Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 10.

15. November 1905.

10. Band.

Über eine quantitative Bestimmung des Vanillins¹⁾.

Von

Jos. Hanuš.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Nahrungsmittelchemie an der
k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.

Seinerzeit habe ich eine quantitative Bestimmung des Vanillins in wässrigen Lösungen ausgearbeitet, die auf der Ausfällung des genannten Aldehydes durch p-Bromphenylhydrazin beruhte, wobei das gefällte p-Bromphenylhydrazon des Vanillins zur Wägung gebracht wurde²⁾. Da die erhaltenen Ergebnisse sehr befriedigend waren, suchte ich das Verfahren nicht allein zur Bestimmung von Vanillin in der Vanille, sondern auch in verschiedenen vanillinhaltigen Waren in Anwendung zu bringen. Der praktischen Ausnutzung des Verfahrens stellten sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten in den Weg, die einerseits in der Unbeständigkeit des p-Bromphenylhydrazins, andererseits in der schwierigen Gewinnung von fettfreien Vanillinextrakten lagen. Dieser Schwierigkeiten wegen sah ich mich gezwungen, nach anderen Stoffen, die Vanillin zu fällen imstande sind, zu suchen, bei welchen eine vollkommene Reinheit der Lösung nicht die notwendige Bedingung wäre. Da ich nun gefunden habe, daß Hydrazine dieser Aufgabe nicht imstande sind gerecht zu werden — ich versuchte unter anderem auch das Thiosemikarbazid, welches wohl aus wässrigen Lösungen eine weiße graupenförmige Substanz, das Thiosemikarbazon des Vanillins, jedoch nicht quantitativ fällt —, ging ich über zu den Hydrazinderivaten der fetten und aromatischen Säuren (mit deren Darstellung sich Curtius und seine Schule beschäftigen), welche mit Aldehyden oder Ketonen feste in Wasser unlösliche Produkte liefern. Daß man mittels der Hydrazide wirklich zu dem Ziele gelangen kann, läßt sich aus der quantitativen Ausfällung des Zimtaldehydes mittels Semioxamazid³⁾ aus wässriger Suspension schließen. Ich habe nun nur die Hydrazide berücksichtigt, die sich durch ihre Eigenschaften für die quantitative Bestimmung am besten eignen und deren Kondensationsprodukte mit den Aldehyden in Wasser unlöslich sind. Obgleich durch Curtius und seine Schüler Verbindungen der Hydrazide mit Vanillin nicht hergestellt worden sind, so beabsichtige ich doch nicht sie alle in dieser Arbeit zu beschreiben, sondern ich will nur die Einzelheiten über jenes Produkt anführen, welches sich für unsere Zwecke eignet, und mich bei den übrigen darauf beschränken, anzugeben, in welcher Weise sie sich abscheiden.

¹⁾ Vorgelegt der böhmischen Kaiser Franz Josef's Akademie der Wissenschaften in Prag.

²⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 531.

³⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 817.

Das Semioxamazid ruft in wässriger Vanillinlösung nach einiger Zeit eine weißliche Trübung hervor, die sich mit der Zeit zu Flocken zusammenballt, welche sich leicht absetzen. Das Verhältnis des ausgeschiedenen Azons zum angewendeten Vanillin zeugt jedoch nicht für einen quantitativen Verlauf der Reaktion.

Das Hydrazid der Oxalsäure $\begin{pmatrix} \text{CO.NH.NH}_2 \\ | \\ \text{CO.NH.NH}_2 \end{pmatrix}$ bewirkt zuerst eine schwache Gelbfärbung der wässrigen Vanillinlösungen, worauf dann nach längerer oder kürzerer Zeit — je nach der Menge des Vanillins in der Lösung — die Flüssigkeit zu opalisieren anfängt, sich milchig trübt und bei größerer Konzentration zu einer durchsichtigen gelatinösen Masse erstarrt. Schüttelt man die Lösung, so ballt sich die Trübung in weiße Flocken zusammen, die sich schnell absetzen. Der Niederschlag ist Vanillinoxalhydrazid. Obschon die bei bestimmter Verdünnung ausgeführten quantitativen Versuche günstig ausfielen, wurde doch von einer Ausarbeitung der Methode abgesehen, da sich bei späteren Versuchen besonders mit der Vanille das Hydrazid nicht bewährte.

Auch bei den anderen Hydraziden der zweibasischen Fettsäuren (Malon- und Bernsteinsäure) sind die Lösungsverhältnisse, sowie die Abscheidungsvorgänge durchweg ähnliche, aus welchem Grunde zu den Hydraziden aromatischer Säuren übergegangen wurde.

Das Benzylhydrazon des Vanillins habe ich seinerzeit schon beschrieben. Das durch das Salicylsäurehydrazid ($\text{C}_6\text{H}_4\text{.OH.CO.NH.NH}_2$) ausgefällte Produkt eignet sich wegen seiner ziemlich großen Löslichkeit nicht zur Bestimmung des Vanillins.

Ein für analytische Zwecke sehr geeignetes Fällungsmittel des Vanillins ist dagegen das Hydrazid der m-Nitrobenzoesäure $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \swarrow \text{CO.NH.NH}_2 (1) \\ \searrow \text{NO}_2 (3) \end{matrix} \right)$. Diese krystallinische Substanz vom Schmelzpunkte 152° löst sich in warmem Wasser und Alkohol auf und ist an der Luft beständig. Die wässrige Lösung bewirkt schon in der Kälte in Vanillinlösungen eine Trübung, die im Laufe der Zeit immer intensiver wird und durch Schütteln sich zu gelben Flocken zusammenballt, die sich am Boden des Gefäßes festsetzen. Das abgeschiedene Produkt ist krystallinisch und besteht aus langen Nadeln, die zu pinselförmigen Aggregaten geordnet sind. In Alkohol löst es sich in der Kälte ziemlich schwer und krystallisiert aus dieser Lösung besonders nach dem Impfen in starkverfilzten gelben seidenglänzenden Nadelchen. In kaltem Wasser löst es sich nicht, in warmem nur unbedeutend. Die nicht krystallisierte Substanz schmilzt bei $209\text{--}210^\circ$, aus Alkohol umkrystallisiert bei 213° (unkorr.). Um sicher zu stellen, ob das abgeschiedene Produkt m-Nitrobenzhydrazinvanillin ist, bestimmte ich den Stickstoff (nach Dumas) sowohl gleich in der abgeschiedenen — um zu erkennen ob sie sich rein abscheidet — sowie in der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz.

Im ersten Falle ergaben 0,1610 g Substanz 20,5 ccm Stickstoff bei $t = 22^\circ$ und $B = 742$ mm, also 13,69 % Stickstoff;

im zweiten Falle lieferten 0,1605 g Substanz 19,6 ccm Stickstoff bei $t = 23^\circ$ und $B = 751$, also 13,20 % Stickstoff.

Für Vanillin-m-nitrobenzhydrazin $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \swarrow \text{NH.N=CH-C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \swarrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{OH} \end{matrix} \\ \searrow \text{NO}_2 \end{matrix} \right)$ berechnen sich 13,37 % Stickstoff.

Wie schon bei der Bestimmung des Zimtaldehydes durch Semioxamazid beobachtet worden war, läßt sich in bestimmten Konzentrationen der Aldehyd quantitativ

aus der Lösung ausfällen, wobei die Vollständigkeit der Fällung von der Zeit und die Geschwindigkeit von der Konzentration abhängig ist; je konzentrierter die Lösung ist, bzw. je mehr Aldehyd im Wasser suspendiert ist, um so schneller und quantitativer scheidet sich das Azon aus. Sehr stark verdünnte Lösungen nehmen anfangs eine gelbe Farbe an und erst nach längerer Zeit setzt sich am Boden des Gefäßes ein Niederschlag ab.

Dieselben Verhältnisse lassen sich auch bei der Bestimmung des Vanillins durch m-Nitrobenzhydrazid erwarten und es ist deshalb notwendig, damit bis zu einer gewissen Grenze der Einfluß der Zeit ausgeschlossen werde, mit gleichem Flüssigkeitsvolumen zu arbeiten. Nach zahlreichen Informationsversuchen wurde folgendes Verfahren als das sicherste und am schnellsten zum Ziele führende gewählt:

Eine gewisse Menge Vanillin wurde in einem Erlenmeyer-Kolben in 50 ccm Wasser bei etwas erhöhter Temperatur gelöst, sodann das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretisch erforderlichen Menge m-Nitrobenzhydrazid (nimmt man 0,12 g Vanillin, so genügen 0,20 g Hydrazid), in 10 ccm heißen Wassers gelöst, zugesetzt, zugestöpselt und 24 Stunden stehen gelassen. Die konzentrierteren Lösungen (0,1 g Vanillin in 50 ccm) trüben sich sogleich, verdünntere (0,05 g in 50 ccm) erst nach 5—10 Minuten. Von Zeit zu Zeit wird geschüttelt, damit sich die Trübung zu Flocken zusammenballt und nach 24 Stunden, wenn der Geruch nach Vanillin verschwunden ist, durch einen mit Asbest beschichteten und bei 100° getrockneten gewogenen Gooch'schen Tiegel filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen, bis keine Reaktion mit ammoniakalischer Silbernitratlösung mehr eintritt, und im Lufttrockenschranke bei 100—105° getrocknet. Der schwach gelbliche Niederschlag bräunt sich nach 10 Minuten im Trockenschranke und nimmt eine glasige Beschaffenheit an, aber nach weiteren 15 Minuten verliert er wieder diese Eigenschaft und nimmt die ursprüngliche Form und Farbe wieder an. Zur vollständigen Trocknung des Produktes genügen 2 Stunden. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4829 rechnet man die gewogene Menge des Kondensationsproduktes auf Vanillin um:

Versuch No.	Angewendetes Vanillin	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Gefunden an Vanillin	Differenz	Gefunden an Vanillin in % der angewendeten Menge
1	0,1090 g	0,2230 g	0,1091 g	+ 0,1 mg	100,11 %
2	0,1070 "	0,2210 "	0,1067 "	— 0,3 "	99,74 "
3	0,1063 "	0,2205 "	0,1065 "	+ 0,2 "	100,16 "
4	0,0728 "	0,1495 "	0,0722 "	— 0,6 "	99,17 "
5	0,0546 "	0,1135 "	0,0548 "	+ 0,2 "	100,38 "
6	0,0415 "	0,0850 "	0,0410 "	— 0,5 "	98,89 "

Nach diesen Ergebnissen ist m-Nitrobenzhydrazid ein sehr gutes Fällungsmittel für die quantitative Bestimmung des Vanillins; es genügt, nur die entsprechende Verdünnung (von 0,05—0,15 g Vanillin auf 50 ccm Wasser) einzuhalten und 24 Stunden auf die vollständige Ausfällung zu warten. Bei größerer Verdünnung, 100—200 ccm, braucht die Reaktion längere Zeit, um quantitativ zu verlaufen, denn wenn nach 24 Stunden filtriert worden war, trübten sich die Filtrate durch das ausgeschiedene Kondensationsprodukt noch weiter. Es wurde daher bei den weiteren Versuchen die oben angeführte Arbeitsweise eingehalten.

Die Bestimmung von Vanillin in der Vanille.

Bei der bisherigen Ausführungsweise der Bestimmung des Vanillins in der Vanille muß man zweimal im Scheidetrichter ausschütteln, und zwar zunächst die ätherische Lösung des Vanillins mit saurem Schwefligsaurem Natrium und Wasser und darauf nach Zerlegung der Bisulfitverbindung wieder mit Äther, worauf nach dem Verdunsten desselben das Vanillin gewichtsanalytisch bestimmt wird. Da das Ausschütteln ein in der Analyse nicht gerade bevorzugtes Verfahren ist, suchte ich einen anderen Weg ausfindig zu machen, bei welchem ein wiederholtes Ausschütteln nicht notwendig ist. Zu diesem Zwecke versuchte ich das m-Nitrobenzhydrazid. Die größten Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Vanillins in der Vanille bereitet das Fett, das in einer Menge von etwa 6 % in diesem Gewürz enthalten ist. Ich versuchte aus diesem Grunde das Vanillin durch Extrahieren mit Wasser und dann, als diese Methode mißglückte, durch Sublimation, aber auch da ohne Erfolg, zu gewinnen. Es blieb also nichts übrig, als wieder zur Extraktion mit Äther zurückzugreifen, um alles in der Vanille enthaltene Vanillin zu gewinnen, die ätherische Lösung des Vanillins und Fettes zu verdunsten, durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade das Vanillin in Lösung zu bringen, wobei das Fett schmilzt. Mit der in der angeführten Weise erzielten Lösung wurden dann quantitative Versuche ausgeführt.

Zunächst habe ich Versuche darüber angestellt, ob beim Verdunsten des Äthers etwa Verluste an Vanillin eintreten. Diese Bestimmungen wurden mittels m-Nitrobenzhydrazids ausgeführt.

Abgewogene Mengen Vanillin wurden in 50 ccm Äther gelöst, derselbe auf dem auf 60° erwärmten Wasserbade vertrieben, der Rückstand bei derselben Temperatur in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Lösung von 0,2 g m-Nitrobenzhydrazid gefällt, worauf in bekannter Weise vorgegangen wurde. Die Ergebnisse waren folgende:

Angewandetes Vanillin	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Vanillin gefunden
a) 0,0905 g	0,1865 g	0,0900 g = 99,51 %
b) 0,0875 „	0,1707 „	0,0868 „ = 99,17 „

Das Verdunsten des Äthers bei 60° bringt also keine nennenswerten Verluste an Vanillin mit sich.

Von Fett hoffte ich das Vanillin durch Naftionsaures Baryum zu befreien. Es führt nämlich das deutsche Reichspatent No. 124 229 an, daß man aus wässerigen Lösungen oder in Gegenwart anderer Lösungsmittel Aldehyde durch 10 %-ige Lösung des obenerwähnten Salzes in Form krystallinischer Verbindungen erhalten kann; indessen ließ sich diese Reaktion wegen ihres nichtquantitativen Verlaufes nicht in Anwendung bringen. Auch der Versuch, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, welches wohl das Fett, nicht aber auch das Vanillin löste, mißglückte. Ich versuchte also das Vanillin mit m-Nitrobenzhydrazid in Gegenwart von Fett zu fällen und dieses letztere aus dem Niederschlage mit Petroläther von niedrigem Siedepunkte zu entfernen. Die Informationsversuche zeigten folgende Ergebnisse:

Abgewogene Mengen Vanillin wurden in 50 ccm Äther in einem Erlenmeyer-Kolben gelöst, 1 g Fett zugesetzt (also mehr als in der Vanille auf dieselbe Menge Vanillin entfällt), der Äther wurde bei 60° verdunstet, der Rest in 50 ccm Wasser aufgenommen und als sich das Vanillin gelöst hatte, mit m-Nitrobenzhydrazid (10 ccm Lösung, 0,2 g enthaltend) gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt des Kolbens

dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt, wobei jedesmal die gelbe klare Fettlösung durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert wurde, worauf erst der Niederschlag in den Tiegel gebracht, mit Wasser, dann mit Petroläther gewaschen und nach dem Trocknen gewogen wurde; es wurde gefunden:

Angewandetes Vanillin	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Vanillin gefunden
a) 0,1020 g	0,2090 g	0,1026 g = 100,60 %
b) 0,0860 „	0,1775 „	0,0856 „ = 99,57 „

Es läßt sich also das Fett in der angegebenen Weise ohne Einfluß auf das quantitative Ergebnis der Vanillin-Bestimmung entfernen.

Auf Grund dieser vorläufigen Versuche ging ich bei der analytischen Bestimmung des Vanillins in der Vanille in folgender Weise vor: Etwa 3 g Vanille, in kleine Stückchen zerschnitten, wurden 3 Stunden mit Äther extrahiert, wobei eine möglichst kleine Menge desselben (höchstens 50 ccm) in Anwendung kam. Die ätherische Lösung wurde im Wasserbade von 60° verdunstet, der Rest in einer kleinen Menge Äther gelöst und durch ein kleines Filterchen in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert¹⁾, gründlich mit Äther gewaschen, wieder verdampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen, $\frac{1}{4}$ Stunde in dem Wasserbade von 60° stehen gelassen, bis sich alles Vanillin gelöst hatte, kräftig durchgeschüttelt und die so erhaltene Emulsion mit 0,2 g m-Nitrobenzhydrazid in der bekannten Weise gefällt. Der Kolben blieb noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade, dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bei der Filtration wurde zuerst das Fett dreimal mit Petroläther extrahiert und weiter verfahren, wie oben angegeben ist. Die getrockneten Niederschläge waren nur schwach bräunlich.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Angewandete Vanille	Erhaltenes Kondensationsprodukt	Vanillin gefunden
a) 4,4844 g	0,2157 g	0,1042 g = 2,32 %
b) 3,1839 „	0,1528 „	0,0738 „ = 2,31 „

Die Ergebnisse waren also in beiden Fällen übereinstimmende.

Um den quantitativen Verlauf dieser Methode zu prüfen, fügte ich zu einer bestimmten Mengen Vanille von bekanntem Gehalt an Vanillin gewogene Mengen desselben zu und extrahierte dann.

Zu 1,5815 g Vanille, die wie oben angegeben analysiert worden war, wurden 0,0414 g Vanillin zugewogen. An Hydrazid wurde gefunden 0,1595 g, was 0,0770 g Vanillin entspricht; subtrahieren wir die zugewogene Menge Vanillin, so bleiben 0,0356 g auf die Vanille, d. i. 2,25 %, eine Zahl, die mit den oben angegebenen sehr gut übereinstimmt und für den quantitativen Verlauf der Reaktion Zeugnis ablegt.

Auch in den alkoholischen Vanille-Extrakten läßt sich auf diese Weise die Menge des Vanillins ermitteln; man muß aber vorerst den Alkohol aus einem bestimmten Volumen bei mäßiger Temperatur abdampfen, da das sich ausscheidende Kondensationsprodukt im Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Den Rückstand nimmt man dann mit 50 ccm Wasser auf und fällt das Vanillin mit der angegebenen Menge Reagens.

¹⁾ Um einerseits die mitgerissenen feinen Bruchteile der Vanille, andererseits auch diejenigen Stoffe, die durch das Verdunsten des Äthers an Löslichkeit eingebüßt haben, zu entfernen.

Schlechtere oder schon extrahierte Vanillesorten, auf welchen Krystalle von Vanillin nur in geringer Menge oder gar nicht vorkommen, werden hie und da durch Aufsublimieren von Benzoesäure oder Acetanilid verfälscht. Auf die Verfälschung mit Benzoesäure machte Lecomte¹⁾ aufmerksam und er weist sie durch die Phloroglucinreaktion nach; erscheint diese nicht, so sind die Krystalle kein Vanillin. Zu einem solchen Beweis in qualitativer wie quantitativer Weise eignet sich ebenfalls die hier angegebene Methode. Die Benzoesäure steht der qualitativen, sowie quantitativen Bestimmung des Vanillins mittels m-Nitrobenzhydrazid nicht im Wege.

0,0811 g Vanillin und 0,06 g Benzoesäure wurden in der Wärme in 50 ccm Wasser gelöst und gefällt; gewogen wurden 0,1670 g Kondensationsprodukt, was 0,0806 g Vanillin = 99,43% der angewendeten Menge entspricht. Es läßt sich also auch in diesem Falle der Wert der Vanille bestimmen.

Ebenso wenig stört die Anwesenheit des Acetanilids die quantitative Ausscheidung des Vanillins.

Auch neben Kumarin, welches, wie Albert Leach²⁾ anführt, oftmals als Ersatz des Vanillins in alkoholischen Vanille-Extrakten dient, kann man ohne einen Fehler zu begehen, Vanillin quantitativ bestimmen. Einige gewichtsanalytisch verfolgte Versuche haben dies vollends bestätigt.

Interessant ist ferner, daß sich Vanillin auch in Gegenwart von reduzierenden Zuckerarten auf die angegebene Weise bestimmen läßt. Wie durch die qualitative Prüfung nachgewiesen wurde, geben weder Aldosen noch Ketosen mit m-Nitrobenzhydrazid in wässriger Lösung Fällungen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die diesbezüglichen quantitativen Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Angewandetes Vanillin	Zugefügt	Kondensationsprodukt erhalten	Vanillin gefunden	Differenz	Vanillin, gefunden in % der angewendeten Menge
0,1034 g	2 g Glykose	0,2125 g	0,1026 g	−0,8 mg	99,24 %
0,0926 „	2 „ Fruktose	0,1890 „	0,0913 „	−1,3 „	98,56 „
0,0590 „	2 „ Honig	0,1235 „	0,0594 „	+0,4 „	100,67 „

Nach der geschilderten Methode kann man also Vanillin in Vanillinzucker direkt bestimmen, nur in dem Falle, wo die Menge an Vanillin sehr gering wäre, müßte man freilich auch bei derartiger Ware das Vanillin mit Äther extrahieren und nach dem Entfernen des Äthers bestimmen.

Die Salicylsäure, die zum Konservieren benutzt wird und also auch in die Ätherlösung des Vanillins mit übergehen kann, hat ebenfalls keinen Einfluß auf die Ergebnisse: 0,099 g Vanillin und 0,060 g Salicylsäure lieferten 0,1920 g Hydrazon oder 0,0988 g Vanillin = 99,7% der angewendeten Menge.

Es läßt sich also das Vanillin mit m-Nitrobenzhydrazid überall dort bestimmen, wo keine Stoffe vorkommen, die mit diesem Reagens schwerlösliche Kondensations-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 1159; übrigens kommt in der natürlichen Vanille neben der Vanillinsäure auch die Benzoesäure vor.

²⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 523.

produkte eingehen. Es ist also diese Methode bei Gegenwart von Fettaldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd u. s. w., und von aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Piperonal u. s. w., unbrauchbar. Von den Aldehyden kommt jedoch neben Vanillin hauptsächlich Piperonal vor, da sich dasselbe in einigen Vanillearten (Vanille Tahiti) vorfindet. Piperonal liefert mit m-Nitrobenzhydrazid ebenfalls ein gelbes Kondensationsprodukt, das in Wasser unlöslich ist, doch läßt sich dieses Aldehyd neben Vanillin qualitativ durch Bromwasser nachweisen. Aus wässrigen Lösungen des Piperonals scheidet sich durch Bromwasser mehr oder weniger rasch (je nach der Konzentration) eine weiße krystallinische Substanz von Seidenglanz aus, während aus Vanillinlösungen sich erst nach 24-stündigem Stehen ein kleiner brauner Niederschlag bildet. Unter dem Mikroskope beobachtet, erweist sich die Piperonalverbindung als ein Konglomerat von Nadeln, die auch aus Äthylalkohol in gleicher Weise auskrystallisieren. Die Substanz schmilzt bei 128°. Das Brompiperonal, von Oelker¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Piperonals in Gegenwart von Jod zuerst dargestellt, schmilzt bei 129–130°. Die Analyse konnte bis jetzt noch nicht ausgeführt werden.

Meine Versuche führten demnach zu folgenden Ergebnissen:

Die wässrigen Lösungen von Vanillin werden quantitativ durch m-Nitrobenzhydrazid gefällt. Die Genauigkeit der Bestimmung erleidet bei Gegenwart der gewöhnlichen Verfälschungsmittel wie Acetanilid, Benzoesäure, sowie auch von Zuckerarten und Salicylsäure keine Einbuße.

Nitrobenzhydrazid ist demnach ein geeignetes Reagens zur Bestimmung von Vanillin in der Vanille, in Vanillewaren sowie in Vanilleextrakten.

¹⁾ Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1891, 24, 2593.

Die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch.

Von

Dr. H. Weller in Darmstadt.

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß etwa der sechste Teil der neugeborenen Kinder im Laufe des ersten Lebensjahres wieder versterben¹⁾. Wie aus den statistischen Erhebungen zur Genüge hervorgeht, sind Juli und August für die Säuglinge die gefährlichsten Monate, indem in einem dieser beiden Monate zwei- bis dreimal soviel Säuglinge als in irgend einem der übrigen Monate des Jahres sterben²⁾. Die Ursache dieser hohen Säuglingssterblichkeit während der Sommermonate ist längst

¹⁾ Kurze Mitteilungen über die Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit von Regierungsrat Dr. Kratz zu Darmstadt.

²⁾ Die hohe Sommersterblichkeit der Säuglinge von Regierungsrat Knöpfel.