Keine der untersuchten aliphatischen und Terpenverbindungen gaben Färbungen, nur Verbindungen von den Typen $>OH$, $>NH_2$ und $>CONH_2$, so dass das Hypobromit also ein unschätzbares Reagens darstellt, um Phenole und aromatische Amidverbindungen nachzuweisen und zu unterscheiden.

Die volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung gründet Maurice François¹⁾ auf die Einwirkung des Broms auf Anilin unter Bildung von Tribromanilin, indem er hierbei als Indikator Indigosulfosäure benutzt, welche entfärbt wird, sobald das Anilin durch das Bromwasser völlig in die Tribromverbindung umgewandelt ist. Weder überschüssige Salzsäure noch Salmiak wirkt störend auf das Resultat, so dass, wenn eine Mischung von Anilin und Ammoniak vorliegt, die Flüssigkeit nur durch Salzsäure abgestumpft zu werden braucht. Das Bromwasser muss etwa 5 g Brom im Liter enthalten und die zu untersuchende Anilinlösung ungefähr 0,01 g Anilin. Das Bromwasser kann auf arsenige Säure mit Hilfe von Indigo als Indikator oder auf eine Lösung von reinem, umkristallisiertem Anilinchlorhydrat gestellt werden.

Bei Gegenwart von Mineralsubstanzen, welche die direkte Bestimmung mit Brom nicht zulassen, wird das Anilin durch Pottasche in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf überdestilliert. Zur Bestimmung wird dann das Destillat verwendet.

Zur Untersuchung der Bodenwische teilt A. A. Besson²⁾ mit, dass bei dem von ihm und Jungkuntz³⁾ ausgearbeiteten Verfahren zur Trennung der festen und flüssigen Bestandteile mittels Wasserdampfdestillation die Beobachtung gemacht wurde, dass die aus dem Terpentinöl hinterbleibenden nicht flüchtigen Stoffe die Säure- und Ätherzahl, und folglich auch die Verseifungs- und Verhältniszahl nicht unwesentlich beeinflussen, und dass die für die isolierten Surrogate erhaltenen Refraktionszahlen bei Doppelbestimmungen infolge Unreinheit ziemlich beträchtlich differieren können.

In dieser Richtung soll die Methode noch genauer geprüft werden.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Maßanalytische Bestimmung der Phosphate in der Asche von Lebensmitteln. W. M. Doherty⁴⁾ bestimmt den Phosphatgehalt der Milchasche, indem er dieselbe in möglichst wenig verdünnter Salzsäure löst, überschüssiges Kalziumchlorid zusetzt, zur Austreibung des

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 9, 521 (1899); durch Chem. Zentrbl. 70, II, 154 (1899). — ²⁾ Chem. Ztg. 39, 455 (1915). — ³⁾ Ebenda 38, 1141, 1173 und 1182 (1914). — ⁴⁾ Analyst 33, 273 (1908).

Kohlendioxyds aufkocht und mit karbonatfreier Natronlauge gegen Methylorange neutralisiert. Darauf wird Phenolphthalein zugesetzt und mit $\frac{n}{10}$ NaOH autitriert; jeder hierbei verbrauchte Kubikzentimeter entspricht 4,752 mg PO_4 .

Das Verfahren beruht darauf, dass der Methylorange-Umschlag eintritt, wenn Dihydrophosphation $\text{H}_2\text{PO}_4'$ gebildet ist. Die weitere Titrierung gegen Phenolphthalein bei Gegenwart von Kalziumion erfolgt dann gemäß dem Schema

B. Pfyl¹⁾ fand bei einer systematischen Bearbeitung der Methode, dass zur Erzielung genauer Ergebnisse die Beachtung einiger Einzelheiten erforderlich ist. Für die Titrierung reiner Phosphatlösungen hat sich für die meisten praktischen Zwecke folgendes Verfahren bewährt.

Die Raummenge der Phosphatlösung soll etwa 20—30 ccm betragen; sie soll nicht mehr als etwa 70 mg PO_4 enthalten. Man versetzt die Lösung in einem verschliessbaren Kölbchen von Jenaer Glas mit 1 Tropfen 0,1 %iger Methylorangelösung und mit $\frac{n}{10}$ HCl bis zum Farbenumschlag in rosa. Hierauf wird tropfenweise $\frac{n}{10}$ Lauge bis zum Umschlag in gelb zugegeben, wobei eine gleiche Raummenge Wasser, mit 1 Tropfen Methylorange und 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ Lauge versetzt, als Vergleichslösung dient. Eine scharfe Einstellung lässt sich auch auf einer Unterlage von gelbem Glanzpapier erzielen. Die auf gelb eingestellte Lösung wird nun mit 30 ccm 40 %iger neutraler Kalziumchloridlösung vermischt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und auf etwa 14° abgekühlt. Nun gibt man 2 Tropfen 1 %iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit möglichst karbonatfreier $\frac{n}{10}$ NaOH²⁾ unter lebhaftem Umschwenken, bis die ganze Flüssigkeit deutlich rot gefärbt ist. Hierauf verschliesst man das Kölbchen mit einem Gummistopfen, lässt es 2 Stunden in Wasser von etwa 14° stehen, wobei in der Regel wieder Entfärbung eintritt, und titriert mit $\frac{n}{10}$ NaOH bis zur Rötung nach. Von der hierbei verbrauchten Laugenmenge wird als Korrektur für den unvermeidlichen Karbonatgehalt der Lauge 1 % abgezogen; der Rest ergibt, multipliziert mit 4,752, die mg PO_4 .

Für die Titrierung von mehr als etwa 70 mg PO_4 und für möglichst genaue Untersuchungen muss man die nicht mehr als etwa 20—25 ccm betragende und höchstens 119 mg PO_4 enthaltende Lösung vor der Titrierung gegen Phenolphthalein bis auf etwa 4° abkühlen, nach der Titrierung in Eiswasser stellen, in Eiswasser (im Eisschrank) über Nacht stehen lassen, und erst dann die Nachtitration ausführen. Ausserdem ist für genaue Analysen die Korrektur für den Laugenverbrauch durch einen blinden Versuch zu ermitteln.

1) Arb. Kais. Gesundh.-Amt 47, 1 (1914). — 2) Zur Kontrolle der Karbonatfreiheit dient folgende Prüfung: Für 20 ccm $\frac{n}{10}$ HCl sollen vom Farbwechsel des Methylorange in gelb bis zur Rötung von Phenolphthalein höchstens 0,15 ccm der $\frac{n}{10}$ NaOH verbraucht werden.

Die Genauigkeit der Ergebnisse ist wesentlich davon abhängig, dass die Reaktion praktisch vollständig nach der oben angegebenen Gleichung verläuft, dass also Nebenreaktionen ausgeschlossen werden, die zur Bildung von sekundärem Phosphat CaHPO_4 führen. Diese Nebenreaktionen werden durch Zusammenwirken der vorgeschriebenen ausserordentlich hohen Kalziumchloridkonzentration und einer tiefen Temperatur vermieden.

Dieses, für reine Phosphatlösungen ausgearbeitete Verfahren ist für die Analyse von Aschen nicht ohne weiteres zu gebrauchen, da die Gegenwart von Boraten, Silikaten, Meta- und Pyrophosphaten, Eisen-, Aluminium-, Mangan-, Kalzium- und Magnesiumsalzen Berücksichtigung fordert. Solche Aschen, die von den erstgenannten Stoffen nur Spuren, und neben Kalzium und Magnesium noch Karbonatrest enthalten, können noch nach der für reine Phosphatlösung gegebenen Vorschrift titriert werden. In den anderen Fällen kann immer das folgende Verfahren angewendet werden, das darauf beruht, dass bei Gegenwart von Natriumzitrat die auf den Farbenwechsel gegen Methylorange eingestellte Lösung bis zum Phenolphthaleinumschlag folgende Reaktion durchmachen muss:

Diese Reaktion wird durch die Gegenwart von Boraten oder von geringen Mengen Silikaten nicht beeinträchtigt; man kann in der gegen Phenolphthalein neutralisierten Lösung nach Zusatz von Mannit sogar noch das Boration azidimetrisch ermitteln.

Für die Phosphatrestbestimmung ergibt sich folgender Gang. Man verascht nach vorherigem Zusatz von Alkali, um den Boratrest zu binden und die Bildung von Pyro- und Metaphosphaten zu verhindern. Die schwach geglühte Asche wird mit Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure angerieben, mit 1 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und so lange stehen gelassen, bis das Eisenoxyd gelöst ist. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenen Gips oder Siliziumdioxyd werden sodann bei 15° 1—2 Tropfen Methylorangelösung und so viel $\frac{1}{4}$ Alkali zugegeben, bis der Farbenumschlag des Methylorange nahezu erreicht ist. Zur besseren Abscheidung der Ferri- und Aluminiumphosphate wird hierauf 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und erforderlichenfalls in der Kälte nochmals mit einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ Alkali bis fast zur Gelbfärbung versetzt. Die abgeschiedenen Phosphate, denen auch Siliziumdioxyd und Gips beigemischt sein können, werden abfiltriert, zweimal mit wenig Wasser nachgewaschen und dann samt dem Filter mit 30 *ccm* 40%iger, genau neutraler Natriumzitratlösung in einem Jenaer Kölbchen auf dem Wasserbade höchstens 20 Minuten erwärmt.

Das Filtrat von den Eisen- und Aluminiumphosphaten wird genau auf Methylorangegelb eingestellt, dann mit der Zitratlösung der Eisen- und Aluminiumphosphate vereinigt, abgekühlt, mit 1 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -Lauge bis zum Farbenumschlage

in Rot titriert. Die Lösung wird hierauf in Eiswasser gestellt und nach 20 Minuten nachtitriert. 1 *ccm* n_{10} NaOH entspricht 9,5 *mg* PO_4 .

Sofern Borsäure nicht vorhanden ist, versetzt man die mit Wasser angeriebene Asche vorsichtig mit Salzsäure und scheidet in üblicher Weise Siliziumdioxid ab. Dann nimmt man mit konzentrierter Salzsäure und Wasser auf und scheidet Eisen- und Aluminiumphosphat in der eben beschriebenen Weise ab. Man kann nunmehr das Filtrat von diesen auch nach dem Kalziumchloridverfahren und die Zitratlösung der Eisen- und Aluminiumphosphate für sich nach dem Zitratverfahren titrieren.

Bestimmung und Nachweis der Benzoessäure. M. Baumann und J. Grossfeld¹⁾ haben es unternommen, den Gang der Ermittlung der Benzoessäure in Lebensmitteln möglichst zu vereinfachen. Auf Grund ihrer Vorstudien ergab sich folgender allgemeine Arbeitsweg: Überführung etwa vorhandener freier Benzoessäure in ihre Salze durch Behandeln mit Alkalien, Fällung gebildeter Alkaliseifen mit Kalziumchlorid, Beseitigung der Proteine durch Phosphorwolframsäure²⁾, Isolierung der Benzoessäure aus dem Filtrat durch Perforation mittels Tetrachlorkohlenstoffs im Perforator von C. von der Heide³⁾. Man kann technischen Tetrachlorkohlenstoff verwenden; nur muss derselbe vor seiner Benutzung durch Destillation über Natronkalk von vorhandener Säure befreit werden. Damit das Perforat immer klar in das Kölbchen läuft, legen die Verfasser ein kleines Wattebäuschchen in den unteren Teil des Perforators, beschicken ihn dann mit Tetrachlorkohlenstoff und fügen hierauf die benzoessäurehaltige Lösung hinzu. Die schliesslich erhaltene Tetrachlorkohlenstofflösung wird mit der gleichen Raummenge neutralen Alkohols versetzt und mit n_{10} Lauge titriert; Indikator: Phenolphthalein.

Auf diese Weise wurden aus wässrigen, mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Milchsäure angesäuerten Lösungen genau die zugesetzten Mengen Benzoessäure wiedergefunden; Essigsäure scheint in geringen, Buttersäure in erheblichen Mengen in Tetrachlorkohlenstoff löslich zu sein. Bei der Untersuchung von Lebensmitteln ist mit Rücksicht auf mitgelöste fremde Säuren am Ergebnis der Schlusstitrierung eine Korrektur anzubringen, die von Fall zu Fall durch einen blinden Versuch an einem gleichartigen, sicher benzoessäurefreien Untersuchungsmaterial zu ermitteln ist. Im übrigen geben die Verfasser folgende Einzelschriften:

Milch. 100 *ccm* Milch, die nicht über 0,5 *g* Benzoessäure enthalten dürfen, werden in einem 250 *ccm*-Kolben mit etwas alkoholischer Phenolphthaleinlösung und danach mit Kaliumkarbonatlösung bis zur bleibenden Rötung versetzt, auf etwa 200 *ccm* verdünnt und mit 20 *ccm* 20 %iger

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 29, 397, 465 (1915). —

²⁾ Bereitet aus 200 *g* Natriumwolframat, 120 *g* Natriumhydrophosphat und 1 *l* Wasser. Beim Stehen in der Kälte bilden sich leicht kristallinische Abscheidungen, die durch Einstellen des Vorratsgefässes in warmes Wasser wieder in Lösung zu bringen sind. — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 51, 71 (1912).