Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

G. Riesenfeld: Beiträge zur Technik der Milchsäurebestimmung und der Ermittlung des maximalen Milchsäurebildungsvermögens von Muskeln. (Biochem. Zeitschr. 1920, **109**, 249—270.) — Das Verfahren der Ausschüttelung der Milchsäure mittels Amylalkohols nach Ohlson führt bei reinen wässrigen Milchsäurelösungen, nicht aber bei eiweißhaltigen Lösungen zu befriedigenden Ergebnissen. Die auszuschüttelnde Flüssigkeit muß völlig eiweißfrei sein. Diese Bedingung kann bei der Verarbeitung von Muskelextrakten am zweckmäßigsten durch Phosphorwolframsäurefällung erfüllt werden. Die von Ohlson empfohlene Sättigung der Flüssigkeit mit Ammonsulfat hat sich als weniger praktisch erwiesen. Ein Bruchteil der in einem Organ vorhandenen Milchsäure verbleibt zwar beim Auskochen im Koagulum, diese Menge tritt jedoch so weit zurück, daß es für die Mehrzahl physiologischer Untersuchungen genügen dürfte, sich auf die Bestimmung im Kochextrakt zu beschränken. Infolge der Anhydridbildung in Milchsäurelösungen gibt nicht nur die einfache titrimetrische Bestimmung, sondern auch das Aldehydverfahren zu kleine Werte. Bei Untersuchung von käuflichen Milchsäurepräparaten, Gärungsgemischen usw. empfiehlt es sich, durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Erwärmen einer Parallelprobe mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge auf dem Wasserbade das Anhydrid aufzuspalten und die Milchsäurebestimmung sodann zu wiederholen.

G. Sonntag.

F. Henle: Nachweis von Wasser in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1920, **53**, 719—721.) — Die aus Aluminiumäthylat darstellbaren anhydridartigen, äthoxylärmeren Umwandlungsprodukte $\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ und $\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{O}_3$ geben, in organischen Lösungsmitteln gelöst, mit Spuren von Wasser (0,05 % und weniger) eine voluminöse Fällung von Aluminiumhydroxyd. Man erhält diese Umwandlungsprodukte durch einfaches Erhitzen des normalen Aluminiumäthylats. In einer Operation kann das Reagens in folgender Weise hergestellt werden: In einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß werden 27 g Aluminiumspäne mit 276 g 100 %-igem Alkohol und 0,2 g Quecksilberchlorid versetzt. Wenn die Wasserstoffentwicklung nachläßt, erhitzt man mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis der dicke graue Brei von Aluminiumäthylat sich aufgebläht hat und blättrig und trocken erscheint. Dann destilliert man aus einem Ölbad von 210—220° den Krystallalkohol ab und erhitzt die Schmelze im Sand- oder Luftbad vorsichtig auf etwa 340° (Thermometer in der Schmelze). Wenn nach ungefähr einer Stunde das Thermometer trotz weiterer Wärmezufuhr auf 330° gesunken ist, bricht man das Erhitzen ab. Die Schmelze wird vor dem völligen Erkalten in 1 l kochendem Xylol gelöst und heiß durch ein trockenes Papierfilter auf einer Nutsche abgesaugt. Das klare, schwach gelbbraune Filtrat wird in Flaschen mit Gummistopfen aufbewahrt und ist bei Wasser- und Luftabschluß lange haltbar. Zur Ausführung der Reaktion werden wenige ccm der zu prüfenden organischen Flüssigkeit in einem Reagensglas mit einigen Tropfen der Lösung versetzt. Je nach der Menge des Wassers fällt sofort oder nach einigen Sekunden eine voluminöse Gallerte von Aluminiumhydroxyd aus. Die Reaktion gestattet noch einen deutlichen Nachweis von 0,05 % Wasser in Äthylalkohol, 0,1 % in Methylalkohol, 0,005 % in Äthyläther, 0,1 % in Essigsäureäthylester, 0,1 % in Acetaldehyd, 1 % in Aceton.

G. Sonntag.

W. Stüwe: Bestimmung des Acetaldehyds im Paraldehyd. (Apoth.-Ztg. 1920, **35**, 153.) — v. Bruchhausen (Apoth.-Ztg. 1919, **34**, Nr. 60) hält für die Bestimmung des Acetaldehyds im Paraldehyd die Sulfitmethode für die zweck-

mäßigste und vermutet, daß die von ihm bestimmte, im Paraldehyd vorkommende Menge Wasserstoffsuperoxyd einen Anhalt gebe über die vorhandene Menge von Acetaldehyd. Beides wird vom Verf. widerlegt. Nach seinen Untersuchungen betrug die Menge des Wasserstoffsuperoxyds im Paraldehyd stets mehr als die tatsächlich festgestellte Menge von Formaldehyd. Verf. schlägt folgenden Analysengang vor: In ein 100 ccm-Kölbchen bringt man 10 ccm etwa $\frac{1}{10}$ N.-Quecksilberchloridlösung, deren Gehalt in der untenstehenden Weise mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und Natriumthiosulfatlösung ermittelt ist, 2 g Jodkalium, 20 g Natronlauge (15⁰/₁₀₀-ig), 50 g Wasser und 5 ccm Paraldehyd. Unter mehrmaligem Umschwenken läßt man eine Viertelstunde stehen, füllt bis zur Marke auf und mischt gut durch. Das abgeschiedene Quecksilber wird nach dem Absitzen durch ein dichtes Filter filtriert und 50 ccm des Filtrats werden in ein Erlenmeyer-Kölbchen pipettiert. Man löst darin 0,5 ccm Gummi arabicum, setzt weitere 5 ccm Natronlauge und 3 ccm Formaldehydlösung hinzu, säuert nach 1—2 Minuten mit 15 ccm verdünnter Essigsäure an und löst nach dem Abkühlen das abgeschiedene Quecksilber in 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung auf. Der Jodüberschuß wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die auf diese Weise gefundenen ccm Jodlösung werden verdoppelt und von der den anfangs zugesetzten 10 ccm Quecksilberchlorid entsprechenden Jodmenge abgezogen.

J. Schneiderwirth.

W. Stepp und W. Engelhardt: Über die quantitative Bestimmung von Aceton und Aldehyd in ein und derselben Flüssigkeit. (Biochem. Zeitschr. 1920, **111**, 8—16.) — Die quantitative Bestimmung von Aceton und Aldehyd, die nebeneinander in Flüssigkeiten vorkommen, stößt auf Schwierigkeiten, da das für jeden der beiden Körper am besten brauchbare Bestimmungsverfahren sich nicht auch zur Ermittlung des anderen Körpers eignet; die für die quantitative Ermittlung des Acetons vorzüglich geeignete Jodoformmethode gibt für den Aldehyd zu niedrige Werte, während umgekehrt das den Aldehyd so genau bestimmende Ripper'sche Verfahren in der gewöhnlichen Form der Ausführung beim Aceton versagt. Es wurde daher in reinen Lösungen von Aldehyd die von Fürth und Charnass dafür besonders angegebene Abänderung der Messinger-Huppert'schen Methode, mit der es möglich sein soll, Aldehyd quantitativ zu bestimmen, nachgeprüft. Dabei wurden etwa nur 60—70⁰/₁₀₀ der nach Ripper erhaltenen Werte gefunden. Danach bieten die von Fürth und Charnass gegebenen Vorschriften keine Gewähr für die quantitative Ermittlung der Aldehyde nach dem Jodoformverfahren. Es wurde dann in reinen Lösungen von Aceton die von Jolles zur Acetonbestimmung empfohlene Anwendung des Ripper'schen Verfahrens, wobei die Reaktionszeit auf 30 Stunden ausgedehnt werden soll, nachgeprüft und eine ausgezeichnete Übereinstimmung der dabei erhaltenen Werte mit denen nach Messinger-Huppert gefunden. Schließlich wurden Gemische von Aceton- und Aldehydlösungen einmal dem Jodoformverfahren in der Abänderung nach Fürth und Charnass, dann dem Ripper'schen Verfahren (mit einer Reaktionszeit von 30 Stunden) unterworfen und so die gesamte Jodoformbindung bzw. die gesamte Bisulfitbindung festgestellt. Gleichzeitig wurde in anderen Proben des Gemenges der Aldehyd durch Kochen mit Silberoxyd am Rückflußkühler nach Emden-Masuda zerstört und dabei festgestellt, wie stark die Bindungswerte durch den Fortfall des Aldehyds abgenommen hatten. Dabei zeigte sich wiederum die Unbrauchbarkeit des Jodoformverfahrens für die Aldehydbestimmung. Mit der Bisulfitmethode gelingt es dagegen sehr gut, sowohl Aceton wie Aldehyd quantitativ zu bestimmen, nur muß die Reaktionszeit auf 40 Stunden verlängert werden, wenn man sicher sein will, daß alles Aceton gebunden ist.

Max Müller.

Robert M. Chapin und Wilmer C. Powick: Eine verbesserte Methode zur Bestimmung anorganischer Phosphorsäure in gewissen Geweben und Nahrungsmitteln. (Journ. of Biol. Chem. 1915, **20**, 97—114.) — Die zu analysierende Substanz wird mit Sand verrieben, mit verd. Salzsäure und Pikrinsäure versetzt und $\frac{1}{2}$ —2 Stunden gründlich geschüttelt; alsdann filtriert man, fällt einen aliquoten Teil des Filtrats mit Magnesiamischung und Ammoniak, filtriert, wäscht mit verd. Ammoniak aus, löst den Niederschlag in verd. Salpetersäure, dampft zur Trockne, löst den Rückstand von neuem in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und beendet die Analyse nach der bekannten Lorenz'schen Methode. — Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, daß in Eiern das Verhältnis des anorganischen Phosphors zum Gesamtposphor beständig steigt, eine Steigerung, welche der zunehmenden Verschlechterung der Eier entspricht (Chem. Zentralbl. 1915, I, 1340—1341).

L. W. Winkler: Beiträge zur Gewichtsanalyse. XXI. Bestimmung der Salpetersäure. (Zeitschr. angew. Chem. 1921, **34**, 46). — Bei der Salpetersäurebestimmung nach dem Nitronverfahren kann man statt durch Eis zu kühlen 24 Stunden bei Zimmerwärme stehen lassen, den Niederschlag auf Watte sammeln und mit an Nitronnitrat gesättigtem Wasser auswaschen. Zum Ansäuern verwendet man zweckmäßig Essigsäure statt Schwefelsäure, zur Fällung Nitronacetatlösung (10%). Während Schwefelsäure und Jodsäure die Analysenergebnisse nicht wesentlich beeinträchtigten, entstanden bei Gegenwart von Chloriden zu hohe Werte. Für Chloride enthaltende Lösungen wird daher im Original eine Zusammenstellung von Verbesserungswerten angegeben.
J. Großfeld.

F. Friedrichs: Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes. (Zeitschr. angew. Chem. 1921, **34**, 61). — Während bei anderen Apparaten die Beobachtung der Substanz durch die Reflexion der kugeligen oder zylindrischen Glaswände erschwert ist, besitzt der vorliegende von der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach i. Thür., zu beziehende Apparat ebene Vor- und Rückwand; Abbildung im Original. Thermometer und Substanz sind von einem zweiten Glasgefäß zwecks besserer Wärmeregulierung umgeben. Die Einführung der Substanz erfolgt durch Seitentuben. Zur Ermittlung der Korrektur für den herausragenden Faden wird Eichung mit Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt empfohlen. Durch Heizung mit einem Mikrobunsenbrenner tangential zum kreisförmigen Längsschnitt des Kolbens kann eine Zirkulation der Schwefelsäure wie beim Thiele'schen Apparat erreicht werden.
J. Großfeld.

G. Warnecke: Zur Bestimmung des Schmelzpunktes. (Apoth.-Ztg. 1920, **35**, 121.) — Verf. schlägt zur leichteren Ausführung von Schmelzpunktbestimmungen im Thiele'schen Apparat einige Abänderungen vor. Zunächst werden anstatt der üblichen etwa 12 cm lange Kapillaren gebraucht, die zum leichten Aufschöpfen des Materials am oberen Ende ein kleines Trichterchen besitzen und am anderen Ende, etwa $3\frac{1}{2}$ cm oberhalb, abgeschmolzen sind. Das Reagensrohr des Thiele'schen Apparates ist bis auf 10—11 cm verkürzt. Man senkt nun das Thermometer, das von einer Klemme gehalten wird, bis zur richtigen Höhe und lehnt die Kapillaren an das Thermometer; Substanz und Quecksilbergefaß befinden sich in gleicher Höhe und Lage. Dadurch überragt die Kapillare das verkürzte Rohr um einige Zentimeter und kann zur Untersuchung mehrerer Körper in kürzester Zeit leicht durch eine neue ersetzt werden. Da die Kapillare am einen Ende zugeschmolzen ist, senkt man, um das Herunterfließen von geschmolzenem Fett zu ermöglichen, eine abgebrauchte Kapillare, die zu einem ganz dünnen, 8—10 cm langen Faden ausgezogen ist, in das

Schmelzröhrchen bis zur abgeschmolzenen Stelle hinein. Dadurch kann die eingeschlossene Luft entweichen und das im Trichter geschmolzene Fett fließt leicht bis zur abgeschmolzenen Stelle.

J. Schneiderwirth.

J. C. Bock und St. R. Benedict: Eine Prüfung der Folin-Farmer'schen Methode zur colorimetrischen Stickstoffbestimmung. (Journ. of Biol. Chem. 1915, 20, 47—59; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1340.)

Th. Arnd: Zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze mit Kupfermagnesium. (Zeitschr. angew. Chem. 1920, 33, I, 296—298.)

H. Lüers: Methode der Amidstickstoffbestimmung nach einem verbesserten Verfahren der Formoltitration. (Zeitschr. ges. Brauw. 1920, 43, 348—350.)

N. Bland und L. L. Lloyd: Die Bestimmung der Aldosen. I. Die Wirkung des neutralen Natriumhypoiodits. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, 33, 948—949; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1477.)

S. W. Cole: Die Bestimmung von Lactose und Glykose mit der Kupferjodidmethode. (Biochem. Journ. 1914, 8, 134—142; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1005.)

H. Lüers: Zur Methodik der Säurebestimmung und Stadiantitration. (Zeitschr. ges. Brauw. 1920, 43, 252—253.)

Ch. G. L. Wolf: Bestimmung der Milchsäure. (Journ. of Physiol. 1914, 48, 341—347; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1072.)

W. Block: Dichtebestimmung mittels Pyknometer. (Zeitschr. angew. Chem. 1920, 33, I, 198—200.)

W. Roth: Über die optische Grundlage der Refraktometrie und die wichtigsten Konstruktionen von Refraktometern. (Zeitschr. angew. Chem. 1920, 33, I, 249—251.)

B. Wagner: Die Bestimmung der Konzentration wässeriger und alkoholischer Lösungen mittels des Eintauchrefraktometers. (Zeitschr. angew. Chem. 1920, 33, I, 262—264.)

P. Hirsch: Der Brechungsindex im Dienste der physiologischen Chemie. (Zeitschr. angew. Chem. 1920, 33, I, 269—271.)

A. Schlicht und W. Austen: Bestimmung von Chloroform und anderen leichtflüchtigen Stoffen. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1920, 26, 55—57.)

W. Windisch und W. Dietrich: Das Viscostagonometer von J. Traube. (Wochenschr. Brauerei 1920, 37, 49—50.)

D. J. de Waard: Eine Mikrobestimmung des Calciums in Blut, Serum und anderen organischen Substanzen. (Biochem. Zeitschr. 1919, 96, 176—185.)

D. J. de Waard: Mikrocalciumbestimmung direkt im Serum. (Biochem. Zeitschr. 1919, 96, 186—188.)

Honig.

G. Borries: Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Kunsthonig. (Arb. a. d. Reichsgesundheitsamte 1920, 52, 650—656.) — Die an Kunsthonig zu stellenden Anforderungen richten sich auf Festlegung des Gehalts an Trockenmasse und Saccharose. Die Untersuchungen des Verf.'s erstreckten sich auf 10 verschiedene Kunsthonige und hatten folgendes Ergebnis:

Nr.	Invert- zucker	Saccha- rose	Gesamt- Zucker	Trocken- masse	Nicht- zucker	Wasser
	%	%	%	%	%	%
1	75,4	4,8	80,2	82,7	2,5	17,3
2	67,2	10,6	77,8	80,9	3,1	19,1
3	73,7	3,5	77,2	80,3	3,1	19,7
4	73,8	1,8	75,6	79,7	4,1	20,3
5	74,5	5,6	80,1	82,6	2,5	17,4
6	75,7	4,4	80,1	82,5	2,4	17,5
7	73,4	4,2	77,6	82,8	5,2	17,2
8	72,7	3,6	76,3	82,5	6,2	17,5
9	76,1	2,8	78,9	81,6	2,7	18,4
10	75,9	3,8	79,7	84,0	4,3	16,0
Mittel	73,8	4,5	78,4	82,0	3,6	18,0