38, 210.

2) Apotheker-Zeitung 1897, S. 176; durch Pharm. Centralhalle 38, 210.

lassen, so fand van Itallie¹⁾ in Salzsäure scheinbar Arsen; nach weiterer Prüfung wurde festgestellt, dass die geringe Färbung von Quecksilber herrührte.

Um Natriumbicarbonat auf Monocarbonat zu prüfen, werden nach J. Knobloch²⁾ 2 g der über Schwefelsäure vollkommen getrockneten Substanz mit 25 cc Normal-Schwefelsäure versetzt, zwei Stunden im Dampfbade erhitzt und mit Normal-Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein zurücktitriert. Bei einem grösseren Gehalt an Monocarbonat ist natürlich mehr Schwefelsäure zu verwenden.

Zur Wiedergewinnung des bei der Röse'schen Fuselölbestimmungsmethode in Gebrauch gewesenen Chloroforms benutzt B. Jürgens³⁾ folgendes Verfahren:

Das angesammelte Chloroform wird 3 bis 4 mal mit Wasser tüchtig ausgeschüttelt, um es von Alkohol zu befreien, und dann mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ seines Volumens concentrirter Schwefelsäure wiederholt kräftig geschüttelt. Die Säure wird alsdann durch einen Scheidetrichter abgezogen.

Die Schwefelsäure färbt sich braun, das Schütteln muss daher mit neuen Portionen Schwefelsäure fortgesetzt werden, bis die Säure nicht mehr gefärbt wird.

Nach diesen Operationen schüttelt man das Chloroform mit einer 1 bis 2 procentigen Sodalösung, zieht auch diese ab und entwässert dann mit Chlormagnesium, worauf noch eine Destillation im Wasserbade zu erfolgen hat.

Das Calciumcarbid, das zuerst von P. Yvon⁴⁾ zur Darstellung von absolutem Alkohol und zum Nachweis von Wasser in Alkohol, Aether und Chloroform empfohlen wurde, wird neuerdings auch von D. Vitali⁵⁾ zum gleichen Zweck vorgeschlagen.

Nach der Yvon'schen Methode soll kein von üblem Geruch ganz freier Alkohol darzustellen sein, weshalb Vitali folgenden Weg einschlägt:

Dem zu entwässernden Alkohol fügt man Calciumcarbid in Pulverform zu, bis sich kein Acetylen mehr entwickelt, das heisst, bis sich

1) Pharm. Centralhalle **38**, 86.

2) Pharm. Zeitung 1897, S. 439; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1898 S. 92.

3) Pharm. Zeitung f. Russland **36**, 261.

4) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 448.

5) Boll. chim. farm. **37**, 257; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **2**, 223.