sich $\delta = \frac{8,800 - 1,458}{8} = 0,917$, was einem Alkohol von 58° Tralles entspricht; das Alkohol-Äther-Gemisch bestand also aus 46 Vol.-% Alkohol, 34 Vol.-% Wasser und 20 Vol.-% Äther. H. Röttger.

G. C. Meyer: Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kalium. (Chem.-Zeitg. 1907, **31**, 158—159.) — Phosphorwolframsaures Natrium gibt mit Kalium einen feinen, sehr schwer filtrierbaren Niederschlag. Verf. hat die Reaktion benutzt zur Untersuchung geringwertiger Kalisalze, indem er 20-, 15-, 10-, 5- und 2,5 %-ige Lösungen von phosphorwolframsaurem Natrium mit Chorkaliumlösungen verschiedener Konzentration zusammenbringt und die Zeit, in der Trübung oder Undurchsichtigkeit eintritt, bestimmt. Aus der so erhaltenen Versuchsreihe wird hervorgehoben, daß sich 0,7% Chlorkalium mit der 20 %-igen Lösung, 1% Chlorkalium mit der 20- und 10 %-igen Lösung, 2,5% Chlorkalium mit der 10- und 5 %-igen Lösung und 4% Chlorkalium mit der 5- und 2,5 %-igen Lösung genau feststellen lassen, bei einiger Übung auch die Zwischenwerte. G. Sonntag.

J. Docters van Leuwen: Ein verbesserter Extraktionsapparat. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 350.) — Den von Berntrop (Z. 1903, **6**, 174) zur Extraktion von großen Fettmengen angegebenen Apparat hat Verf. derartig abgeändert, daß der cylindrische Aufsatz des Kolbens seitlich mit einem Ansatzrohr versehen ist, das während der Extraktion verschlossen ist. Um dann die Extraktionsflüssigkeit abdestillieren zu können, schiebt man durch den seitlichen Ansatz ein Rohr mit halbkugelförmigem Gefäß, das die aus dem Kühler tropfende Flüssigkeit auffängt und nach außen führt. In ähnlicher Weise läßt sich auch der Soxhlet'sche Extraktionsapparat herrichten und namentlich zur Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben mittels Alkohols geeignet machen. G. Sonntag.

Poda: Wasserthermostat für die Normaltemperatur von 15°. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 2245—2247.)

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

Rudolf Ofner: Eine neue Methode zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung der Raffinose. (Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen 1907, **31**, 326; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 317—318.) — Das Verfahren beruht darauf, daß Raffinose bei 3-stündigem Kochen mit 3 %-iger Schwefelsäure die der Theorie entsprechende Menge Galaktose liefert, welche in Form des schwerlöslichen Methylphenylhydrazons abgeschieden wird. Zum Nachweis der Raffinose werden etwa 50 g des zu untersuchenden Zuckers mit 150 ccm Methylalkohol und einigen Tropfen Kalialaunlösung 15 Minuten kräftig geschüttelt, filtriert und mit etwas Methylalkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Sirupkonsistenz eingedampft, mit 50 ccm 3 %-iger Schwefelsäure in einen Kolben von 150—200 ccm Inhalt gespült und unter Verschuß mittels einer Glaskugel 3 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Die heiße Lösung wird mit festem Bariumkarbonat neutralisiert, mit Blutkohle entfärbt, filtriert, das Filtrat zur Hälfte eingedampft, mit dem doppelten Volumen 96 %-igem Methylalkohol und 1 ccm reinem asymmetrischen Methylphenylhydrazin (diese Menge reicht aus für 4 g Raffinose) versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung wird nochmals mit Blutkohle behandelt und in ein Becherglas filtriert. Beim Abkühlen, welches durch Einstellen in eine Kältemischung unterstützt werden kann, scheiden sich die weißen seideglänzenden Hydrazonkrystalle (eventuell nach dem Einimpfen eines kleinen Kryställchens von Galaktose-Methylphenylhydrazon und Rühren und Reiben mit einem Glasstabe) aus; sie werden abgesaugt, mit etwas Methylalkohol, dann mit Wasser,

Alkohol und Äther gewaschen. Der Schmelzpunkt des reinen Hydrazons liegt bei 180—183°. Die gewichtsanalytische Bestimmung erfolgt in ganz analoger Weise.

A. Scholl.

Axel Th. Höglund: Wie ist Raffinose in den Rüben zu bestimmen? (Svensk Kemisk Tidskrift 1907, **19**, Nq. 6—7.) — Die von Herzfeld aufgestellten Formeln $P = Z + 1,852R$ und $J = -0,3266Z + 0,9491R$, wo Z und R den Proz. Gehalt an Saccharose bzw. wasserfreier Raffinose, P die direkte Polarisation und J die Inversionspolarisation des Normalgewichtes bei 20° C bedeuten, haben nur Gültigkeit, wenn bei der Inversionsanalyse zusammen 13 g (halbes Normalgewicht) von Saccharose und Raffinose vorhanden sind. Für andere Konzentrationen der Zuckerlösung ist die Konstante — 0,3266 durch andere Werte zu ersetzen. Selbst bei der Anwendung der hiernach modifizierten Formeln haften aber der Raffinosebestimmung noch andere Fehler an. Verf. findet, daß ein Ablesungsfehler von 0,10° bei der Polarisation einem Fehler bei der Saccharosebestimmung von $\pm 0,30\%$ und bei der Raffinosebestimmung von $\pm 0,15\%$ entspricht. Bei Parallelbestimmungen können also zwei Raffinosebestimmungen bis 0,30% voneinander abweichen oder mehr als der ganze Raffinosegehalt der Rüben beträgt. Um den Versuchsfehler möglichst zu verkleinern, arbeitet man mit größeren Substanzmengen, d. h. man nimmt das doppelte Normalgewicht Rübenbrei und polarisiert im 400 mm-Rohr. In solcher Weise fand Verf., daß bei 0,1° Ablesungsfehler der Fehler in der Raffinosebestimmung auf 0,04% verringert wurde. Um die Größe der unvermeidlichen Versuchsfehler zu ermitteln, arbeitete Verf. mit Lösungen von reiner Raffinade, deren Saccharosegehalt teils durch direkte Polarisation, teils indirekt mittels der Raffinoseformel nach vorgenommener Inversion berechnet wurde. Die auf beiden Wegen ermittelten Werte wichen um — 0,02 bis 0,03% voneinander ab und der Versuchsfehler, als Raffinose berechnet, machte — 0,01 bis 0,02% aus. Auch bei ähnlichen Versuchen mit einer durch Extraktion mit Alkohol gewonnenen reinen Raffinadelösung gelang es, den Versuchsfehler sehr niedrig zu halten. Bei sorgfältigster Bestimmung des Saccharosegehaltes in 10 verschiedenen Rübenproben (doppeltes Normalgewicht) stieg der Unterschied zwischen dem durch direkte Polarisation und durch die Raffinoseformel ermittelten Saccharosegehalt in 3 Fällen auf mehr wie 0,10% (Max. 0,14%). Der berechnete Raffinosegehalt der Rüben war in diesen Fällen 0,06—0,08%. Doch wird es unzulässig sein, hieraus auf einen wirklichen Raffinosegehalt zu schließen. Verf. bezweifelt überhaupt, daß ein Nachweis von Raffinose in Rüben durch die Polarisationsmethode möglich ist; die Raffinose ist in der Melasse oder in den geringwertigeren Nachprodukten, wo sie sich in größerer Menge anhäuft, nachzuweisen und zu bestimmen.

J. Sebelien.

K. Andrlik: Über schädlichen Stickstoff in der Rübe. (Zeitschr. Zuckerind. in Böhmen 1907, **31**, 277; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, **36**, 521—522.) — Nachdem Verf. bereits früher festgestellt hatte, daß durch einseitige Salpeterdüngung die Menge des schädlichen Stickstoffs in der Rübe bedeutend gesteigert, aber bei gleichzeitiger Düngung mit Kali und Phosphorsäure herabgesetzt wird, hat er weiter das Verhalten verschiedener Rübensorten geprüft. Er hat gefunden, daß die Anhäufung des schädlichen Stickstoffs in der Rübe am stärksten durch Regenmangel beeinflusst wird, sodaß sie auf das 2—3-fache der normalen Menge steigen kann. Verschiedene Samen verhalten sich verschieden. Einseitige Stickstoffdüngung, sei es mit Salpeter, sei es in Ammoniak- oder Aminform, bewirkt eine höhere Anhäufung des schädlichen Stickstoffs, dagegen ist Stalldünger bis zu einer Menge von 600 D.-Ztr. pro Hektar bei normalen Niederschlägen ohne Einfluß. Die schädliche Wirkung einer kräftigen Salpeterdüngung läßt sich durch reichliche Mitverwendung von Kali und Superphosphat bis zu einem gewissen Grade, jedoch nicht vollständig, aufheben.

A. Scholl.

G. Kaßner: Neue Versuche zur Zuckerabscheidung mit Hilfe von Gips. (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1907, 17, 243—250.) — Verf. hat Versuche angestellt zur Auffindung der besten Bildungsbedingungen für die von ihm früher zuerst beobachtete Doppelverbindung des Bicalciumsaccharats mit Calciumsulfat ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2 CaO \cdot CaSO_4$). Wurde Saccharose mit einem kleinen Überschuß von gebranntem Gips, Calciumhydrat und Wasser über die theoretisch erforderlichen Mengen 2 Tage stehen gelassen, so wurden rund 60% des Zuckers als Doppelsaccharat gefällt. Bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn erst die Zuckerlösung mit Gips längere Zeit in Berührung blieb; es wurden dann rund 78% des Zuckers niedergeschlagen. Ein Überschuß von Kalk wirkte quantitativ nicht besser, aber die Fällung wird nach 2 Tagen pulverig körnig und läßt sich leichter abfiltrieren. Hiernach nimmt Verf. an, daß das Doppelsaccharat in zwei Zuständen auftritt, als halbweiche, fast kolloidale Masse und als ein aus Nadelchen bestehender, sich besser von der Mutterlauge trennender Körper. Letzterer entsteht namentlich bei niedriger Temperatur. — Bei einem Versuch mit Rübensaft aus gewöhnlicher Futterrübe wurden mittels Calciumhydrat und Gips nur 32% von dem vorhandenen Zucker abgeschieden. Bei Zucker-rübensaft mit 10% Zucker wurde innerhalb 12 bis 24 Stunden etwa 50%, nach mehreren Tagen etwa 75% Zucker niedergeschlagen. Da diese Versuche mit recht unreinem Preßsaft angestellt wurden, so läßt die Anwendung auf Diffusionssaft der Zuckerfabriken bessere Ergebnisse erwarten.

G. Sonntag.

Hugh Main: Schnelle Wasserbestimmung in Zuckerfabrikprodukten, wie Sirupen, Füllmassen etc. (Zeitschr. Ver. Deutsche Zucker-Ind. 1907, [NF] 44, 1008—1015.) — Verf. fand, daß für die gewöhnlichen Raffineriesirupe mit Ausnahme der geringwertigen, wie Melasse, der Brechungsindex ein Maß für den Prozentgehalt an Wasser gibt. Man kann daher das Refraktometer zur Bestimmung des Wassers in diesen Produkten benutzen. Verf. bringt hierzu eine Tabelle, die für den Wassergehalt von 15—99,9%, in $\frac{1}{10}$ Prozenten fortschreitend, die zugehörigen Brechungsindices bei 20° angibt.

G. Sonntag.

Theodor Koydl: Über den wahren Wert der Clerget-Methode. (Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1907, 36, 375—404.) — Die optische Inversionsmethode zur Bestimmung des wirklichen Zuckergehaltes in Zuckerfabrikationsprodukten, die sogen. „Clerget-Methode“, führt häufig zu Ergebnissen, welche Verf. als „offenkundigen Unsinn“ bezeichnet. Auch die einfache Polarisation führt oft zu falschen Resultaten, wie z. B. daraus hervorgeht, daß die im Raffineriebetriebe sich ergebende Melassemenge im Verhältnis zur Ausbeute mit der Berechnung weder nach Polarisationsquotienten noch nach Clerget-Quotienten übereinstimmt. Das Prinzip der Clerget-Methode ist mit Berechtigung nur auf Gemische von Zucker mit solchen optisch aktiven Substanzen anwendbar, deren Drehung vor und nach der Inversion unverändert bleibt, also nicht auf Restprodukte niederer Reinheit, welche auch optisch aktiven Nichtzucker mit umkehrbarer Drehung und außerdem Raffinose enthalten. Die der Berechnung zugrunde gelegten Konstanten (nach Herzfeld — 32,7 und bei Anwendung von basischem Bleinitrat als Klärmittel nach Herles — 33,5) behalten ihre Gültigkeit nicht bei Gegenwart größerer Mengen optisch aktiven Nichtzuckers, namentlich können durch den mehr oder weniger hohen Salzgehalt der Melassen starke Inversionsverzögerungen hervorgerufen werden. Zwar lassen sich diese Fehler durch höhere Inversionstemperatur ausgleichen, aber jede Melasse erfordert je nach ihrer Zusammensetzung eine verschiedene Temperatur, welche nicht im voraus zu bestimmen ist. Alle Melassen bei höherer Temperatur zu invertieren, ist ebenfalls bedenklich, weil dann die Zersetzung des gebildeten Invertzuckers zu Fehlern führen kann. Nicht so erheblich sind die Differenzen bei Ersatz des Bleiessigs als Klärmittel vor der Inversion durch basisches Bleinitrat. Verf. hat dann Versuche angestellt über die Karameli-

sierung des Zuckers und den Einfluß der entstehenden Produkte auf die Clerget-Formel, sowie auch über die bei der Behandlung der Überhitzungsprodukte mit Kalk entstehenden Zersetzungsstoffe. Durch trockene Karamelisierung des Zuckers wird vorwiegend Inversion bewirkt, außerdem entsteht, allerdings in geringer Menge, eine nichtreduzierende, rechtsdrehende Substanz, deren Existenz in der Clerget-Formel berücksichtigt wird. Die Karamelisierung des Zuckers beim Erhitzen in Lösung ist eine reine Inversion, bei welcher durch weiteres Erhitzen zunächst die Fruktose, dann allmählich auch die Glykose zerstört wird. Bei der gewichtsanalytischen Methode werden hierdurch Fehler nicht bedingt, die Clerget-Methode darf daher nur bei Zuckerprodukten von hoher Reinheit zur Anwendung gelangen, da bei unreinen Produkten, z. B. Melassen und Osmosewässern, Fehler bis zu 5% gefunden werden. Für solche Produkte ist nur die gewichtsanalytische Bestimmung richtig. *A. Scholl.*

Charles D. Howard: Untersuchung von Speiseeis (Gefrorenem). (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 1622—1626.) — Die Bestimmung des Fettes muß sofort nach dem Schmelzen des Gefrorenen ausgeführt werden und zwar am besten nach folgender Modifikation der Methode von Leach: Mittels einer Pipette mit weiter Öffnung wägt man 18 g der Probe in einen Babcock'schen Rahmkolben, fügt 3 ccm Chloroform hinzu, füllt den Kolben bis zu etwa $\frac{3}{4}$ mit Wasser auf, schüttelt, gibt 10 ccm Fehling'sche Kupfersulfatlösung hinzu, mischt und zentrifugiert 3 Minuten lang, wonach alles Fett sich in der Chloroformschicht befindet. Bei Gegenwart beträchtlicher Mengen Gummi, Traganth oder Gelatine bleibt die überstehende Flüssigkeit trübe; auf Zusatz von 2—3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Alkali wird das Gummi vollständig durch das gebildete Kupferhydroxyd ausgefällt. Die überstehende Flüssigkeit wird nun abgehebert, die Chloroformschicht wird noch einmal mit Wasser gewaschen, worauf das Chloroform abgelassen wird, indem man durch ein Glasrohr mit feiner Öffnung einen Dampfstrom einbläst. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes füllt man mit Wasser zu 17,5 ccm auf und verfährt weiter in bekannter Weise, wobei darauf zu achten ist, daß man eine völlige Lösung der hart gewordenen Eiweißstoffe erzielt. — Bei manchem Gefrorenen besteht das Fett, statt aus Milchrahm, teilweise oder ganz aus Baumwollsaamenöl. Von den chemischen Konservierungsmitteln weist man Borax nach, indem man 5 ccm des von der Fettschicht abgetrennten Serums mit 10% Salzsäure ansäuert, 5 ccm Curcumatinktur zugibt und verdampft. Formaldehyd wird am besten mittels der Destillationsmethode, Saccharin und Süßstoffe werden in der gewöhnlichen Weise nachgewiesen. Als Füllmasse oder mechanische Konservierungsmittel fanden früher bei billiger Ware Maisstärke und Eier Verwendung; beide sind leicht nachweisbar. Gegenwärtig gibt es allerhand Geheimpräparate für diesen Zweck, die hauptsächlich aus Gelatine, Gummi oder Traganth bestehen. Diese Mittel sind nicht unter allen Umständen als Verfälschung zu betrachten, sie werden auch von sehr reellen Fabrikanten zugesetzt, wenn es sich darum handelt, der Masse nach längerem Transporte oder mehrere Tage lang ihre Form und ihre gleichmäßige Beschaffenheit zu erhalten. Als Füllmasse gelangt auch käufliches Casein zur Anwendung, es gibt sich meist schon in der käsisen Beschaffenheit des Gefrorenen zu erkennen. Der Nachweis dieser Stoffe beruht auf der Vermehrung des Eiweißgehaltes. *C. A. Neufeld.*

Noël Decu: Über den Einfluß des Volumens des Bleiessigniederschlags bei der Untersuchung von Kolonialzucker. (Deutsche Zuckerind. 1907, **32**, 133; Österr.-Ungar. Zeitschr. Zuckerind. und Landw. 1907, **36**, 515.) — Die Versuche des Verf.'s bezwecken die Feststellung des Einflusses des Bleiessigniederschlags unter Berücksichtigung des Verdünnungsgrades der Lösung. Die Ergebnisse sind folgende: Werden Kolonialzuckerprodukte samt dem Bleiessigniederschlag zu verschiedenen Volumen aufgefüllt, so ergeben sich meistens bei der Polari-

sation dieser verschiedenen konzentrierten Flüssigkeiten nahezu gleiche Polarisationen. Dies rührt davon her, daß der Einfluß des Niederschlagvolumens durch die mit der Verdünnung steigende spezifische Drehung ausgeglichen wird. Der Bleiessigniederschlag besitzt eine Einwirkung auf die Polarisation, deren Nichtberücksichtigung bei den nach herkömmlicher Methode ausgeführten Analysen leicht zu einem Plus-Fehler führen kann.

A. Scholl.

E. O. von Lippmann: Über Rübenzucker im Mittelalter. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 67.)

E. O. von Lippmann: Fortschritte der Rübenzuckerfabrikation im Jahre 1906. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 123—125.)

O. Fallada: Über die Fortschritte der Rübenzuckerindustrie im Jahre 1906. (Österr. Chem.-Ztg. 1907, 10, 161—164.)

A. Herzfeld: Die Fehlerquellen bei den verschiedenen Methoden der Zuckerbestimmung in der Rübe. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 690—691.)

Die Methoden der Zuckerbestimmung in der Rübe. (Chem.-Ztg. 1907, 31, 699—701.)

Konservierungsmittel.

Fr. Franz und G. Sonntag: Die Ausscheidung der schwefligen Säure beim Menschen in Versuchen mit schwefligsaurem Natron und mit den Natriumsalzen gebundener schwefliger Säuren. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, 28, 225—260.) — Der erste Teil dieser Arbeit schließt an die Versuche über die Sulfitausscheidung beim Tier an (Z. 1904, 8, 219) und behandelt die Wirkung der Sulfitverbindungen in einem Stoffwechselversuch am Menschen. In zwei je zweitägigen Versuchsabschnitten, die durch eine zweitägige Zwischenperiode getrennt waren, wurde das eine Mal acetaldehydschwefligsaures Natrium, das andere Mal schwefligsaures Natrium in Mengen, die pro Tag 1,3 g schwefliger Säure (SO_2) entsprachen, genommen. Der Schwefelgehalt der Nahrung sowohl wie der des Harnes und Kotes wurden bestimmt, im Harn ferner schweflige Säure, Ätherschwefelsäuren und Gesamtschwefelsäure. Ein Reihe von Versuchen über das Verfahren zur Bestimmung der schwefligen Säure zeigen, daß die beim Destillationsverfahren überdestillierende schweflige Säure vorteilhaft durch vorgelegte reine Wasserstoffsuperoxydlösung (2%) oxydiert werden kann; sind daneben keine Stoffe (flüchtige Säuren) vorhanden, die die Acidität des Destillates ändern, so kann man im Destillat die entstandene Schwefelsäure acidimetrisch bestimmen. Die Bestimmung der schwefligen Säure im Harn wird erschwert durch die beim Destillieren normalen Harnes auftretenden flüchtigen Schwefelverbindungen, deren Menge mit der Dauer der Destillation wächst, bei gleicher Destillationsdauer aber von der Harnmenge annähernd unabhängig ist. Das Auftreten solcher flüchtiger Schwefelverbindungen wurde bei sämtlichen Destillationen menschlicher Harnes beobachtet. Ihre Menge betrug bei einstündigem Destillieren von 300 ccm angesäuertem Harn im Mittel 0,56 mg Schwefel (S). Sie entstehen durch fortdauernde Zersetzung aus den nichtflüchtigen organischen Schwefelverbindungen des Harnes beim Destillieren sowohl im Kohlensäure-, wie im Wasserstoffstrom, unter vermindertem Druck und bei Gegenwart von Metallsalzen. Wie bei den früheren Versuchen an Hunden mußte daher auch bei diesem Stoffwechselversuch am Menschen aus dem Überschuß an flüchtigen Schwefelverbindungen, der sich beim Destillationsverfahren in den Harnen der Versuchsperioden gegenüber den Normalperioden ergab, auf einen Gehalt des Harnes an Sulfid geschlossen werden. Der Versuch hat ergeben, daß ein solcher Überschuß nicht aufgetreten war; quantitativ konnte also der Übergang von schwefliger Säure in den Harn nicht nachgewiesen werden. Im übrigen war bei diesem Stoffwechselversuch ein Einfluß der eingeführten Sulfitverbindungen auf die Menge der ausgeschiedenen gepaarten Schwefelsäuren nicht zu erkennen; die Erhöhung der Sulfit-