wird, das bezeichnete Salz in größerem Umfang als Salpetersatz zur Fleischpökellung einzuführen, so sei darauf hingewiesen, daß durch eine Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 18. Februar 1902 (Reichs-Gesetzbl. S. 48) aus gesundheitlichen Rücksichten verboten worden ist, chlorsaure Salze bei der gewerbsmäßigen Zubereitung von Fleisch zu verwenden oder Fleisch, dem solches Salz zugesetzt worden ist, feilzuhalten, zu verkaufen oder sonst in den Verkehr zu bringen. Zuwiderhandlungen gegen die genannte Bestimmung werden nach dem Fleischbeschau-Gesetze mit Gefängnis bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe bis zu eintausendfünfhundert Mark oder mit einer dieser Strafen geahndet.

Da chlorsaure Salze in den bei der Pökellung in Betracht kommenden Mengen Giftwirkungen hervorrufen können, so sei vor ihrer Anwendung beim Pökeln von Fleisch oder vor der Benutzung von Pöklersatzmitteln, die solche Salze enthalten auch im privaten Haushalt, wie z. B. bei Hausschlachtungen, dringend gewarnt.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

A. Eckert: Zur Kenntnis der Bohn-Schmidt'schen Reaktion in der Benzolreihe und über die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Nitroverbindungen. (Monatsh. f. Chemie 1913, **34**, 1957—1964.) — Läßt man eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure auf Nitrobenzol unter guter Kühlung wirken, so erhält man, nachdem die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Baryt ausgefällt ist, durch Ausschütteln mit Äther p-Amidophenol in sehr geringer Ausbeute. Wird die mit Äther ausgeschüttelte Lösung durch Bariumchlorid vollständig von Schwefelsäure befreit und zur Trockne gedampft, der schwarze Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht und dann aus Wasser fraktioniert kristallisiert, so erhält man zwei Fraktionen. Die leichter lösliche enthält Bariumsalze von Sulfosäuren; nach Zersetzung mit Salzsäure wurde p-Amidophenol-2-sulfosäure erhalten, aus der Mutterlauge wurde mit Kaliumsulfat das Kaliumsalz der m-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen. Als der schwarze Rückstand der Bariumsalze viele Male aus 10%iger Salzsäure umkristallisiert wurde, wurden zwei Körper erhalten, der eine, schwerlösliche erwies sich als ein Chlorhydrat; nach der Analyse des Bariumsalzes und den Eigenschaften des Körpers ist es offenbar das Thionol. Der leichter lösliche Anteil konnte noch nicht sicher festgestellt werden. — Da durch die Einwirkung des Schwefelsesquioxids auf die Nitrokörper die Nitrogruppe so leicht reduziert wird, so wurde versucht, dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl heranzuziehen. 0,2 bis 0,5 g der Nitroverbindung wurden mit 0,4 g Schwefel gemischt, dann 15 bis 20 ccm Schwefelsäure zugesetzt, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und in der gewöhnlichen Weise weiter verarbeitet. Die mit einer Anzahl von Nitrokörpern (Nitrobenzolen, Nitrophenolen, Nitronaphthalinen, Nitroanthrachinonen) angestellten Versuche lieferten gute Ergebnisse. Aliphatische Nitroverbindungen und anorganische Nitrats ergaben viel zu niedrige Zahlen, sodaß auf diese Weise nur aromatische Nitroverbindungen analysiert werden können. *G. Sonntag.*

Maurice Canet: Zur Bestimmung der Salpetersäure nach Schloesing. (Bull. Soc. chim. Belgique 1913, **27**, 10—12.) — Das bei der Bestimmung der Salpetersäure nach Schloesing in Nitraten, Düngemitteln und Nitrocellulosen entstehende Stickoxyd, dessen Volumen bekanntlich gemessen wird, enthält neben diesem häufig einen unabsorbierbaren Rest anderer Gase, die nach Versuchen des Verf.'s häufig mehrere Prozente ausmachen können. Bei der Untersuchung von Nitrocellulose wird häufig etwas Kohlenoxyd, kenntlich an der blauen Flamme, mit der es verbrennt,

gebildet, wenn man die Nitrocellulose zuerst in Schwefelsäure löst, bevor man sie mit dem Eisensalz in Berührung bringt. Zur Vermeidung dieses Fehlers kann man die Substanz im Kolben ohne Zusatz von Schwefelsäure mit destilliertem Wasser zur Beseitigung der Luft kochen lassen und dann die Eisenlösung zugeben. Neben Kohlenoxyd ist aber als häufige Verunreinigung Stickstoff, mitunter in Mengen von mehreren Kubikzentimetern dem Stickoxyd beigelegt. Diese Verunreinigung wird durch die Diffusion des atmosphärischen Stickstoffes durch den Kautschukstopfen hervorgerufen und kann nur unter Vermeidung von Verbindungsstücken aus Kautschuk bei Verwendung eines am Gebläse zugeschmolzenen Entwicklungskolbens, entsprechend der Originalvorschrift Schloesing's, ganz beseitigt werden. Versuche unter Ausschaltung der genannten Fehlerquellen ergaben eine große Reinheit des entwickelten Stickoxydgases.

J. Großfeld.

Otto Frey: Über die Wertbestimmung des Pepsins. (Zeitschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 1913, 51; Chem. Zentrbl. 1914, I, 430.) — Auf Grund umfangreicher Versuche stellt Verf. folgende Forderungen auf: 0,1 g Pepsin sollen bei Gegenwart von 10 ccm N.-Salzsäure aus 100 g einer auf 1 % Trockenrückstand umgerechneten Eiweißlösung aus Trockeneiweiß bei 55° binnen 2 Stdn. 0,30 g Trockeneiweiß lösen. Zur Ausführung der Bestimmung gibt man in 5 Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm Fassungsvermögen je 100 ccm einer klar filtrierten 1 %-igen Eiweißlösung, und gibt zu jeder Probe 10 ccm N.-Salzsäure. Zwei Proben dienen zum blinden Versuche, indem man nach Mischen mit 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung $\frac{1}{4}$ St. im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten das Koagulum auf getrocknetem, gewogenem Filter sammelt, mit Wasser chlorfrei wäscht, zwischen Filtrierpapier abpreßt und zur Gewichtskonstanz trocknet. Das Mittel beider Bestimmungen ist das Gesamteiweiß. Die drei anderen Proben dienen zum eigentlichen Versuche. Man versetzt die auf 55° erwärmten Proben mit verschiedenen Mengen einer 0,3 %-igen Lösung aus über Schwefelsäure getrocknetem, gepulvertem Pepsin. Die Höchstmenge soll 0,1 g Pepsin nicht überschreiten. Man schüttelt einmal um, hält genau 2 Stunden bei 55°, mischt mit 10 ccm Kochsalzlösung und erhitzt sofort $\frac{1}{2}$ Stunde im lebhaft siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht chlorfrei, preßt ab und trocknet. Die Gewichtsdivergenz gegen den blinden Versuch ergibt das gelöste Eiweiß. Die erhaltenen Resultate sind auf 1 %-ige Eiweißlösung umzurechnen. Verf. bringt eine Kurventabelle, mit Hilfe deren man feststellen kann, wie weit ein höher wirksames Produkt mit Milchzucker zu verdünnen ist, um genau der oben normierten Forderung zu entsprechen.

P. Neumann.

Ottorino Carletti: Abänderung der volumetrischen Zuckerbestimmungsmethode nach Fehling-Soxhlet. (Boll. Chim. Farm. 1913, 52, 747 bis 748.) — Bei der Bestimmung von Zucker durch Titration mit Fehling'scher Lösung gelingt es oftmals sehr schwer, den wahren Endpunkt der Titration festzustellen, da auch das beste Filter oftmals noch Spuren von Kupferoxydul durchläßt, welches mit Kaliumferrocyanid reagiert und somit noch unzersetzte Fehling'sche Lösung vortäuschen kann. Auf Grund umfassender Versuche gibt Verf. eine neue Methode zur Bestimmung des wirklichen Titrationsendpunktes, beruhend auf der Beobachtung, daß Cuprodicyanid ohne Einfluß auf Phenolphthalein ist, während jede Spur von Cuprisalz dasselbe intensiv rötet. Als Reagenzien braucht man eine 10 %-ige Kaliumcyanidlösung und eine, wie folgt, hergestellte Phenolphthaleinlösung: 1 g Phenolphthalein kocht man mit 8 g Kaliumhydroxyd und 5 g Zinkstaub mit 100 ccm Wasser bis zur Entfärbung, filtriert und füllt auf 100 ccm auf. Die Bestimmung des Zuckers gestaltet sich nun folgendermaßen: Man titriert in gewohnter Weise die kochende Fehling'sche Lösung mit der Zuckerlösung bis zur anscheinenden Entfärbung. Als dann mischt man in einer Porzellschale einen Tropfen des Reaktionsgemisches mit

1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 3 Tropfen Kaliumcyanidlösung. Enthält die Flüssigkeit noch unzersetzte Fehling'sche Lösung, so entsteht eine prächtige Rotfärbung. Die Reaktion ist so scharf, daß sie mit einem Tropfen einer Verdünnung von 0,5 ccm Fehling'scher Lösung mit 500 ccm Wasser noch auftritt. *C. Grimme.*

L. G. Langguth Steuerwald: Über die Konstante der Inversionsmethode Clerget-Herzfeld. (Mededeel. van het Proefstation voor de Java-Suikerind., aus dem Archief voor de Suikerind. in Ned.-Indie 1913, 295—304; Chem. Zentrbl. 1914, I, 497.) — Die Konstante der Clerget-Herzfeld'schen Inversionsmethode besteht aus der Summe der Rechtsdrehung bei 20° des Normalgewichtes Saccharose in 100 ccm und der Linksdrehung der invertierten Lösung (nach Herzfeld) von der gleichen Konzentration bei 0°. Eine Lösung von 26 g Saccharose ergibt so $100 + 42,66$. Der Verf. erhielt dagegen eine Linksdrehung von $-43,05$. Die Konstante beträgt demnach 143,05. *P. Neumann.*

V. Rodt: Bestimmung sehr kleiner Wassermengen in Alkohol mittels der kritischen Lösungstemperatur. (Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin 1915, 33, 426—433.) — Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die wenig bekannten Arbeiten von L. Crismer über das gleiche Thema nachzuprüfen und zu erläutern. Die Bestimmungsmethode beruht auf der Tatsache, daß zwei bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig mischbare Flüssigkeiten unter Umständen bei einer höheren Temperatur sich völlig mischen; diesen Punkt, bei dem diese gegenseitige völlige Mischbarkeit eintritt, nennt man die kritische Lösungstemperatur. Das in Betracht kommende Flüssigkeitspaar ist hier Alkohol-Petroleum. Die kritische Lösungstemperatur ist für dieses Flüssigkeitspaar konstant, sofern stets ein gleich zusammengesetztes Petroleum verwendet wird, sie wird jedoch sehr stark verändert, sobald der Alkohol wasserhaltig ist; auf diesem Umstand beruht die zu beschreibende Bestimmungsmethode. Ein Erlenmeyer-Kolben von 50 ccm Inhalt wird bei 150° C getrocknet, man läßt im Exsiccator auf 100° erkalten und verschließt mit einem bei 150° C getrockneten Kautschukstopfen, läßt völlig erkalten und wägt, nachdem man den Stopfen gelüftet hat. Nunmehr läßt man etwa 15—25 ccm des zu prüfenden Alkohols einfließen, verschließt und wägt wieder. Man ersetzt darauf den Stopfen durch einen mit zwei Bohrungen versehenen gleich großen Kautschukstopfen, durch dessen eine Bohrung ein genau geeichtes, in $\frac{2}{10}$ Grade geteiltes Thermometer und durch dessen andere Bohrung ein Glasstäbchen gesteckt ist. Durch die von dem Glasstäbchen befreite Öffnung führt man die Spitze einer Bürette ein und läßt aus derselben die nötige Menge Petroleum zufließen. (Das Verhältnis Alkohol zu Petroleum soll etwa 52:48 betragen, man kann daher aus dem spezifischen Gewicht des Petroleums die Anzahl der benötigten ccm berechnen). Die Öffnung wird darauf wieder mit dem Glasstäbchen verschlossen. Die Alkohol-Petroleummischung wird in den meisten Fällen trübe sein, man erwärmt daher über einer Flamme, bis die Flüssigkeit klar ist und beobachtet dann unter fortgesetztem Umschwenken Thermometer und Flüssigkeit, bis eine ganz plötzlich sehr scharf auftretende Trübung der Flüssigkeit eintritt. In diesem Augenblick wird die Temperatur abgelesen, sie entspricht der betreffenden kritischen Lösungstemperatur des Flüssigkeitspaares. Um nun aus den Versuchen die Menge des Wassers im Alkohol berechnen zu können, ist eine langwierige Eichung, die für jede Petroleumlösung durchgeführt werden muß, notwendig; sie beruht darauf, daß man bekannte Mengen absoluten Alkohols mit steigenden Mengen Wasser versetzt und gegenüber dem zu benutzenden Petroleum in der oben beschriebenen Weise die jeweilige kritische Lösungstemperatur bestimmt. Die gefundenen Werte trägt man in eine Kurve ein. Durch Einordnung der kritischen Lösungstemperatur der unbekannten Alkoholmischung in diese Kurve läßt sich dann der Wassergehalt ablesen; Voraussetzung ist, daß für den Versuch wie für die Eichung

dasselbe Petroleum verwendet worden ist. Eine Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur um $0,2^{\circ}$ entspricht etwa einem Wassergehalt im Alkohol von $0,01\%$. Verf. glaubt, daß das Verfahren für die Spiritusindustrie Bedeutung erlangen wird.

R. Strohecker.

O. Tunmann: Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. (Apoth.-Ztg. 1912, **27**, 494—497, 507—508 u. 515—516.) — Verf. gibt einen interessanten Überblick über die in der Literatur vorhandenen Mikrosublimationsmethoden zur Charakterisierung von Drogen und galenischen Präparaten und teilt u. a. nachstehende von ihm ausgedachte Methode mit. Auf eine genügend große Asbestplatte (12×12 cm) von 2 mm Dicke kommt ein kleines Stückchen eines Objektträgers zu liegen (etwa der vierte Teil eines solchen). Auf das Glasplättchen kommt die zu untersuchende Substanz. Ungefähr 2—3 cm davon entfernt liegt auf der Asbestplatte ein kleines Holzstäbchen von 3—4 mm Höhe und 6—8 cm Länge. Nun wird ein Objektträger derart über die Substanz aufgelegt, daß er mit dem einen Ende auf der Asbestplatte selbst, mit dem andern auf dem Holzstäbchen ruht. Es ist vorteilhaft, daß der aufgelegte Objektträger das untere Glasstückchen nicht berührt. Die Höhe des Sublimationsraumes ist bei dieser Anordnung 1—1,5 mm. Die Asbestplatte ruht auf einem Eisenring. Als Flamme wird eine Spiritusflamme benutzt, die je nach Bedarf 2—5 cm hoch gehalten wird. Die Objektträger werden nach Beginn der Erhitzung alle Minuten gewechselt. Die abgehobenen Objektträger kommen mit den Sublimaten nach unten auf ein Gestell und werden möglichst bald mikroskopisch durchgemustert.

P. Neumann.

Eckerlin: Über die Verwendung des Rotkohlfarbstoffes als Indicator in der Chemie. Vorläufige Mitteilung. (Mitteil. Kgl. Landesanstalt f. Wasserhygiene 1915, **20**, 58—69.) — Verf. hat den Farbstoff des Rotkohls auf seine Anwendbarkeit in der Maßanalyse geprüft. Er findet, daß er bei den geprüften Substanzen in der Alkalimetrie und Acidimetrie gut zu gebrauchen ist, da er für ein geübtes Auge ebenso empfindlich ist wie Phenolphthalein oder Rosolsäure; er ist gegen Alkalien empfindlicher als gegen Säuren. Bei der Titration von Säuren mit Alkalien hat er sogar vor anderen Indicatoren den Vorzug, daß er nach Eintreten des Neutralpunktes (hellblau) durch Hinzufügen von 2 bis 3 Tropfen der Titrationsflüssigkeit sofort in blaugrün umschlägt; dadurch werden Fehler bei der Titration vermieden. Ein Zusatz von Safran zur Deckung der blauen Farbe hat sich bei den Untersuchungen nicht als notwendig erwiesen, da der Neutralpunkt „hellblau“ deutlich genug erscheint. Für die Titration oder den Nachweis von Kohlensäure im Wasser ist der Indicator nicht gut geeignet, da ein deutlich erkennbarer Farbumschlag nicht erhalten wird. Bei Wasseruntersuchungen wird man ihn natürlich zweckmäßig in Kombination mit anderen Indicatoren (Rosolsäure usw.) gebrauchen. Die Ausführungen der vorstehenden Arbeit sollen vor allem für die Praxis gelten und Veranlassung zu Nachprüfungen der Brauchbarkeit des Indicators zur Ermittlung der Reaktion des Wassers geben. Im übrigen werden noch weitere Versuche, namentlich auch in der Richtung der Gewinnung und Konservierung des wirksamen Farbstoffes (welcher anscheinend nicht einheitlich ist) vom Verf. angestellt werden.

J. Tillmans.

A. Besson: Der Perforationsapparat nach Kreis. (Mitt. Lebensm.-Unters. u. Hyg., veröffentl. v. Schweizer. Gesundheitsamt 1914, **5**, 301—303.) — Verf. hat die Wirkungsweise des Perforationsapparates von Kreis mit demjenigen von Tolmacz verglichen. Er kommt zu dem Schluß, daß die Leistungsfähigkeit des Kreis'schen Apparates fast auf das Doppelte der Leistungsfähigkeit des Tolmacz'schen gesteigert werden kann. Voraussetzung ist beim Kreis'schen Apparate

ein intensives Rühren. Auch in der Bauart ist der Kreis'sche Apparat geeigneter und einfacher, da er keine Schliffstellen besitzt.

R. Strohecker.

H. Vigreux: Absorptionswaschapparat für die Kohlenstoffbestimmung in der organischen Analyse. (Bull. Soc. Chim. France 1913, [4] 13, 955—958; Chem. Zentrbl. 1913, II, 1837.)

J. Nivière: Über eine neue Form der Wasserabsorptionsröhre für die Elementaranalyse. (Bull. Soc. Chim. France 1913, [4] 13, 958—959; Chem. Zentrbl. 1913, II, 1838.)

W. E. St. Turner und Cr. C. Bissett: Die Löslichkeiten von Alkalihaloiden in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isoamylalkohol. (Journ. Chem. Soc. London 1913, 103, 1904—1910; Chem. Zentrbl. 1914, I, 333.)

R. Gauvin und V. Skarzynski: Rasche Bestimmung der verschiedenen Formen des Schwefels in biologischen Flüssigkeiten und besonders im Harn. (Bull. Soc. Chim. France 1913, [4] 13, 1121—1127; Chem. Zentrbl. 1914, I, 494.)

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

E. C. Schneider: Versuche einer Ernährung mit unlöslichen Kohlenhydraten (Mark von Äpfeln). (Americ. Journ. Physiol. 1912, 30, 258—270.) — Verf. benutzte zu den Untersuchungen das Mark von Ben-Dewis-Äpfeln, deren Analyse folgendes ergab: Glykose 28,0%, Pentosan 28,02%, Galactan 11,57%. Daraus wurde durch hydrolytische Spaltung ein Pektin hergestellt, das 57,45% Glykose, 35,87% Pentosan und 45,83% Galactan enthielt. Ferner wurden Colorado-Greening-Äpfel benutzt, bei denen durch hydrolytische Spaltung 38,89% Pentosan und 49,60% Galactan erhalten wurden. Darmbakterien zerstören die Hemicellulosen des Markes und das Pektin; sie bilden keinen reduzierenden Zucker als Endprodukt. Das Pentosan und das Galactan des Pektins wird in gleichem Maße zerstört. Durch tierische Enzyme, Malzdiastase oder Takadiastase wird das Mark und sein Pektin nicht hydrolytisch gespalten. Schwache Salzsäurelösungen spalten vom Mark Pektin und reduzierenden Zucker ab. Von der Hemicellulose des Markes wurden 79,1 bis 84,5% verwertet oder bei der Verdauung zerstört, wobei wahrscheinlich Bakterien beteiligt sind. Vom Pentosan wurden 88,69, vom Galactan 76,78% aufgenommen.

Max Müller.

E. Marriage: Der Nachweis von Verfälschungen auf kolloid-chemischem Wege. (Zeitschr. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1912, 11, 1—5.) — Verfälschungen von Obstgelees und Marmeladen aus wertvolleren Obstsorten mit Apfel- und Stachelbeergelee und Agar lassen sich erkennen, wenn man die zu untersuchenden Proben schmilzt, mit einem Zusatz von 5% Kaliumjodid versieht, in Reagensgläser gießt und nach dem Erkalten eine kaltgesättigte Lösung von Bleinitrat aufgießt. Das entstehende Jodblei zeigt dann ein kennzeichnendes Aussehen (Schichtungen bei Agar-gehalt, die in Apfelgelee fehlen, besondere Gestaltung der Jodbleikörnchen in Mischungen von beiden usw.), das in mehreren Abbildungen nach photographischen Aufnahmen wiedergegeben ist. Vorteilhafter läßt sich das Verfahren in der Weise ausführen, daß man die Reaktion sich in einem auf einem Objektträger aufgekitteten Glasring vollziehen läßt und mit schwacher (5-facher) Vergrößerung beobachtet; auch hier sind Photographien derartiger Bilder wiedergegeben. Verf. meint, die Wirkung von Geleemischungen auf die Form der Jodbleiaggregate bedürfe noch eingehenden Studiums, besonders seien zahlreiche photomikrographische Aufnahmen der Niederschläge wünschenswert.

G. Sonntag.

F. L. Shannon: Der Nachweis der Ameisensäure in Frucht-erzeugnissen. (Journ. Industr. and Engin. Chem. 1912, 4, 526—528.) — Verf.