

angegeben haben, in welcher Weise die Weller'sche Methode von uns nachgeprüft wurde, unsere Angaben sich insbesondere auch auf die Art des Auswaschens beziehen, so kann ich nur annehmen, daß Weller diese von uns beschriebene Ausführung nicht für richtig hält; er hat mithin die Pflicht, uns eines besseren zu belehren.

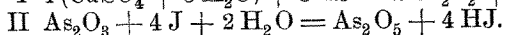
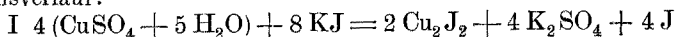
Sobald Weller die „richtige“ Ausführung seiner Methode bekannt gegeben hat, werde ich in eine erneute Prüfung der Frage eintreten. Vorerst muß ich vor der Benutzung der Weller'schen Methode warnen, da sie zu den schwersten Irrtümern führen kann.

Im übrigen vermissen ich in der letzten Weller'schen Erwiderung zahlenmäßige Belege für seine Behauptungen; man kann diesen daher unserem wohlbegründeten Beweismaterial gegenüber keine Bedeutung zuerkennen.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

F. M. Litterscheid und **J. Bornemann**: Über Anwendung der arsenigen Säure in der Maßanalyse. (Zeitschr. angew. Chem. 1909, **22**, 2423 bis 2427.) — Verf. haben ein Verfahren ausgearbeitet, Glykose auf maßanalytischem Wege quantitativ zu bestimmen. Das Prinzip ist folgendes: Das durch die zuckerhaltige Lösung aus alkalischer Kupferoxydsalzlösung ausgeschiedene Kupferoxydul, sowie das noch unverändert in Lösung befindliche überschüssige Kupferoxydsalz werden in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von arseniger Säure durch Jodkalium quantitativ in Kupferjodür übergeführt, während das bei der Einwirkung von Kupferoxydsalz auf Jodkalium in essigsaurer Lösung frei werdende Jod gleichzeitig die in der Lösung vorhandene arsenige Säure partiell oxydiert. Der Überschuß der letzteren wird jodometrisch ermittelt. Nachstehendes Formelbild illustriert den in Frage kommenden Reaktionsverlauf:



Die Arbeitsweise ist folgende: Zuerst werden 50 ccm Kupfersulfatlösung (49,948:1000), dann 20 ccm der üblichen Seignettesalzlösung in ein Maßkölbchen von 200 ccm pipettiert und zum Sieden erhitzt, darauf gibt man 25 ccm der zu untersuchenden (höchstens 1⁰/o-igen) Glykoselösung hinzu und erhält die Flüssigkeit vom beginnenden Sieden ab genau 2 Minuten im Sieden. Zu der heißen Flüssigkeit läßt man 50 ccm arsenige Säurelösung (9,9 g As₂O₃ im Liter) und dann 30 ccm Essigsäure von etwa 96⁰/o zufließen. Nunmehr wird mit fließendem Wasser sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Abkühlung werden nach und nach in etwa 6—8 Portionen 7 g jodsäurefreies Jodkalium unter Umschütteln und jedesmaligem Abwarten der eingetretenen Lösung und des Verschwindens der Jodfärbung zugesetzt. Nach Beendigung des Jodkaliumzusatzes füllt man zu 200 ccm auf und schüttelt während 10 Minuten noch einige Male um. Nun filtriert man durch ein 2—3-faches Filter in ein trockenes 100 ccm-Kölbchen bis zur Marke. 100 ccm des Filtrates werden in ein Becherglas oder einen Erlenneyer-Kolben von 1 Liter Fassungsvermögen gebracht und ohne Rücksicht auf eine gelegentlich eintretende geringe Ausscheidung von Weinstein nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein mit 25⁰/o-iger Natronlauge versetzt, bis die Essigsäure nur noch in geringer Menge vorwaltet. Nachdem nunmehr der Rest der freien Essigsäure mit Natriumbikarbonat abgestumpft ist, werden

noch etwa 5 g Natriumbicarbonat zugegeben. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit auf 400—500 ccm wird nach Zusatz frischer Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung titriert. Die Titration ist beendet, wenn die Jodstärkefärbung mindestens zwei Minuten bestehen bleibt. Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung (12,685 g Jod zu 1000 ccm) 0,5 ccm der arsenigen Säurelösung entspricht, wird durch jeden Kubikzentimeter Jodlösung bei der Titration des aliquoten Teiles des Reaktionsgemisches auch die entsprechende Menge an Kupfer, nämlich je 0,00636 g, angezeigt, die durch die Glykose in die Oxydulsalzform überführt ist. Durch je 0,00636 g in die Oxydulstufe übergeführtes Kupfer werden 0,00327 g Glykose angezeigt. Verff. erhielten bei der Bestimmung im Harn nach dieser Methode äußerst scharfe Ergebnisse. *P. W. Neumann.*

E. Rupp und F. Lehmann: Über die K. Lehmann'sche Titration von Zuckerarten. (Arch. Pharm. 1909, **247**, 516—526.) — Verff. unterzogen die K. Lehmann'sche Zuckertitration einer erneuten Untersuchung, bei der eine Anpassung des den Normen der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung entsprechenden Reduktionsgemisches an den einfachsten Titrationsmodus bezweckt wurde. Wie sich zeigte, ist es dabei nicht erforderlich, 50 bezw. 60 ccm Fehling'scher Lösung in Anwendung zu bringen — das ergäbe vielfach unbequem große Titrationswerte — es genügt vielmehr Fehling'sche Lösung und Zuckerverdünnung proportional mit den vereinbarten Mischungssätzen in Einklang zu bringen. Nach der für die jeweils vorliegende Zuckerart gültigen Kochdauer wird das Reduktionsgemisch in kaltem Wasser gekühlt und sodann in eine Lösung von 2—3 g Jodkalium + 25 ccm verdünnte Schwefelsäure + etwa 50 ccm Wasser gegossen. Der Reduktionskolben wird alsdann, ohne auf das bedeutungslose Kupferoxydul zu achten, mit etwas Wasser nachgespült und das durch überschüssiges Kupfersalz ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung gemessen. Als Indikator wird Stärkelösung zugefügt und in mäßigem Tempo auf „milchweiß“ titriert. Gemäß der Proportion $1 \text{ Cu} = 1 \text{ J}$, entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung 6,36 mg Kupfer; hieraus folgt die Berechnung: $6,36 [\frac{1}{10} \text{ N.-Thiosulfatwert des angewendeten Volumens Fehling'scher Lösung minus } \frac{1}{10} \text{ N.-Thiosulfatverbrauch für zurücktitriertes Kupfer}] = \text{durch Zucker reduzierte Kupfer-Milligramme}$. Die zugehörigen Milligramme Zucker sind aus den Tabellen von Allihn, Meißl, Soxhlet, Wein zu entnehmen. Zur Titerstellung der Fehling'schen Lösung werden je 10 ccm Fehling'scher Lösung I und II mit 25 ccm Wasser 3 Minuten lang gekocht, abgekühlt, mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Zusatz von 3 g Jodkalium mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat + Stärkelösung auf milchweiß titriert. Die Versuchsreihen, welche mit reinen Zuckerlösungen und einigen nahrungsmittelchemischen Objekten, wie Wein, Bier, Milch, Stärke, Dextrin, angestellt wurden, zeigen, daß die Übereinstimmung zwischen Gewichtsanalyse und Titration gerade bei den praktisch interessierenden Gegenständen eine vollständige ist.

J. Clement.

C. Carrez: Die Kupferreagenzien und die Bestimmung der Zuckerarten; das Reagens Kupferlactat. (Annal. chim. analyt. 1909, **14**, 332—338.) — Verf. schildert zunächst die Nachteile bei der Verwendung der Fehling'schen Lösung zur Bestimmung des Zuckers. An Stelle des hier benutzten Kupferartrats schlägt Verf. das Kupferlactat als das empfehlenswerteste Reagens vor, nachdem er verschiedene andere Kupferverbindungen in derselben Richtung geprüft hatte. Das Reagens wird nach den Angaben des Verf.'s, wie folgt, hergestellt: 180 g Milchsäure vom spezifischen Gewichte 1,21 werden in etwa 200 ccm Wasser in der Wärme gelöst, mit 200 ccm Seifensiederlauge vermischt und genau neutralisiert (durch Zusatz von Seifensiederlauge bezw. Milchsäure). Hierzu gibt man eine Lösung von 34,65 g Kupfersulfat in 250 ccm Wasser und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf. An Stelle der Milchsäurelösung kann man auch eine Lösung von 225 g Natriumlactat

in 300 ccm Wasser verwenden. Zum Gebrauch muß die obige Lösung mit einer Mischung von 300—400 ccm Lauge und Wasser zu 1 Liter versetzt werden. Bei der Bestimmung des Zuckers mit dieser Lösung kommt es wesentlich auch auf die Zeit an, während welcher die Erhitzung der Lösung erfolgen soll. Ein besonderer Faktor ist daher für jede Lösung festzustellen.

A. Behre.

P. Maillard: Neue Technik der Zuckerbestimmung mittels des Bonnans'schen Reagens. (Annal. chim. analyt. 1909, **14**, 342—348.) — Die Zuckerbestimmung geschieht nach der Methode von Causse-Bonnans vermittels einer alkalischen Kupferlösung, die Ferrocyankalium enthält. Die Bestimmung wird kurz in der Weise ausgeführt, daß man in einem Kolben 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm der Lösung eines weinsauren Salzes und 5 ccm Ferrocyankaliumlösung (50 g im Liter) mischt, zum Sieden erhitzt und aus einer Gay-Lussac-Bürette die Zuckerlösung zugibt, die etwa 5 g Zucker im Liter enthält. Man fügt je 4—5 Tropfen hinzu und erhitzt jedesmal 2—3 Minuten zum Sieden bis zum Eintritt einer spezifischen grau-grünen Färbung. Von einer Lösung, die genau 5 g Glykose im Liter enthält, wird man 8,2 ccm verbrauchen. Dieser Faktor 8,2 ist indessen nicht ganz genau, sondern ändert sich mit der Zeit und Stärke der Erhitzung, der zugesetzten Menge Ferrocyankalium und der geringeren oder stärkeren Alkalität der Kupferlösung. Den stärksten Einfluß übt die für die Bestimmung verwendete Zeit aus, den der Verf. dadurch ausschalten will, daß er einen Faktor einführt, der sich je nach der Zeitdauer ändert. Man hat darauf zu achten, daß die Reduktionslösung innerhalb einer bestimmten Zeit zum Sieden kommt. Konzentrierte Lösungen, bis zu 8 g Glykose im Liter, lassen sich besser titrieren als verdünntere, bis zu 1,5 g im Liter. Wenn die verbrauchte Menge Zuckerlösung 12 ccm übersteigt, so muß für jeden Kubikzentimeter mehr 0,1 ccm als Korrektur vor der weiteren Berechnung abgezogen werden. Bei sehr verdünnten Zuckerlösungen wird zweckmäßig vorher eine Mischung mit bestimmten Mengen einer Zuckerlösung vorgenommen, welche 8 g Zucker im Liter enthält. Die genaue Berechnung des Zuckergehalts einer Lösung nach der Methode von Bonnans erfolgt nach der vom Verf. aufgestellten Tabelle, welche die Dauer des Erhitzens, den Faktor für diese und die Zahl enthält, durch welche man dividieren muß, um den Gehalt an Glykose im Liter zu finden.

A. Behre.

J. Pieraerts: Polarimetrische Bestimmung von Saccharose und Maltose in Mischungen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1909, **26**, 650 bis 652.) — 2,5 g des Gemisches werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 25 ccm dieser Lösung werden mit Tonerdehydrat und 2 Tropfen Ammoniak geklärt, auf 50 ccm aufgefüllt und im 200 mm-Rohr polarisiert: Polarisation a. 50 ccm der Lösung werden mit 10 ccm einer frisch bereiteten 20%igen Citronensäurelösung versetzt, schnell zum Kochen gebracht und am Rückflußkühler 8 Minuten lang im Sieden erhalten, dann sofort abgekühlt, mit Tonerdehydrat geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt und polarisiert: Polarisation b. Aus der spezifischen Drehung $+66,5^{\circ}$ der Saccharose, $+130^{\circ}$ der Maltose und $-19,8^{\circ}$ des Invertzuckers berechnet sich die Menge der in 2,5 g des Zuckergemisches enthaltenen Saccharose x und Maltose y nach den Gleichungen

$$2 \frac{66,5}{100} x + 2 \frac{130}{100} y = a \quad \text{und} \quad -2 \frac{19,8}{95} x + 2 \frac{130}{100} y = b, \quad \text{die ergeben}$$

$$x = 0,57246(a-b) \quad \text{und} \quad y = 0,3846154 a - 0,292836(a-b).$$

Eine Reihe von Kontrollversuchen zeigt, daß in der angegebenen Weise die Saccharose vollständig invertiert, die Maltose jedoch nicht angegriffen wird.

G. Sonntag.

J. Pieraerts: Nachweis der Pentosen mit Orcin. Druckfehlerberichtigung. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1908/09, **26**, 584.) — Die in der Abhandlung des Verf.'s über den Nachweis der Pentosen (*Z.* 1909, **18**, 224) erwähnte Orcinlösung wird erhalten durch Auflösen von 3 g Orcin in 20 (nicht 200) ccm Alkohol.
G. Sonntag.

L. Vuafart: Über die Bestimmung der Mineralstoffe in Pflanzenteilen. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1908/09, **26**, 448—455.) — Bei der Anwendung verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Mineralstoffe in Knoblauch, Zuckerrüben und Getreidekörnern fand Verf., daß die Bestimmung des Phosphors am besten durch Zerstörung der Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure, Fällung mit Ammoniummolybdat, Wägung als Magnesiumpyrophosphat erfolgt, die Bestimmung des Kalis in der Schwefelsäureasche, des Chlors durch Erhitzen der Substanz mit gebranntem Kalk, Auflösen in Wasser und Titrieren der Lösung. Zur Bestimmung des Schwefels wird die Substanz bis zur Lösung mit Salpetersäure behandelt, die Lösung bis auf etwa 2 ccm eingedampft, mit Soda im Überschuß von 4—5 g versetzt, im Platintiegel zur Trockene gebracht, vorsichtig ohne Schmelzen erhitzt bis die Masse weiß ist, deren Lösung in Salzsäure mit Bariumchlorid gefällt wird. Mangan wird in der salpetersauren Lösung der Asche durch Bleisuperoxyd zu Permanganat oxydiert und mit Quecksilberoxydulnitratlösung titriert; etwa vorhandenes Chlor wird vorher durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure beseitigt. Für die Bestimmung der Nitrate nach Schloesing ist eine Reinigung der wässerigen Pflanzenszüge mit Alkohol vorteilhaft.
G. Sonntag.

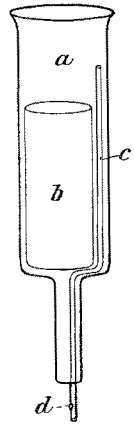
E. Pozzi-Escot: Darstellung von absolutem Alkohol. (Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1908/09, **26**, 580.) — Verf. macht darauf aufmerksam, daß sich durch Destillation von 90—95⁰/₁₀₀-igem Alkohol über Aluminiumspäne bei Gegenwart von Quecksilberchlorid reiner, von Aldehyden und Acetalen freier absoluter Alkohol gewinnen läßt. [Vergl. hierzu: W. Plücker, *Z.* 1909, **17**, 454. — Ref.]
G. Sonntag.

J. E. Purvis und R. M. Courtauld: Die Grenzen der Nitratbestimmung mit dem Kupfer-Zinkpaar. (Proc. Cambridge Philosoph. Soc. **14**, 441—446; Chem. Zentralbl. 1908, II, 97.) — In einer Eiweißlösung entsteht unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwesenheit eines Kupfer-Zinkpaares mehr Ammoniak als in der Lösung selbst, während nach Zusatz von Kaliumnitrat schwankende Ergebnisse erhalten werden, da teils mehr teils weniger Ammoniak gefunden wurde als der zugesetzten Nitratmenge entsprach; in den letzteren Fällen ließ sich in der Lösung Nitrit nachweisen. Die Ursache der Ammoniakabspaltung aus den Eiweißkörpern liegt vielleicht in einer Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes. Bei der Untersuchung von Abwässern auf Nitrate können bei Gegenwart größerer Mengen stickstoffhaltiger, organischer Stoffe durch diese Wirkung des Kupfer-Zinkpaares beträchtliche Fehler entstehen.
Max Müller.

H. Stoltzenberg: Schmelzpunktbestimmungsapparat. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1909, **42**, 4322—4324.) — Der Apparat besteht aus dem Beobachtungsrohr, das in eine seitliche Heizschlange mit eingeschmolzenem Gasleitungsrohr ausläuft. Die Heizschlange trägt eine Kugel mit Blasenstecher, ist oben durch ein Seitenrohr mit dem Beobachtungsrohr verbunden und wird von unten mit einem Bunsen-Brenner erhitzt. In das Gaszuleitungsrohr wird Kohlensäure in schnell aufeinander folgenden Blasen eingeleitet, die durch die Heizschlange aufsteigen, oben zerplatzen und so eine Zirkulation der Heizflüssigkeit, die durch das Verbindungsrohr in das Beobachtungsrohr zurückfließt, bewirken. Der Apparat gestattet, bei sehr genauer Beobachtung in kürzester Zeit hohe Temperaturen bis nahe zum Siedepunkt

zu erzielen (bei flüssigem Paraffin bis 350°). Er erkaltet nach Fortnahme der Flamme schnell, weil dann das Schlangenrohr als Luftkühler wirkt, sodaß man rasch hintereinander eine große Zahl von Bestimmungen ausführen kann. Auch zur Löslichkeitsbestimmung ist der Apparat zu benutzen: Man hängt die Substanz auf einem kleinen Siebe, Drahtnetz oder Glaswollepfropfen im Beobachtungsrohr auf. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts bei niederen Temperaturen dient ein Apparat, bei dem die Schlange nach unten gerichtet angebracht ist, sodaß sie in ein Gefäß mit Kältemischung getaucht werden kann; bei Benutzung eines Dewar-Gefäßes mit Kohlensäure-Äthergemisch und Alkohol als Kühlflüssigkeit kann man bis —60° beobachten. Die Apparate werden von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig vertrieben. *G. Sonntag.*

A. Prager: Extraktionsapparat. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1909, 15, 396.) — Verf. beschreibt den nebenstehenden Extraktionsapparat, welcher als Ersatz für den Soxhlet'schen gedacht ist. Derselbe besteht aus dem zylindrischen Rohre a mit Ansatz, sowie einem dünnen, entsprechend dem zylindrischen Rohre gebogenen Einsatzrohr c, welches — außer den beiden Öffnungen am oberen und unteren Ende desselben — an seinem unteren Ende seitlich eine kleine Öffnung d hat, durch welche eine kontinuierliche Zirkulation der Extraktionsflüssigkeit bezw. deren Dampfes ermöglicht wird. In das zylindrische Rohr wird die Extraktionshülse b mit der zu extrahierenden Masse gebracht; bei der Extraktion größerer Substanzen, bei denen eine Hülse überflüssig ist, wie z. B. Rübenbrei, kann die untere Öffnung des zylindrischen Rohres durch einen Wattedausch oder durch Filz verschlossen werden. Der Apparat soll sich durch Einfachheit und Billigkeit auszeichnen, wobei der Verbrauch an Extraktionsflüssigkeit minimal sein soll (10—15 ccm). Zudem soll die Dauer der Extraktion gegenüber anderen Apparaten wesentlich kürzer sein und oft wenige Minuten vom Beginn des Siedens der Flüssigkeit bis zur völligen Erschöpfung der Substanz genügen. Dieser Apparat, welcher unter No. 386687 in die Gebrauchsmuster-Rolle des Kaiserlichen Patentamtes eingetragen ist, kann durch die Firma Louis Müller Nachf. in Leipzig bezogen werden. Es werden zwei Größen geliefert, Größe I mit etwa 10 cm und Größe II mit etwa 15 cm langem zylindrischen Rohr. *P. W. Neumann.*



L. E. Cavazza: Neue praktische Methode zur Bestimmung der Tannine. (Sonderabdr. vom Verf.; Chem. Zentralbl. 1908, II, 2045.)

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

G. Tallarico: Die hydrolytisch und katalytisch wirkenden Fermente im Reifungsprozeß des Obstes. — (Arch. Farm. sperim. 1908, 7, 27—48; Chem. Zentrbl. 1908, I, 1563.) — Verf. stellte sich Extrakte aus Bananenfrüchten (*Musa sapientum* Lumeo) in verschiedenen Stadien der Reife her und beobachtete ihre Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd, Stärkelösung, sterile Gelatine, Saccharoselösung und fette Öle. Aus der Wirkung auf diese Stoffe schloß er auf die Gegenwart von Katalase, Invertase, Amylase, Tyrosinase und proteolytischen Fermenten in den Bananenextrakten. Der Gehalt an Enzymen war nur gering in den grünen Früchten, er wuchs mit der Reife und verschwand bei vollendeter Reife der Früchte. *M. Pleißner.*

H. C. Prinsen-Geerligs: Bildung von Saccharose aus Stärkemehl. (Arch. Java-Suikerindustrie 1908, No. 5, 267—277; Chem. Zentralbl. 1908, II, 257.) — Mangopflaume und Pisang enthalten, baumreif gepflückt, beträchtliche Mengen