

Im Durchschnitt enthalten 100 L hiesiger Galle 4790 g Cholalsäure, zu denen also noch 405 g sonstige Säuren kommen. Berechnet man nun procentualiter das Verhältniss der einzelnen Säuren zur Gesamtmenge, so ergibt sich folgendes:

Zusammensetzung des Harzes, als welches die rohe Cholalsäure er- halten wird		Gehalt der mit Natron- lauge gekochten Galle an diesen Säuren.
Cholalsäure	92.204 pCt.	4.790 pCt.
Choleinsäure	1.636 »	0.085 »
Stearinsäure	} 2.811 »	0.146 »
Palmitinsäure		
Oelsäure		
Myristinsäure	0.077 »	0.004 »
Harzige Säuren	2.309 »	0.120 »
	<hr/> 99.037 pCt.	<hr/> 5.145 »
Verlust	0.963 »	0.050 »
	<hr/> 100.000 pCt.	<hr/> 5.195 pCt.

Königsberg. Pharmakologisches Institut der Universität.

30. H. Ost: Die Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen.

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Untersuchung von Rauchschäden, welche ich in Gemeinschaft mit A. Schumacher (Goslar) ausführe, war u. A. auf eine Schädigung von Pflanzen durch Flusssäure und Fluorsilicium Rücksicht zu nehmen, und es galt, eine Methode zur Bestimmung von Spuren Fluor in Pflanzenaschen auszuarbeiten. An eine Wägung des Fluors als Fluorcalcium war in diesem Falle nicht zu denken, da es unmöglich scheint, Spuren Fluorcalcium ganz frei von Beimengungen aus solchen complicirten Gemischen wie Pflanzenaschen abzuscheiden; ebenso musste von der Bestimmung als Fluorsilicium nach Fresenius abgesehen werden. Es blieb nur der Nachweis und die Bestimmung durch Aetzen von Glas übrig, was aber erst nach vorausgegangener vollständiger Abscheidung der Kieselsäure möglich ist. Diesen Weg hat Schumacher schon vor mir betreten; derselbe wird über seine Versuche demnächst berichten. Inzwischen hat auch Gabriel in Knochen- und Zahnaschen Fluor durch Aetzung bestimmt, aber, wie aus der vorläufigen Mittheilung¹⁾ hervorgeht, durch directes Entwickeln der Flusssäure aus der Asche; natürlich

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chemie 1892, 522.

ist dies sehr einfache Verfahren bei Anwesenheit von Kieselsäure ausgeschlossen.

Die Abscheidung der Kieselsäure führe ich nach Berzelius-Rose¹⁾ in folgender Weise aus. 15—25 g lufttrockene gemahlene Pflanzensubstanz werden verascht, die Asche wird mit 1½ Theilen SiO₂ und 5 Theilen CO₃NaK gemischt und im Platintiegel erst über der Bunsenflamme, dann 5 Minuten über dem Gebläse bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Nur durch Zusatz von Kieselsäure gelingt die Umsetzung des Fluorcalciums zu löslichem Fluorid. Bei zu langem Schmelzen soll Fluor verdampfen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammon erwärmt, nach 12 stündigem Stehen von SiO₂, Al₂O₃ u. s. w. kalt abfiltrirt und mit Ammoncarbonat enthaltendem Wasser ausgewaschen. Die abgedampfte ammoniakfreie Lösung wird zur Entfernung des Restes von Kieselsäure in einer Platinschale mit Phenolphthalein versetzt und heiss mit Salpetersäure fast neutralisirt; dann wird mit wenig, möglichst säurefreier ammoniakalischer Zinkoxydlösung zur Trockne verdampft, gelöst, filtrirt und die letztere Operation noch einmal wiederholt. Die schwach alkalischen Fluornatriumlösungen können ohne Gefahr in Glastrichtern filtrirt werden. Die nunmehr ganz kieselsäure- und ammoniakfreie Lösung wird weiter mit Salpetersäure bei Siedhitze abgestumpft — wobei in der Regel eine Spur Calciumphosphat ausfällt — und dann noch eben alkalisch kochend mit Chlorcalcium gefällt, der abfiltrirte Niederschlag wird in Platin mit Essigsäure abgedampft und nach vollständigem Verjagen der Säure wieder mit Wasser aufgenommen. Der jetzt bleibende Rückstand besteht aus dem Fluorcalcium nebst Calciumphosphat und anderen Beimengungen und dient unmittelbar zur Entwicklung der Flusssäure für die Aetzung.

Die Gewichtsabnahme des Glases beim Aetzen mit Flusssäuredämpfen wurde durch folgende Versuche ermittelt. Abgewogene Mengen fein gepulverter reiner Flussspath wurden im Platintiegel mit einigen Tropfen 60 grädiger Schwefelsäure übergossen, der Tiegel mit einem gewogenen Glasplättchen bedeckt und im Sandbade 4 bis 8 Stunden auf 100—150° erhitzt, erst zuletzt stärker bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Bei genügender Vorsicht ist die Gewichtsabnahme annähernd proportional dem angewandten Fluorcalcium; das Aussehen der Aetzbilder gestattet keinen Schluss auf die Stärke der Aetzung. Die ebenen Glasplättchen sind aus der Glashütte Grünenplan bezogen, sie erleiden bei mehrstündiger Einwirkung heisser Schwefelsäuredämpfe keine nachweisbare Gewichtsabnahme oder Erblinden. Die einzelnen Versuche ergaben folgende Gewichtsabnahmen der Gläser:

¹⁾ Rose, Handbuch, 6. Aufl. S. 684.

Fluor angewandt (als CaF_2 gewogen)	Abnahme
1 mg (= 2.1 mg CaF_2)	0.8 mg
1 » » » »	0.9 »
1 » [gemischt mit etwas SO_4K_2 und $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$]	0.9 »
Je 2.5 mg	2.1, 1.6 und 2.1 mg
Je 5 »	5.5, 4.0 und 4.6 »
7.5 »	7.2 mg
10 »	8.3 »
Je 20 »	18.1 und 17.0 mg.

Mithin giebt 1 mg Fluor in der Regel eine Aetzabnahme von 0.8—0.9 mg. Wenn das Glas aus 75 pCt. SiO_2 und 25 pCt. Basen besteht und 4 Mol. HF 1 Mol. SiO_2 nebst den entsprechenden Basen lösen, müsste 1 mg Fluor einen Aetzverlust von 1.05 mg geben.

Nach der beschriebenen Methode gelang es, in vollkommen gesunden Pflanzenblättern, d. h. in solchen, welche nach ihrem Standort weder Fluor noch andere schädigende Stoffe aus der Atmosphäre aufgenommen haben konnten, Fluor quantitativ zu bestimmen. Es gaben:

1. 25 g gesunde Birkenblätter (lufttrocken), vom 4. Juli 1892, mit 0.9 g Asche, einen Aetzverlust von 0.7 mg;

2a. 25 g gesunde Maiblumenblätter, vom 23. Juli 1892, mit 1.8 g Asche, 1.1 mg Aetzverlust;

2b. 20 g derselben Maiblumen 0.4 mg Aetzverlust;

3. Je 20 g gesunde Maiblumenblätter von einem anderen Standort, vom 27. Juli 1892, mit 1.7 g Asche, bei zwei Versuchen die Aetzverluste 0.6 und 0.4 mg;

4. 25 g Maiblumenblätter, als beschädigt verdächtig, vom 23. Juli 1892, mit 2.0 g Asche 0.9 mg Aetzverlust;

5. 20 g gesunde Rosenblätter, vom 31. August 1892, mit 1.8 g Asche 0.8 mg Aetzverlust.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurden einige dieser Pflanzenaschen mit abgewogenen kleinen Mengen Fluorcalcium vermischt, wie oben mit SiO_2 und CO_3NaK aufgeschlossen u. s. w., und folgende Aetzverluste erhalten:

20 g der Maiblumenprobe No. 2 wurden verascht, den 1.5 g Asche wurden 1.5 mg Fluor = 0.1 pCt. zugesetzt; der Aetzverlust betrug 1.6 mg; dasselbe mit 3.0 mg zugesetztem Fluor = 0.2 pCt.: Aetzverlust 2.1 mg; mit 7.5 mg Fluor = 0.5 pCt.: Aetzverlust 4.4 mg.

Ebenso gaben 1.7 g Asche von 20 g Maiblumen No. 3 mit je 1.7 mg zugesetztem Fluor bei zwei Versuchen 1.8 und 1.0 mg Aetzverluste.

1.8 g Asche Rosen No. 5 mit 0.9 mg zugesetztem Fluor = 0.05 pCt: 1.2 mg Aetzverlust.

Es ergibt sich hieraus, dass die untersuchten Aschen gesunder Pflanzen, vermuthlich alle, quantitativ bestimmbare Mengen Fluor,

und zwar etwa 0.1 pCt. enthalten; ferner dass 1—2 mg zugesetztes Fluor, 0.1 pCt. der Asche, noch sicher nachgewiesen werden können. Je 1 mg Fluor der Asche giebt nach dem Aufschliessen etwa 0.5 bis 0.6 mg Aetzverlust.

Die Abscheidung der Kieselsäure ist leider etwas umständlich und erfordert eine geübte Hand, wovon ich mich in meinem Laboratorium überzeugen konnte; selbst tüchtigen Analytikern gelingt es nicht immer, von 2 mg Fluor und darüber, mehr wiederzufinden als ein Hauchbild. Zum Aufschliessen des Fluorcalciums mit Alkalicarbonat ist die Gegenwart einer erheblichen Menge Kieselsäure nothwendig; 1.4 g Asche von fluorbeschädigten Thujanadeln gaben mir, beim Aufschliessen mit 0.3 g SiO_2 einen Aetzverlust von 2.2 mg, mit 3.5 g SiO_2 dagegen einen solchen von 3.7 mg; 1.4 g Asche anderer Nadeln ebenso die Aetzverluste 1.5 bezw. 2.2 mg. Rose setzt auf 1 Thl. Substanz die $2\frac{1}{2}$ fache Menge SiO_2 hinzu, ich fand für die kieselsäurehaltigen Pflanzenaschen die $1\frac{1}{2}$ fache Menge ausreichend.

Wie sehr die Anwesenheit kleiner Mengen Kieselsäure die Entwicklung von Flusssäure und eine quantitative Bestimmung des Fluors durch Aetzen beeinträchtigt, zeigen folgende Versuche: 2.7 mg CaF_2 (= 1.3 mg Fluor) mit 1 mg SiO_2 gemengt und mit Schwefelsäure wie oben erwärmt, gaben nur einen Aetzverlust von 0.6 mg. 1.8 g Asche der Rosenblätter No. 5 gaben, nach Entfernung der Carbonate u. s. w. durch Essigsäure, beim Erwärmen mit Schwefelsäure keine Aetzung; selbst nach Zusatz von 7.3 mg CaF_2 = 0.2 pCt. Fluor, wurde nur ein unwägbares Hauchbild erhalten. — Eine grössere Anzahl der zur Veraschung gelangenden mit Flusssäure ausgezogenen Filter gab bei der Prüfung auf Fluor keine wägbare Aetzabnahme, aber nach dem Anhauchen eine deutliche Aetzfigur.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Hochschule.

31. Robert Otto und Julius Tröger: Zur Frage nach der Constitution der »Jodide aromatischer Sulfonsäuren«.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der kürzlich in diesen Berichten erschienene Aufsatz von Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren¹⁾, worin entwickelt wird, dass u. A. das »essigsäure Chlor« von Schützenberger und das

¹⁾ Diese Berichte 25, 3617.