

ihrer Arbeit „Mikroskopischer Nachweis von Kartoffelstärke im Brot“ gegeben worden sind.

Die Verfasser versuchen ziemlich umständliche, der Bakteriologie entlehnte Methoden (Fixieren, Färben, Differenzieren), welche sicherlich nur in den Händen des recht Geübten zur qualitativen Analyse des Kartoffelzusatzes führen können, auch für die quantitative Prüfung nutzbar zu machen, die ihrer Ansicht nach leicht ist. Wiederholt sei demgegenüber festgestellt, daß die Mengenbestimmung der Kartoffelzugabe zum Brot wegen der mehr oder weniger ungleichmäßigen Verteilung der kennzeichnenden Elemente durchaus nicht leicht ist. Färbungen des Rohmaterials mit Anilinfarben kommen für praktische Zwecke dabei meines Erachtens überhaupt nicht in Frage, wie zahlreiche Versuche mit Brotgebäck von bestimmtem Kartoffelgehalt mich überzeugt haben; das gilt im besonderen für Brot mit Kartoffelwalzmehl.

## Referate.

### Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

**W. Vaubel:** Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 1037 bis 1038.) — Das Verfahren, die Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen und den entstandenen Halogenwasserstoff (oder das freigewordene Halogen) in Silbernitratlösungen zu leiten, eignet sich auch zu einem einfachen qualitativen Nachweis: man erhitzt im Reagensglas und weist den Halogenwasserstoff durch einen mit Silbernitratlösung benetzten Glasstab nach. Leicht flüchtige Verbindungen kann man, falls sie brennbar sind, anzünden und einen mit Silbernitratlösung benetzten Glasstab benutzen; etwaiger Rußansatz wird beim Eintauchen in Wasser erkannt. Flüchtige, nicht brennbare Stoffe kann man mit halogenfreien brennbaren Stoffen mischen. So läßt sich z. B. die Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff im Benzin sehr leicht feststellen. — Für die Bestimmung der Halogene ist, falls es sich um die Trennung des Jods von den übrigen Halogenen handelt, das Verfahren von Baubigny und Chavanne, das auf dem Freimachen der Halogene mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat beruht (Chem.-Ztg. 1903, **27**, 555) geeigneter als das unabhängig von diesem gefundene, oben erwähnte Verfahren von Vaubel und Scheurer (Chem.-Ztg. 1906, **30**, 167). Bei beiden entstehen leicht Fehler, wenn es sich um leichtflüchtige Verbindungen handelt. *G. Sonntag.*

**R. Grützner:** Zur Jodbestimmung, besonders in organischen Substanzen. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 769—770.) — Das vom Verf. ausgearbeitete Verfahren ist im einzelnen ausführlich beschrieben; es beruht auf der Oxydation des Jods zu Jodsäure und deren Titration. Das Veraschen geschieht, wenn es sich um kleine Mengen (einige mg Jod in einigen dg Substanz) handelt, indem man die Substanz gründlich, am besten durch Schmelzen, mit reichlicher Menge Natriumhydroxyd mischt, dann Natriumsuperoxyd, mit Natriumhydroxyd verschmolzen, oder eine leicht schmelzende Salpeter-Alkalimischung zusetzt und nur bis zur schwachen Rotglut und nicht zu lange erhitzt (Eisentiegel mit Deckel). Bei größeren Mengen Substanz benutzt man Bariumsuperoxyd als Oxydationsmittel. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert. Bei der Bariumsuperoxydschmelze wird die längere Zeit eingeweichte, einige Male ausgekochte Schmelze in ein Becherglas gebracht und mit Kohlensäure und Natriumsulfat behandelt, der Niederschlag durch Auskochen mit

etwas Natriumsulfat enthaltendem Wasser gut ausgewaschen. Die alkalische Lösung wird dann einige Minuten mit Kaliumpermanganat nach Zusatz einer Spur Talkum gekocht, mit Schwefelsäure angesäuert und noch einmal kurz zum Sieden gebracht, wobei noch ein Überschuß von Permanganat vorhanden sein muß. Nach der Abkühlung wird wieder mit fester Soda alkalisch gemacht, einige Tropfen Alkohol und etwas Talkum zugesetzt und einige Minuten gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert und heiß mit alkoholhaltigem Wasser nachgewaschen, dabei das Filter möglichst mit der heißen Lösung bedeckt gehalten. Das Filtrat wird nach Zusatz von Talkum durch 5 Minuten langes Kochen vom Alkohol befreit und die Lösung mit Phosphorschwefelsäuregemisch (3 Raumteile Phosphorsäure 1:4 und 2 Raumteile Schwefelsäure 1:4, in der Hitze mit  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung bis zum längeren Bestehenbleiben der Rosafärbung versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  N.-Oxalsäurelösung entfärbt) lackmus-sauer gemacht und nach Zusatz von etwas festem Ammoniumsulfat 3 Minuten gekocht. Die abgekühlte Lösung wird mit Schwefelsäure kongosauer gemacht und mit Jodkalium versetzt, das freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert. Etwa vorhandene salpetrige Säure würde sich bei einer Vorprobe (mit einem Teil der Lösung) durch langsames Eintreten und Fortschreiten der Blaufärbung zu erkennen geben. *G. Sonntag.*

**F. Eckardt:** Eine einfache Methode zur Bestimmung organisch gebundenen Jods in Präparaten, speziell in Jod-Eiweißpräparaten. (*Pharm.-Ztg.* 1914, **59**, 441.) — Verf. empfiehlt nachstehendes Verfahren. Zur Bestimmung des Jods wägt man in einer möglichst flachen Platinschale 1,0 g der betreffenden Substanz genau ab und gibt dazu etwa 3 ccm 30%ige Natronlauge. Dieses Gemisch läßt man einige Stunden unter öfterem Umrühren mit einem kleinen Glasstäbchen zwecks genügender Durchquellung der Substanz stehen. Man erhitzt zunächst vorsichtig auf einer kleinen Flamme, bis die Masse sich nicht mehr aufbläht. Alsdann erhitzt man stärker, bis die Verkohlung vollständig erfolgt ist. Ein Erhitzen bis zur Weißglut ist überflüssig, da das Jod durch Verkohlung bereits vollständig an das Alkali gebunden wird. Den Tiegel mit der Kohle laugt man in einem Becherglase mit Wasser aus, sodaß der Tiegel vollständig bedeckt ist. Nach einigen Stunden säuert man mit verdünnter Weinsäurelösung an, bis das Gemisch schwach sauer reagiert. Man nimmt nun den Tiegel aus dem Becherglase, spritzt ihn mit destilliertem Wasser gehörig ab und gibt dann zu der Flüssigkeit im Becherglase noch etwa 2—3 ccm verd. Schwefelsäure. Das ganze Gemisch mitsamt den Kohlenstückchen spült man nun aus dem Becherglase in einen  $\frac{1}{2}$  l-Kolben, in welchen man vorher etwa 50 ccm Schwefelkohlenstoff hineingegeben hat. Danach setzt man das Jod in dem Gemisch durch Hinzufügung einiger Tropfen von Natriumnitritlösung in Freiheit und schwenkt den Kolben mehrmals gehörig um. Der Schwefelkohlenstoff nimmt unter Violettfärbung sofort das freie Jod auf. Die darüber stehende Flüssigkeit gießt man vorsichtig in ein anderes Kölbchen ab und macht nochmals mit einigen ccm Schwefelkohlenstoff und einigen Tropfen Natriumnitritlösung die Jodprobe, bis die Flüssigkeit kein Jod mehr abgibt. Alsdann schüttelt man die Jodschwefelkohlenstofflösung noch zwei- bis dreimal mit destilliertem Wasser durch und gießt jedesmal zur Entfernung des Natriumnitrits vorsichtig ab. Es gehen dann gleichzeitig fast sämtliche Kohlenstückchen mit dem Spülwasser aus der Schwefelkohlenstofflösung fort. Nun bringt man die Jodschwefelkohlenstofflösung auf ein genügend großes, mit Wasser gut angefeuchtetes Filter, läßt das Waschwasser abtropfen und spült noch einige Male mit destilliertem Wasser nach. Die Schwefelkohlenstofflösung bringt man nun in einen  $\frac{1}{2}$  l-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser, indem man das Filter mit einem Glasstäbchen durchstößt und gehörig mit destilliertem Wasser abspritzt, bis alle violetten Tröpfchen vom Filter entfernt sind. Alsdann titriert man die unter Wasser befindliche Schwefelkohlenstoffjodlösung mit  $\frac{1}{10}$  N.-Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 1 ccm der Thiosulfatlösung entspricht 0,127 g Jod. *P. W. Neumann.*

**P. Bohrisch:** Über  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfatlösung. (Pharm.-Ztg. 1914, 59, 360—362.) — Verf. hat eine Anzahl Versuche über die Haltbarkeit der  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfatlösung angestellt und ist zu nachstehendem Ergebnis gelangt. Entgegen der ziemlich verbreiteten Ansicht, daß die  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfatlösung nur kurze Zeit haltbar ist, hält sich diese Normallösung längere Zeit unverändert, wenn sie in richtiger Weise hergestellt und zweckmäßig aufbewahrt wird. Das zur Darstellung verwendete Wasser muß möglichst frisch destilliert sein, anderenfalls gut aufgekocht werden. Die Aufbewahrung geschieht am besten in vollständig gefüllten Flaschen, wobei es gleichgültig ist, ob diese in kühlen Räumen oder bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden. Ebenso ist Lichtschutz bei völlig gefüllten Flaschen unnötig. In vollen Flaschen hält sich die Thiosulfatlösung mindestens 1 Jahr unverändert. Auch in nicht vollständig gefüllten, öfters zwecks Entnahme von Lösung gelüfteten braunen Flaschen hält sich die Thiosulfatlösung über ein halbes Jahr, ohne daß sich der Titer ändert, während sie sich in weißen, nicht völlig gefüllten Flaschen sehr bald unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

P. W. Neumann.

**H. Borek:** Ein bequemes Verfahren zur Trennung von Eisen und Aluminium. (Chem.-Ztg. 1914, 38, 7.) — Das Verfahren, Eisen und Aluminium durch Erhitzen der Oxyde in einem Gemisch von Luft und Salzsäuregas zu trennen, wobei sich das Eisen verflüchtigt und Aluminiumoxyd zurückbleibt, wurde bisher für ungenau gehalten. Nach Verf. liegt dies daran, daß Porzellan- und Platintiegel bei scharfem Glühen in Salzsäuregas und Luft nicht gewichtskonstant bleiben, während bei Verwendung von Quarzschiffchen zuverlässige Ergebnisse erhalten werden. Um die Ausführung der Bestimmung bequem zu gestalten, hat Verf. eine sehr sicher arbeitende Apparatur zusammengestellt, deren Anfertigung die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N übernommen haben. Nach Beendigung des Glühprozesses muß das Quarzschiffchen noch eine Weile an der Luft geglüht werden, um absorbierte Salzsäure oder flüchtige Chloride zu vertreiben. In derselben Weise lassen sich auch Wolfram, Molybdän, Uran von Silicium- und Thoroxyd trennen.

Fr. Hühn.

**L. W. Winkler:** Über den Nachweis des Kaliums mit Weinsäure. (Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 208.) — Weil Kaliumhydrotartrat in hohem Maße die Eigenschaft besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden, verwendet man zur Reaktion auf Kali an Stelle von Weinsäurelösung zweckmäßig Weinsäure in Pulverform, die stets Spuren von Kaliumhydrotartrat enthält, welche als Krystallkeime die sofortige Ausscheidung veranlassen. Man löst in 10 ccm der neutralen Untersuchungsflüssigkeit (oder in der 5%-igen Lösung des zu prüfenden Salzes) etwa 0,5 g krystallinisches Natriumacetat und schüttelt nach Zusatz von etwa 0,5 g gepulverter Weinsäure kräftig. Bei Abwesenheit von Kalium (Ammonium, Rubidium oder Cäsium) ist die Lösung völlig klar. Bei Anwesenheit von 0,2% Kalium-Ion in der Lösung entsteht der Niederschlag sofort, bei 0,1% erst nach 1—2 Minuten. Zur Sicherheit wird ein blinder Versuch mit destilliertem Wasser oder Chlornatriumlösung angestellt. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird durch Zusatz von Weingeist erhöht, verliert dadurch jedoch an Beweiskraft.

W. Sutthoff.

**K. Reckleben:** Über den Nachweis des Kaliums mit Weinsäure. (Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 375—376.) — Gegen die Vorschrift L. W. Winkler's (vergl. vorsteh. Ref.) trägt Verf. insofern Bedenken, als bei nicht richtiger Einhaltung der Konzentration entweder auch das Kaliumhydrotartrat gelöst bleiben oder auch bei Abwesenheit von Kaliumionen ungelöst bleibende Weinsäure eine positive Reaktion vortäuschen kann. Verf. läßt die Prüfung, wie folgt, ausführen: Zu der nicht zu verdünnten Flüssigkeit wird bei Zimmertemperatur eine

ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumhydratartrat gesetzt. Wenn statt deren eine Weinsäure-Natriumacetatlösung verwendet wird, darf wohl die Weinsäure, nicht aber das Acetat in größerem Überschuß genommen werden. Erfolgt trotz sanfter Reibung der Wandungen mit einem Glasstab keine Krystallisation, so reibt man das an dem Glasstabe hängenbleibende geringe Flüssigkeitsvolumen auf einem Uhrglase mit einem Tropfen einer etwa 10%igen Kaliumsalzlösung bis zur Krystallausscheidung und impft dann in die Untersuchungsflüssigkeit. Hierdurch findet zugleich eine Kontrolle der Verdünnung statt, indem bei zu großer Verdünnung die Krystallisation auf dem Uhrglase ausbleibt.

W. Sutthoff.

**E. Kedesdy:** Über die titrimetrische Bestimmung freier schwefliger Säure. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 601—602.) — Bei der Titration der freien schwefligen Säure mit Normalalkali und Methylorange tritt der Farbenumschlag ein, wenn die Bildung des sauren Salzes ( $\text{NaHSO}_3$ ) stattgefunden hat. Bei der Verwendung von Phenolphthalein als Indicator tritt die Rotfärbung erst ein, wenn sämtliche schweflige Säure in das neutrale Salz ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) übergeführt ist, der Farbenumschlag tritt aber nicht scharf auf, sondern allmählich und der Eintritt der Rötung ist nicht mit Sicherheit zu beobachten. Eine Bleichwirkung liegt nicht vor. Die Rötung tritt schon früher ein als der völligen Bildung des neutralen Salzes entspricht: wird die bis zur eben sichtbaren Rötung abgesättigte Säure mit einigen Tropfen Wasserstoffsperoxyd versetzt, so verschwindet die Rötung und es wird eine neue Menge Natronlauge verbraucht bis die Rötung wieder auftritt, jetzt plötzlich und mit entsprechender Stärke. Phenolphthalein ist also als Indicator nicht geeignet. — Wenn der scharfe Umschlag des Methylorange genau den Punkt anzeigt, an dem die Bildung des sauren Salzes stattgefunden hat, so muß nach der Oxydation der schwefligen Säure durch Wasserstoffsperoxyd bei weiterer Titration nochmals die gleiche Menge Lauge bis zur bleibenden Gelbfärbung verbraucht werden. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Versuche des Verf.'s gezeigt haben. Hiermit ist ein Weg zur Bestimmung freier schwefliger Säure neben Mineralsäuren gegeben, wobei man nur einer Normallösung bedarf. Man titriert mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung, in der Lösung befindet sich dann neben Sulfat Bisulfit; gibt man nun die genügende Menge Wasserstoffsperoxyd hinzu, so wird das Bisulfit in Sulfat und freie Schwefelsäure übergeführt. Der nun bis zur neuen Gelbfärbung erforderliche Zusatz von Natronlauge entspricht der Hälfte der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure.

G. Sonntag.

**A. Sander:** Über die titrimetrische Bestimmung freier schwefliger Säure. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 1057—1058.) — Verf. bestätigt (vergl. das vorstehende Referat), daß Phenolphthalein sich als Indicator bei der Titration freier schwefliger Säure nicht eignet, worauf übrigens schon vor vielen Jahren Lunge und Raschig hingewiesen haben. Aber auch der Farbenumschlag des Methylorange in der schwefligen Säure ist nicht so scharf wie bei den anderen Mineralsäuren. Sehr genau läßt sich aber die freie schweflige Säure bestimmen, wenn man sie vor der Titration mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert. Schweflige Säure durch Kochen mit Sublimatlösung zu oxydieren, gelingt nur bei sehr verdünnten Lösungen von schwefliger Säure. Setzt man jedoch zu einer Lösung von schwefliger Säure in der Kälte Quecksilberchlorid im Überschuß, so läßt sich die schweflige Säure mit Methylorange als Indicator sehr genau mit Natronlauge titrieren, wobei auf 1  $\text{SO}_2$  2  $\text{NaOH}$  gebraucht werden. Es scheint, daß beim Zusatz von Natronlauge zunächst Natriumbisulfit entsteht, das mit dem Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung bildet unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure:  $\text{NaHSO}_3 + \text{HgCl}_2 = \text{NaSO}_3 \cdot \text{HgCl} + \text{HCl}$ . — Zur Bestimmung von freier schwefliger Säure neben Schwefelsäure hält Verf. das von ihm beschriebene jodometrische Verfahren (Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, **27**, 194) für zweckmäßiger.

G. Sonntag.

**V. Hottenroth:** Bestimmungsmethode für Ameisensäure. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 598.) — Ameisensäure reagiert beim Erwärmen oder bei Gegenwart einer Kontaktsubstanz wie z. B. einer Spur konzentrierter Schwefelsäure sehr heftig mit Säureanhydriden oder Säurechloriden unter Bildung der entsprechenden Säure und Kohlenoxyd bezw. Chlorwasserstoff. Zur quantitativen Bestimmung wird die entstandene Kohlenoxydmenge volumetrisch ermittelt. Die Ameisensäure wird in einer homologen Säure oder in einem anderen indifferenten Lösungsmittel gelöst. Ist Wasser zugegen, so läßt man die auf Ameisensäure zu prüfende Flüssigkeit zunächst mit überschüssigem Essigsäureanhydrid stehen, bis das Wasser sich damit zu Eisessig umgesetzt hat, verbindet dann mit dem zum Auffangen des Kohlenoxydgases bestimmten Apparate und nimmt die Zerlegung durch Zufügen eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure vor. *Fr. Hühn.*

**E. P. Häußler:** Eine neue Farbenreaktion auf Citronensäure. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 937.) — Die citronensäurehaltige Lösung wird mit einigen ccm wässerig-alkoholischer Vanillinlösung zur Trockne verdunstet, über den Rückstand läßt man 3—4 Tropfen 25%ige Schwefelsäure laufen und erhitzt 15 Minuten auf dem Wasserbade. Der Rückstand färbt sich stark violett, löst sich in Wasser mit grüner Farbe, die nach Zusatz von Ammoniak in ein starkes Rot übergeht, das in großer Verdünnung mit Wasser sichtbar bleibt. Empfindlichkeitsgrenze zwischen 1—2 mg Citronensäure. Andere organische Säuren stören nicht, viele andere Stoffe, namentlich Zuckerarten und Eiweißsubstanzen stören, indem sie nach dem Eindunsten mit Vanillin und Schwefelsäure mit Ammoniak mehr oder weniger starke rotbraune Färbungen liefern. Es ist daher zweckmäßig, sie zu entfernen, was z. B. bei Himbeersirup gelingt, indem aus 50 ccm nach Neutralisation und Verdünnung mit 50 ccm Wasser und 75 ccm Alkohol die Säuren mit Bleiacetat gefällt und nach der Filtration mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt werden. Das Filtrat vom PbS-Niederschlag wird eingedunstet und mit konzentriertem Alkohol ein Teil des Zuckers abgeschieden. Das Filtrat wird mit Calciumcarbonat eingedunstet, die Calciumsalze mit Alkohol gereinigt. Dann weiter wie oben. *Fr. Hühn.*

**J. Hetper:** Über die oxydimetrische Bestimmung der technisch wichtigsten organischen Verbindungen. (Arch. f. Chem. u. Mikr. 1914, **7**, 72—80.) — Saure wie auch alkalische Kaliumpermanganatlösungen sind ein wichtiges Reagens zur quantitativen Bestimmung vieler organischer Körper und ihrer Mischungen, wenn die Konzentration des Permanganats, das Erhitzen des Reaktionsgemisches auf eine den Siedepunkt nicht erreichende Temperatur und, bei der Oxydation in sauren Lösungen, die Anwendung der Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure beachtet werden. Die Reaktion ist in der Regel nach 1½ Stunden beendet, wenn das Erhitzen, wie es am praktischsten geschieht, auf dem Wasserbade bei der Temperatur von 92—95° vorgenommen wird. Viele organische Körper werden in saurer Permanganatlösung um so schneller oxydiert, einer je höhern Reihe sie angehören; bei alkalischen Lösungen liegen die Verhältnisse umgekehrt. So verbrennt z. B. Methylalkohol in alkalischer Lösung innerhalb 10 Min., in saurer Lösung in 2 Stunden, Äthylalkohol entsprechend innerhalb 15 Min. bezw. 1½ Stunden. Die vollständige Oxydation zu Kohlensäure bezw. Oxalsäure in saurer bezw. alkalischer Lösung findet häufig statt unter Bildung von Zwischenprodukten (z. B. Essigsäure), die bei weiterem Kochen namentlich in alkalischer Lösung nur unvollständig angegriffen werden. Überhaupt eignen sich zur maßanalytischen Bestimmung die phosphorsäurehaltigen Permanganatlösungen besser als die alkalischen; beim Titrieren sind nur die ersteren zu verwenden. Als Vergleichsgröße für die Ergebnisse der Oxydation dient die „Grammzahl“, d. h. die Anzahl ccm N.-Permanganatlösung, die nötig sind zur Oxydation von 1 g der zu untersuchenden Substanz. So ist z. B. nach der Gleichung:  $C_3H_5(OH)_3 + 7O = 3CO_2 +$

4 H<sub>2</sub>O die Grammmzahl für Glycerin = 14000 : 92 = 152,2. Zur Ausführung des Verfahrens sind als Normalflüssigkeiten nötig: 1/2 N.-Oxalsäure mit einem Zusatz von 75 ccm konc. Schwefelsäure in 1 l und 1/2 N.-Permanganatlösung, welche 40 g Phosphorsäure im Liter enthält. Die alkalische 1/2 N.-Permanganatlösung erhält anstatt der Phosphorsäure einen Zusatz von 40 g Natriumhydroxyd. Nach mehrtägigem Stehen wird der Titer festgestellt. Zur Ausführung der Oxydation werden in einem 200 ccm-Kölbchen 25 ccm 1/2 N.-Permanganatlösung mit der Lösung einer entsprechenden Menge des zu untersuchenden Körpers in 75 ccm Wasser auf dem kochenden Wasserbade bei 92—95° erhitzt, und zwar 1/2—2 Stunden. Die noch heiße Flüssigkeit entfärbt man mit 25 ccm 1/2 N.-Oxalsäure und titriert den Überschuß mit saurer 1/2 N.-Permanganatlösung zurück. Die Menge der anzuwendenden Substanz ist so zu bemessen, daß 7—10 ccm 1/2 N.-Permanganatlösung durch sie reduziert werden. Löst sich der Körper auch mit Hilfe einiger Tropfen Phosphorsäure oder Natronlauge nicht in Wasser, so wird er mit 20 g Glaspulver vermischt und 1 g der Mischung zur Oxydation verwendet. Bei leicht siedenden Verbindungen wird ein eingeschliffenes Rückflußrohr aufgesetzt, das während des Erhitzens 2- bis 3-mal mit einigen ccm Wasser ausgespült wird. Verf. gibt die „Grammmzahl“ für eine Reihe von Substanzen an. — Auch manche Mischungen von mehr oder weniger beständiger Zusammensetzung können oxydimetrisch bestimmt werden, wenn sich ihre Grammmzahl vorher empirisch feststellen läßt, z. B. die wasserlöslichen Extraktstoffe des Tees. Ihre Grammmzahl ist gleich 133,3, da 1 ccm 1/2 N.-Permanganatlösung 3,75 mg Extrakt entspricht. Bei der Bestimmung werden 2,5 g Tee 3-mal auf bekannte Art mit siedendem Wasser behandelt, die vereinigten Auszüge auf 250 ccm verdünnt und 10 ccm in saurer Lösung 1 1/4 Stunden lang oxydiert. Die Ergebnisse, die Verf. auf diese Weise bei 10 verschiedenen Teesorten erhielt, stimmen gut überein mit denen der gewichtsanalytisch ausgeführten Bestimmungen des aschefreien Extraktes. Das Verfahren eignet sich ferner zur Bestimmung organischer Stoffe, die sich mit Hilfe eines flüchtigen Lösungsmittels extrahieren lassen, z. B. Glycerin in Alkoholäther, Salicylsäure in Alkohol, Tein in Chloroform usw. Tein verbrennt nur in alkalischer Lösung vollständig; seine Grammmzahl ist gleich 122,6, da 1 ccm 1/2 N.-Permanganatlösung 4,08 mg Tein entspricht. Bei der Bestimmung werden 2,5 g Tee mit 50 ccm Chloroform unter Zusatz von 2,5 ccm 10%-igem Ammoniak nach dem Verfahren von Keller (Cod. alim. austr. I, 264) extrahiert und 20 ccm der geklärten Flüssigkeit in einer Glasschale bei Zimmertemperatur verdunstet, mit 50%-iger Phosphorsäure befeuchtet, in warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat (gegen 70 ccm) wird mit 30 ccm alkalischer 1/2 N.-Permanganatlösung 75 Min. lang, wie oben beschrieben, erhitzt und nach Zusatz von 30 ccm 1/2 N.-Oxalsäure mit saurer 1/2 N.-Permanganatlösung titriert. Auch hier fielen bei 5 verschiedenen Teesorten die Vergleichsversuche mit den alten Bestimmungsverfahren befriedigend aus.

H. Lacour.

**R. C. Collison:** Kurze Mitteilung über die Bestimmung des Lecithins. (Journ. of the Biolog. Chem. 1912, **11**, 217—220.) — Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Lecithins, die Substanz mit wasserfreiem Alkohol zu extrahieren und den Rückstand der Extrakte auf Phosphor zu verarbeiten.

Max Müller.

**K. Sagel:** Zum Saponin-Nachweis. (Pharm. Zentralh. 1914, **55**, 268 bis 269.) — Der bisherige Saponin-Nachweis mit konc. Schwefelsäure läßt sich durch Zusatz von Essigsäureanhydrid wesentlich beschleunigen und verstärken. Etwas Saponin wird auf einem Uhrglase mit zwei Tropfen Essigsäureanhydrid mit einem Glasstabe verrieben und mit einem Tropfen konc. Schwefelsäure — durch Hinzufließen vom Rande aus — versetzt. Die Reaktion tritt nicht, wie bisher, erst nach etwa 1/2 Stunde, sondern sofort ein. Gereinigtes Saponin der Firma Kahlbau m - Berlin

lieferte deutliche hellrote Färbungen vom Farbentone verdünnter Fuchsinlösungen. Cholesterin, Kopaivabalsam und Harze, die mit genannten Reagenzien ebenfalls reagieren, liefern andere, damit nicht zu verwechselnde Farbentöne. *W. Pleißner.*

**E. Pinoff und K. Gude:** Einfacher qualitativer und quantitativer Nachweis der Lävulose neben anderen Zuckerarten. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 625—626.) — Die Ammoniummolybdat-Reaktion wird in folgender Weise ausgeführt: 6 g feingepulvertes Ammoniummolybdat werden in 5 ccm Wasser heiß gelöst, auf 40° abgekühlt und diese Lösung zu 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit, die höchstens 1 g und nicht weniger als 0,03 g Zucker und keine freie Säure enthalten darf, zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß sich alles durch das Abkühlen ausgeschiedene Ammoniummolybdat in den 10 ccm Flüssigkeit befindet. Die Mischung wird nun bei 40° 15 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, worauf bei Gegenwart von Lävulose Blaufärbung eintritt. Die einzige Zuckerart, die bei höherer Konzentration als 1 g in 5 ccm Blaufärbung hervorruft, würde die Dextrose sein; enthielte die zu untersuchende Lösung 20% Dextrose, so würde sich bei der angegebenen Reaktion eine geringe Blaufärbung ergeben, die genau so stark wäre, als wenn die Lösung 0,03 g Lävulose enthielte. Eine Verwechslung ist danach ausgeschlossen. Zu einem quantitativen colorimetrischen Verfahren läßt sich die Reaktion nicht benutzen, weil die Stärke der Blaufärbung nicht im genau gleichen Verhältnis zu der vorhandenen Menge Lävulose wächst. Dies gelang jedoch mit Hilfe der Diphenylamin-Reaktion: 2,5 ccm lävulosehaltige Lösung, 2,5 ccm 96%iger Alkohol, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäuregemisch (750 ccm 96%iger Alkohol und 200 ccm Schwefelsäure 1,84) und 0,1 g Diphenylamin werden 15 Minuten am Rückflußkühler auf 70° erhitzt, dann noch weitere 3 Minuten vom Sieden des Alkohols an gerechnet im Kochen erhalten und sofort abgekühlt. Man gießt die blaue Lösung in ein Meßgefäß und fügt soviel Alkohol hinzu, daß die Lösung hellblau ist und im Spektralapparat gerade noch die Absorptionsbande ( $\mu=500-550$ ) erkennen läßt. Es sind dann 0,036% Lävulose in der Lösung, also 0,9 mg in 2,5 ccm enthalten, ein Menge, die auf diese Weise gerade noch nachgewiesen werden kann. Der Zuckergehalt der Lösung soll 10% nicht übersteigen, keinesfalls mehr als 20% betragen, da eine 25%-ige Dextroselösung eine Blaufärbung gibt, die 0,1% Lävulose entspricht.

*G. Sonntag.*

**O. Fallada, E. Stein und J. Ravnikar:** Zur Frage der Anwendbarkeit der Tollens-Krüger'schen Methode zur Bestimmung von Pentosanen. (Öster. ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. 1914, **43**, 425—432.) — Verff. gelangen zu dem Ergebnis, daß die von Jäger und Unger (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1902, **35**, 4440 und 1903, **36**, 1222) vorgeschlagene Verwendung von Barbitursäure zur Fällung des Furols zu beachten sei, da sie im Vergleich zu der Phloroglucinmethode beim Vorhandensein von Saccharose bedeutend genauere Ergebnisse liefert.

*P. W. Neumann.*

**Th. Koydl:** Über die Bestimmung der Pektinsubstanzen in Produkten der Zuckerfabrikation. (Öster.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. 1914, **43**, 208—231.) — Die Bestimmung geschah durch Ermittlung der beiden Komponenten, des Arabans durch die Furol-Phloroglucin-Methode nach Tollens-Krüger, des Galactans nach der Schleimsäuremethode von Creydt unter gewissen vom Verf. vorgenommenen Modifikationen.

*P. W. Neumann.*

**E. Bornemann:** Extraktion im besonderen feinpulveriger Massen. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 833—834.) — Um pulverförmige Massen im Soxhlet-Apparat schneller ausziehen zu können, haben Kardos und Schiller (*Z.* 1914, **27**, 337) vorgeschlagen, in die Mitte des Extraktionsgutes ein umhülltes, mit Löchern versehenes Glasrohr einzuführen. Bei Stampfasphaltnmehl u. dergl. genügt diese Anordnung

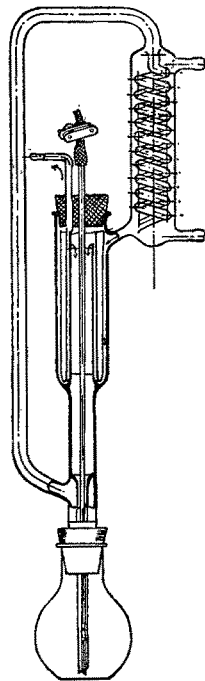
nicht. Man nimmt daher eine Hülse aus Filtermaterial mit einem durch die Mitte ihres Bodens dicht hindurchgeführten Rohr, welches am unteren Ende offen ist. Zuvor bringt man auf den Boden des Apparates einen mit Randeinschnitten versehenen Glasring. Zur Beschleunigung des Arbeitens verwendet man einen Apparat ohne Heberohr bezw. mit offenem Boden, sodaß die gesättigten Lösungen direkt in den Kolben zurückfließen können. Um die auftropfende Flüssigkeit gut zu verteilen, stülpt man über die Hülse einen Rundkolben mit kurzem Hals und seitlichen Öffnungen. Die durch Gebrauchsmuster geschützten Hülsen und Apparate werden von Macherey, Nagel & Comp. in Düren und von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin vertrieben.

*P. Buttenberg.*

**J. Marek:** Ein von innen elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr für die organische Analyse. (Journ. prakt. Chemie 1913, 87, 287—288.) — Die Erhitzungsvorrichtung besteht aus einer Spirale, die man sich aus einem 0,3—0,5 mm dicken, 60—70 cm langen, mit einer 1 mm dicken Asbestsehnur spiralförmig unwundenen Platindraht anfertigt; die Enden werden durch Ansatzröhren geführt und eingeschmolzen. Der Verbrauch an elektrischer Energie beträgt bei einem 0,3 mm starken Platindraht etwa 400 Watt. Die Verbrennung wird in einem Porzellanschiffchen oder einem Röhrchen aus Jenaer oder Quarz-Glas vorgenommen.

*G. Sonntag.*

**A. Golodetz:** Über neue Apparate zur quantitativen Dialyse. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 259—260.) — Die quantitative Entfernung und Ermittlung kristalloidgelöster Stoffe aus einem Gemisch, wie es in Blut, Milch, tierischen Organen, Sekreten, Nahrungsmitteln etc. vorliegt, scheidet meist an der Umständlichkeit der Dialyse, zu der so große Mengen Wasser verbraucht werden, daß das in das Wasser übergegangene Krystalloid kaum noch gewonnen werden kann. Verf. hat diesem Übelstande abgeholfen, indem er einen Dialysierapparat (s. Fig.) nach Art der Soxhlet'schen Extraktionsapparate konstruiert hat. Verf. fand bei verschiedenen Versuchen auf dem Gebiete der physiologischen und gerichtlichen Chemie, daß es bei Anwendung von Pergamentpapierschlauch genügte, 5—7 Stunden zu dialysieren, um 98—99% der dialysablen Bestandteile zu bekommen. Um die Beendigung der Dialyse zu erkennen, entnimmt man etwa nach dieser Zeit aus dem Dialysierzylinder kleine Proben und prüft sie auf Abdampfdruckstand oder auf einen bestimmten Bestandteil. Die Temperatur des Wassers im Dialysierzylinder beträgt, da dieser sich unmittelbar über dem Siedekolben befindet, stets etwa 40—50° C. Da diese Temperatur für manche Operationen zu hoch ist, muß die Siedetemperatur herabgesetzt werden, was man dadurch erzielt, daß man den oberen Zylinder mit einem Gummistopfen verschließt und mit der Wasserstrahlpumpe verbindet. Bei einem Vakuum von 30—40 mm Druck kann man das Dialysat bei 40—45° C zum Kochen bringen, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen. Um unruhiges Sieden und Stoßen zu vermeiden, ist diese Konstruktion mit einem Capillarrohr versehen, durch welches beständig Luft in den Kolben eintritt. Den Vertrieb der Apparate haben die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin übernommen.



*Fr. Hühn.*

**S. Neumann:** Neuerung an optischen Beobachtungsrohren. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 520—521.) — Verf. hat ein Polarisationsrohr aus Glas konstruiert,



dessen beiderseitige Enden trichterförmig erweitert sind. Die ebenfalls konisch ausgedrehte Fassung ist in der Richtung der Längsachse in zwei Teile zerschnitten, die der Röhre angelegt und dann durch einen darüber zu schraubenden Ring zusammengehalten werden. Es ist bei dieser Konstruktion ausgeschlossen, daß die Fassung beim Aufschrauben des Deckels nach vorne rutscht, was bei den gewöhnlichen Polarisationsrohren mit gekitteter Fassung vorkommen und infolge der damit verbundenen Verlängerung des Rohres eine fehlerhafte Ablesung bedingen kann. Das konisch endigende Polarisationsrohr bietet noch weitere Vorteile: das Ankitten der Fassungen fällt fort, die Abwesenheit eines Kittes ermöglicht es, Beobachtungen in lacklösenden Flüssigkeiten, wie Äther, Benzol etc. vorzunehmen. Es genügt, seltener gebrauchte Rohrlängen ohne Fassung vorrätig zu halten, da die Fassung für alle Rohre gleich und daher leicht auszuwechseln ist. Durch die trichterförmig erweiterten Enden lassen sich die Rohre bequem füllen, kleinere Luftbläschen werden in den Konus getrieben, um sie aus dem Gesichtsfelde zu entfernen. Die Beobachtungsrohre sind auch aus Quarz oder Porzellan herstellbar und können, da ein schmelzbarer Kitt nicht vorhanden ist, zu optischen Beobachtungen bei hohen Temperaturen verwendet werden. Den Vertrieb der Rohre hat die Firma Franz Schmidt & Haensch, Berlin S 42, übernommen.

*Fr. Hühn.*

**H. Wüstenfeld und Th. Foehr:** Die Pyknometerspindel, ein neues Instrument zur Alkoholbestimmung. (Deutsche Essigind. 1914, 18, 114 bis 116 und 125—127.) — Bei der Spindelung von Alkoholwassermischungen ist die Stengelbenetzung und deshalb das Ergebnis der aräometrischen Alkoholbestimmung in hohem Grade von der Reinheit der Flüssigkeitsoberfläche und der einzutauchenden Spindel abhängig. Herr Klemann hat in der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe eine Pyknometerspindel konstruiert, die ein ablesbares Quantum der zu prüfenden Flüssigkeit aufnimmt, worauf das Gewicht von Spindel und Inhalt durch Einsenken in Toluol, das wegen seiner großen Oberflächenreinheit eine gleichmäßige Ausbildung des capillaren Wulstes ermöglicht, ermittelt wird. Das zweckmäßig eingerichtete Instrument soll die Vorteile der leichten Handhabung des Aräometers mit der Genauigkeit der pyknometrischen Messung vereinigen.

*W. Swithoff.*

**J. V. Dubsky:** Die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen nach Fritz Pregl. (Chem.-Ztg. 1914, 38, 505—506 und 510—511.)

**Scheermesser:** Über enzymatische Energiemessungen. (Apoth.-Ztg. 1913, 28, 752—754.)

**A. J. van Eyndhoven:** Über Ammoniak- und Stickstoffbestimmung. (Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 472.)

**Knublauch:** Über Ammoniak- und Stickstoff-Bestimmung. (Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 425—431.)

**G. Romijn:** Eine neue Methode zur Bestimmung der Salpetersäure. (Zeitschr. analyt. Chem. 1911, 50, 566—570.) — Vgl. Z. 1912, 24, 536.

**A. Quartaroli:** Über die Bestimmung von Nitraten mit Ameisensäure. (Staz. sperim. agrar. ital. 1912, 44, 210—213.)

**H. Apitzsch:** Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen. (Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 503—504.)

**J. F. Sacher:** Maßanalytische Bestimmungen mit Hilfe des Geruchsinnes. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 1222.)

**H. Klopstock:** Neuerungen am Extraktionsapparat nach Soxhlet. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 991.)

**R. Kempf:** Ein Apparat zur Extraktion wärmeempfindlicher Lösungen. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 774.)

**A. A. Besson:** Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 1035.)

- A. Scholz:** Ein neues heizbares Colorimeter. (Chem.-Ztg. 1914, 38, 497—498.)  
**J. Kurzmann:** Das neue Multiviskosimeter. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 234.)  
**E. Peschek:** Ein Kühler für Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungen aus einem Stück. (Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 176.)  
**C. Bunge:** Eine neue Form des Allihn'schen Filtrierröhrchens nebst Zubehör. (Pharm. Zentrbl. 1913, 54, 1263—1264.) Das Röhrchen ist am oberen Ende trichterförmig erweitert.  
**L. Kopa:** Ersatz für Platin. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 754.)  
**K. Retter:** Kulturschalen statt Uhrgläser. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 1223.)

### Milch und Käse.

**Herramhof:** Die Prüfung der Milch auf Verfälschung und die Wichtigkeit der Bestimmung des spezifischen Gewichtes im Serum zum Nachweis der Milchfälschung durch Wässerung. (Molk.-Ztg. Hildesheim 1914, 28, 115—118.) — In der Mischmilch einer Meierei, welche die Milch von etwa 100 Kühen verarbeitet, ist vom Juni bis zum Februar monatlich einmal das Fett, das spezifische Gewicht direkt sowie im Serum (durch Selbstsäuerung und durch Essigsäurezusatz gewonnen) bestimmt worden. Daran haben sich einige Versuche an gewässelter Milch angeschlossen. Das spezifische Gewicht des Milchserums bleibt ziemlich konstant; die Schwankungen sind nicht so groß wie beim spezifischen Gewicht direkt. Die Erniedrigung des spezifischen Gewichtes des Serums beim Wässern entspricht der Höhe des Zusatzes. Das Spontanserum ist dem Essigsäureserum vorzuziehen. Das spezifische Gewicht des Serums zeigt nach 3 Tage, zuweilen selbst 4 Tage nach erfolgter Gerinnung konstante Werte. Trübe Sera, die leicht höhere Zahlen geben, können mittels Tierkohle geklärt werden. *P. Buttenberg.*

**G. Knappe:** Eine Methode zum schnellen Nachweis eines Wasserzusatzes in der Milch. (Chem.-Ztg. 1914, 38, 941.) — 10 ccm Milch werden im Reagensglas mit einem Tropfen Lablösung versetzt und 2 Minuten ins Wasserbad von 35—40° eingestellt. Beim Beginn des Gerinnens rührt man mit einem Platindraht kräftig durch. Das Ganze gießt man in ein engmaschiges Drahtnetz, das in ein Glasrohr eingefügt ist. Das letztere ist nach unten verjüngt und in 10 ccm eingeteilt. Der im Drahtnetz zurückbleibende Quark wird durch Drücken mit einem Glasstab möglichst vom Serum befreit. Gewässerte Milch pflegt vorzuliegen, wenn sich über 8 ccm Serum im Röhrchen ansammeln. *P. Buttenberg.*

**R. Pfister:** Refraktometrische Milchuntersuchung. (Jahresbericht 1914 des Chemischen Untersuchungsamtes Hagen i. W.) — Die Bestimmung der Lichtbrechung des Chlorcalciumserums hat die Begutachtung der Milch wesentlich unterstützt. *C. Mai.*

**H. Lührig:** Weitere Beiträge zur Beurteilung der Milch auf Grund der Lichtbrechung des Chlorcalciumserums. (Molk.-Ztg. Hildesh. 1914, 28, 741—743.) — Die Milch von 53 Kühen eines Musterstalles wurde untersucht. Die Schwankungen der Refraktion der Sera waren folgende:

Refraktion	Morgenmilch	Abendmilch
unter 36	1	1
zwischen 36,1 und 37	8	5
„ 37,1 „ 38	6	10
„ 38,1 „ 39	22	20
„ 39,1 „ 40	14	15
über 40,1	2	2