Kurze Mitteilungen aus der Praxis.

Ergebnisse der Analysen von Melasse aus bulgarischen Zuckerfabriken.

Von

Christo D. Manzoff und M. Nicoloff.

Da zurzeit die Erzeugnisse der Zuckerfabriken eine besondere Rolle spielen und auch die Kenntnis der Zusammensetzung der Melassen für den Chemiker vielfach von Wichtigkeit ist, so teilen wir nachstehend die Ergebnisse der Analysen einer Anzahl von Melassen aus bulgarischen Zuckerfabriken mit.

Fabrik	Wasser %	Extrakt %	Stickstoff- substanzen %	Zucker %	Zucker im Extrakt %	Asche %
Sofia	29,6	70,4	7,2	39,0	55,4	8,3
Rustschuk	22,77	77,23	5,9	43,0	55,6	11,9
"	23,5	76,5	—	40,2	52,5	12,8
"	19,2	80,8	—	42,0	51,9	11,6
"	23,0	77,0	—	37,6	48,8	13,4
"	24,2	75,8	—	37,0	48,6	13,3
Gorne Orehovitza . .	40,4	59,6	5,5	47,0	78,8	2,81

Berichtigung.

In der Arbeit von H. Kretzschmar über „Honiguntersuchungen“ (Z. 1914, 28, 84—89) ist bei der Berechnung des Saccharosegehaltes aus der Polarisation vor und nach Inversion der unrichtige Faktor 5,7 anstatt 7,5 angewendet worden. Die entsprechenden Zahlen in Tabelle III und IV sind hiernach umzurechnen.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

M. Diakow: Zur Methode der Verbrennungscalorimetrie und der Elementaranalyse mit Hilfe der calorimetrischen Bombe. (Biochem. Zeitschr. 1913, 55, 116—123.) — Der Fehler, der bei der Bestimmung des Stickstoffs infolge Verbrennung zu Salpetersäure entsteht, wird allgemein durch Bestimmung der Acidität des Spülwassers der Bombe verbessert. Es ist aber schon früher darauf hingewiesen worden, daß die entstandene Säure nicht ausschließlich Salpetersäure ist; in anderen Fällen kann die Menge der Carbonate so groß sein, daß sie die ganze Salpetersäure neutralisieren. Die Salpetersäure nach der Verbrennung mit dem Jodl-bauer'schen Verfahren zu bestimmen, ist umständlich. Verf. hat ein colorimetrisches Verfahren versucht, bestehend in dem Vergleich der Diphenylaminblaufärbung der zu untersuchenden Lösung aus der Bombe mit derjenigen einer Salpetersäure von be-

kanntem Gehalt. In einer Anzahl von Bestimmungen stimmten die Ergebnisse mit den nach Jodlbauer erhaltenen überein, in anderen Versuchen jedoch nicht, sodaß das Verfahren noch nicht empfohlen werden kann. — Die Schwierigkeiten der Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs bei der Elementaranalyse der Stoffe werden durch eine Abänderung des gebräuchlichen Verfahrens, wie folgt, vermieden. Die Bombe wird nach der Verbrennung mit einem Natronkalkrohr versehen, dem Chlorcalciumrohre vor- und hintergeschaltet sind, und damit die Kohlensäure des ausströmenden Gases unmittelbar gewogen. Zwischen Auslaßrohr der Bombe und erstem Trockenrohr ist ein enges T-Rohr eingefügt, durch das ein Teil des ausströmenden Gases in einer Quecksilberkugel aufgefangen und gemessen werden kann; in diesem wird Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff bestimmt. Die Berechnung ist durch ein Beispiel erläutert. — In einer Anmerkung von Zuntz wird über einen Fehler berichtet, der darauf beruht, daß der Stickstoff in dem aus flüssiger Luft hergestellten Sauerstoff zum großen Teil Argon ist. Der Fehler ist jedoch, selbst wenn der Stickstoff 76% Argon enthält, nur ganz unbedeutend. Größere Bedeutung hat der Argongehalt bei der Verwendung des verdichteten Sauerstoffs im Respirationsversuch, wo äußerstenfalls, wenn 2 Vol.-% Argon an Stelle von ebensoviel Stickstoff vorhanden wären, auf 1000 l ein Fehler von 10,6 g = 7,4 l Sauerstoff begangen würde. *G. Sonntag.*

E. Riegler: Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode des Eiweißes. (Zeitschr. anal. Chem. 1914, **53**, 242—245.) — Zur kolorimetrischen Eiweißbestimmung eignet sich die bekannte Löslichkeit des Kupferhydroxyds in alkalischer Eiweißlösung. Die Intensität der Violettfärbung ist der Eiweißmenge proportional. Die Vergleichslösung wird mit Hilfe von getrocknetem Albumin oder für die Bestimmung von Pepton, Globulin, Fibrin, Nuklein oder Casein mit dem entsprechenden Protein hergestellt. Zur Eiweißabscheidung z. B. aus 10 ccm Harn dienen vorteilhaft 5 ccm 5%-ige β -Naphthalinsulfosäure; den Niederschlag löst man in 9,8 ccm 3%-iger Natriumhydroxydlösung, fügt 4 Tropfen 20%-iger Kupfersulfatlösung zu und schüttelt. 2 ccm der klaren Lösung werden dann im Authenrieth-Königsberger'schen Kolorimeter kolorimetriert. *J. Grobfeld.*

L. W. Winkler: Über die Bestimmung des Ammoniaks mit der Borsäuremethode. (Zeitschr. angew. Chem. 1914, **27**, 630—632.) — Die von Verf. vorgeschlagene Ammoniakbestimmung durch Auffangen des Ammoniaks in Borsäurelösung und direkte Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure gegen Kongorot oder Methylorange gibt genaue Werte bei Beobachtung folgender Bedingungen: 1. Die Borsäure soll in großem Überschuß vorhanden sein; am besten ist eine Vorlage von 100 ccm Wasser und 10 g Borsäure. 2. Es muß gut gekühlt werden. 3. Die Vorlagen sollen enghalsig sein, um häufigen Luftwechsel zu vermeiden. 4. Die Titration soll kalt mit wenig Indikator vorgenommen werden. 5. Titration mit Schwefelsäure statt Salzsäure gibt weniger scharfen Umschlag. *J. Grobfeld.*

E. Bernard: Bemerkungen zu L. W. Winkler's Arbeit: „Über die Bestimmung des Ammoniaks mit der Borsäuremethode.“ (Zeitschr. angew. Chem. 1914, **27**, 664.) — Verf. erhielt mit der Borsäuremethode Winkler's stets sehr genaue Resultate, doch sind die erwähnten Bedingungen (vergl. vorstehendes Referat) zu beachten. Hervorzuheben ist der Hauptvorteil der neuen Methode, darin bestehend, daß das quantitative Einfüllen der Absorptionssäure, das langwierige und unbequeme Zurücktitrieren und somit auch einige Fehlerquellen fortfallen. *J. Grobfeld.*

M. Weiß und Nikolaus Ssobilew: Über ein colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Histidins. (Biochem. Zeitschr. 1914, **58**, 119—129.) — Die Rotfärbung, die das Histidin mit Diazobenzolsulfosäure

bei alkalischer Reaktion gibt, ist von den Verff. zu einem Farbenvergleichsverfahren ausgearbeitet worden. Bei Gegenwart von Stoffen, die eine ähnliche Reaktion geben, oder anderen störenden Beimengungen ist es zweckmäßig, das Histidin wie im Kossel'schen Darstellungsverfahren (Silberbarytfällung) abzutrennen, gegebenenfalls auch die Verdünnung der Histidinlösung sowie die Menge des Diazoreagenzes durch entsprechende Reihenuntersuchungen zu verändern, um das Optimum der Reaktion festzustellen. Als Reagens dient ein frisch bereitetes Gemenge einer salzsauren Sulfanilsäurelösung mit Natriumnitrit (1:2); 1,5 ccm werden mit 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit gemengt, dann werden 3 ccm einer 10⁰/o-igen Natriumcarbonatlösung hinzugefügt. Die eintretende Rotfärbung wird mit der einer ebenso behandelten Lösung von salzsaurem Histidin 1:10 000 im Dubosq'schen Colorimeter verglichen.

G. Sonntag.

Th. E. Heß Thaysen: Beiträge zur physiologischen Chemie des Cholesterins und der Cholesterinester. I. Die Digitoninmethode zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins und der Cholesterinester. (Biochem. Zeitschr. 1914, **62**, 89—114.) — Mit dem Windaus'schen Digitoninverfahren ist erst die feste Grundlage geschaffen, auf der unsere Kenntnisse der Physiologie des Cholesterins aufgebaut werden müssen; sie ist allen anderen überlegen, insbesondere ist auch nach den Versuchen des Verf.'s das Verfahren von Kumagawa und Suto zur Bestimmung des Cholesterins nebst anderen unverseifbaren Substanzen unbrauchbar, die verseifbaren Cholesterinester werden größtenteils als unverseifbare Substanz bestimmt. Das Windaus'sche Verfahren wurde in einer Reihe von Einzelheiten auch in praktischen Versuchen an tierischen Organen nachgeprüft und folgende Ergebnisse erzielt: Bei der Fällung des Cholesterins in rein alkoholischer Lösung muß das Digitonin in einem Überschuß von bestimmter, für jedes neue Digitoninpräparat festzusetzender Größe angewandt und dann eine Korrektur eingeführt werden. Zum Trocknen der Organe ist das Verfahren von Rubow und Erlandsen (Aufstreichen der fein zerhackten Masse auf Glasplatten, Trocknen bei Zimmertemperatur oder im warmen Luftstrom bei 28—32°, Zermahlen, Pulvern, Trocknen über Schwefelsäure) anzuwenden, zum Ausziehen zuerst Äther, dann Alkohol. Das Ausziehen der Cholesterinester aus dem Filtrat der Digitonin-Cholesterinfällung muß in der Weise geschehen, daß das Filtrat auf 10—15 ccm eingeengt wird; es wird dann reichlich Äther und 10—15 ccm Wasser zugesetzt. Der wässrige Alkohol wird abgelassen, der Äther einige Male mit wenig Wasser gewaschen, die wässrig-alkoholische Schicht nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Ätherauszügen wird der Äther verjagt, der Rückstand auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines Luftstromes schnell getrocknet und dann mit absolutem Äther gereinigt. Der Rückstand muß zur Bestimmung des an Fettsäuren gebundenen Cholesterins 8—12 Stunden mit Natriumalkoholat (5⁰/o) in der Hitze verseift werden. Nach der Verseifung wird mit viel Äther ausgeschüttelt, mit Wasser (50⁰/o) verdünnt, der wässrige Alkohol abgelassen und nochmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Wasser gewaschen. Der zur Extraktion gebrauchte Äther muß vorher völlig von Alkali befreit werden, indem er zuerst mit schwach alkalischem Wasser und dann mit reinem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wird.

G. Sonntag.

W. Meigen und A. Winogradoff: Über die Einwirkung von Halogen auf Ölsäure und die Bestimmung der Jodzahl von Fetten. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, **27**, 241—244.) — Die Beständigkeit der zur Bestimmung der Jodzahl dienenden Lösungen wurde untersucht. Die größte Beständigkeit weist die Waller-Hübl'sche Lösung (von Hübl'sche Jodlösung mit Salzsäure) auf, sodann folgen die Wijs'sche (Chlorjod mit einem kleinen Überschuß an Jod gelöst in Eisessig) und die Hanus'sche (Bromjod in Eisessig). Die von Hübl'sche

Lösung ist am unbeständigsten. Da bei der Wijs'schen Lösung schon nach einer halben Stunde zurücktitriert wird, ist diese Lösung die relativ beständigste. Beim Zusammenbringen von reinen und gemischten Halogenen mit Ölsäure wirkt Chlor am energischsten, weniger Brom und noch langsamer Jod. Bei Anwendung von Jod und Chlor in äquivalenten Mengen wird von letzterem mehr angelagert, außerdem wirkt Chlor noch mehr oder weniger stark substituierend. Die Substitution wird durch die Gegenwart von H-Ionen zurückgedrängt. Konzentrierte Salzsäure, in größeren Mengen zugefügt, lagert sich an die Doppelbindung an. Halogenwasserstoffsäure entsteht nur durch Substitution. Will man mit Hilfe der Jodzahi die Konstitution einer unbekannten Verbindung feststellen, so bestimmt man die Jodzahi mit einer Chlorjodlösung in Tetrachlorkohlenstoff, mißt die Menge der gebildeten Säure und analysiert das Reaktionsprodukt. Hieraus läßt sich die Menge des angelagerten und auch des durch Substitution eingetretenen Halogens berechnen.

P. Buttenberg.

William A. Davis und Arthur John Daish: Über quantitative Bestimmung von Kohlenhydraten in Pflanzenextrakten und eine neue Methode zur Bestimmung von Maltose in Gegenwart anderer Zuckerarten. (Zeitschr. angew. Chem. 1914, **27**, 116—119.) — Verff. empfehlen, die zu untersuchende Extraktlösung nach Eindampfen im Vakuum unter Auffüllen auf 2 l mit Bleiacetat zu klären, einen Teil, nach sorgfältiger Entfernung des überschüssigen Bleies mit Soda und schließlich mit Schwefelwasserstoff, mit *Saccharomyces marxianus*, *S. anomalus* und *S. exiguus* einerseits und mit Bäckerhefe andererseits zu vergären und die Maltose aus der Differenz zu berechnen, da diese Zuckerart von den erstgenannten Hefen nicht angegriffen wird. In einem weiteren Teil der Lösung wird der direkt reduzierende Zucker (Dextrose, Lävulose, Maltose und Pentosen) und der nach Inversion mit Invertase sowie 10%iger Citronensäure reduzierende polarimetrisch und gewichtsanalytisch bestimmt. Die Bestimmung der Pentosen erfolgt in üblicher Weise als Phloroglucid. Nach Abzug dieser und der Maltose von der Summe des direkt reduzierenden Zuckers ergibt sich die Summe von Dextrose und Lävulose. — Die üblichen analytischen Zuckerbestimmungsmethoden wurden von den Verff. nachgeprüft und festgestellt, daß durch Löslichkeit vieler Asbestsorten in Natronlauge sowie durch Inversion mit Salzsäure durch Fructosezerstörung Fehler bedingt sein können; diese werden vermieden durch vorheriges Auskochen des Asbestes mit Natronlauge bezw. Inversion mit Citronensäure.

J. Großfeld.

Z. Hatta: Zur Kritik der Zuckerbestimmungsmethode von Ivar Bang. (Biochem. Zeitschr. 1913, **50**, 1—43.) — Verf. kommt nach eingehenden Untersuchungen zu dem Schluß, daß das Titrationsverfahren von Bang je nach dem Zuckergehalt der zu prüfenden Flüssigkeit einen beträchtlichen Fehler — ein Mehr bis 9% — aufweist, dessen Ursache im wesentlichen in der Selbstreduktion der Bang'schen Kupferlösung liegt.

G. Sonntag.

Jan Smit: Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mannits. (Zeitschr. analyt. Chem. 1914, **53**, 473—490.) — Die Mannitbestimmungsmethoden, die auf Ausrystallisierenlassen des Mannits aus zum Sirup eingedungter Lösung oder auf Abscheidung mit Fällungsmitteln beruhen, geben keine befriedigenden Werte. Gleichfalls ist die durch Boraxzusatz bewirkte Drehungsänderung von Mannitlösungen zur Bestimmung wenig geeignet. Verf. erhielt brauchbare Werte nach der für Glycerinbestimmungen von M. Wagenaar vorgeschlagenen sog. Kupfermethode, darauf beruhend, daß Mannit, ähnlich wie Glycerin und Weinsäure, die Fällung von Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung unter Bildung der Verbindung $C_6H_{10}O_6Cu_2$ verhindert: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem 100 ccm-Meßzylinder bis zu 50 ccm aufgefüllt, mit genau 25 ccm 4 N.-Natronlauge und

25 ccm Kupfersulfatlösung (125 g Hydrat im Liter) versetzt, kurz, höchstens 2 Sekunden, geschüttelt und absitzen gelassen. Dann werden 25 ccm klare Flüssigkeit heraus pipettiert und in diesen nach Zusatz von Jodkalium das Kupfer jodometrisch mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung bestimmt. Der Mannitgehalt wird dann folgender Tabelle (im Auszug) entnommen:

Verbrauch an Thiosulfat- lösung für 25 ccm-Mischung	Mannit in 100 ccm-Mischung	Verbrauch an Thiosulfat	Mannit in 100 ccm-Mischung
0,25 ccm	0 mg	5,0 ccm	176,7 mg
0,5 "	8,3 "	10,0 "	344,4 "
1,0 "	27,4 "	15,0 "	503,1 "
2,0 "	68,0 "	20,0 "	659,7 "
3,0 "	107,1 "	25,0 "	822,6 "
4,0 "	142,8 "	29,1 "	1000,0 "

Störend bei der Bestimmung wirken Ammoniakverbindungen und -derivate, Aminosäuren, Zucker, Oxysäuren und mehrwertige Alkohole, sie sind nach den üblichen Methoden vorher zu entfernen bzw. zu bestimmen und in Anrechnung zu bringen.
J. Großfeld.

H. Matthes und F. König: Über die Bestimmung der Rohfaser und der Cellulose. (Arch. Pharm. 1914, **251**, 223—245.) — 3 Methoden der Rohfaserbestimmung wurden an Chinarinde und Filtrierpapier nachgeprüft. Die zwei Verfahren von J. König ergaben, daß die wahre Cellulose zum Teil zerstört wird. Als konventionelle „Bestimmungsmethoden der Rohfaser“ und der Cellulose können die Verfahren von J. König wohl beibehalten werden, sie sind aber für wissenschaftliche Zwecke durchaus nicht verwendbar und gestatten nicht, „die quantitative Bestimmung der wahren Cellulose frei von ihren sämtlichen Begleitsubstanzen einfach und sicher zu ermöglichen.“ Die nach den Verfahren von Henneberg, dem Weender-Verfahren und dem Chlorverfahren von Cross und Bevan gewonnenen Rohfasern und Reincellulosen gaben die sichersten Ergebnisse. Dem Chlorverfahren ist wegen seiner Einfachheit und Sicherheit der Vorzug zu geben. Chlorverfahren: Das mit geeigneten Lösungsmitteln, Alkohol, Wasser, wenn nötig unter Zusatz von wenig Soda ausgekochte Pflanzenmaterial wird im Vakuum gut getrocknet und quantitativ (0,2—0,3 g) in etwa 12—15 cm hohe und 6—7 cm breite Bechergläser hineingebracht. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas und untergelegtem nassen Filtrierpapier bedeckt. Erst nach einiger Zeit, nachdem hygroskopische Sättigung eingetreten ist, kann man gefahrlos wenige Tropfen heißen Wassers zugeben, das Pulver mit einem Glasstabe verrühren und mehr Wasser hinzufügen, sodaß nur eine Durchfeuchtung, nicht ein zu dünner Brei entsteht. Die Masse wird auf dem unteren Teil der Gefäßwand gleichmäßig verteilt. Man läßt erkalten und leitet Chlorgas ein, bis das Becherglas mit Chlorgas gefüllt ist, läßt 20 Minuten in Eiswasser stehen, legt dann das Glas auf die Seite, wobei man als Unterlage einen Porzellanteller benutzt, wartet eine Minute, bis das Chlorgas ausgeflossen ist. Die chlorierte Masse wird durchgerührt, bis die dunklen Punkte verteilt sind. Dann wird Chlor eingeleitet, 20 Minuten stehen gelassen und zweimal wie vorher verfahren. Die Gesamtdauer des Chlorierens beträgt eine Stunde. Durch Übergießen mit schwefliger Säure wird das überschüssige Chlor unschädlich gemacht und die Faser nach einhalbstündiger Einwirkung durch einen Gooch-Tiegel mit herausnehmbarem Boden filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und der ganze Inhalt des Tiegels in das gleiche Becherglas zurückgebracht. Mit 2%-iger Natriumsulfatlösung wird nachgespült und soviel zugegeben, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit 200—300 ccm beträgt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird durch einen Goochtiegel filtriert, gut

mit heißem Wasser ausgewaschen und 10/o-ige Kaliumpermanganatlösung zu der im Tiegel befindlichen Faser gegeben. Nach 5 Minuten langer Einwirkung wird abgesaugt und verdünnte Lösung von schwefliger Säure hinzugegeben, um ausgeschiedenes Mangandioxyd zu beseitigen. Darauf wird wiederum mit heißem Wasser gewaschen, gut abgesaugt, der Tiegel bei 105° bis zur Konstanz in großen Wägegläsern getrocknet und gewogen. Nach dem Veraschen wird wieder gewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen ergibt sich die aschenfreie Reincellulose. Die aus Kupferoxyd-Ammoniaklösung mit Schwefelsäure gefällte Henneberg-Cellulose ergab bei der Verbrennung einen Kohlenstoffgehalt von 46,3%. Nach dem Chlorverfahren von Croß und Bevan wurde in Chinarinde ein Rohcellulosegehalt von 21,5%, mit 45,3% Kohlenstoff gefunden. Nach dem Verfahren von König wurde 16,0% Reincellulose mit 43% Kohlenstoff gefunden.

M. Pleißner.

Ernst Obermayer: Quantitative Bestimmung des Cumarins in Melilotus-Arten. (Zeitschr. analyt. Chem. 1913, 52, 172—191.) — Das Cumarin, durch dessen bitteren Geschmack und eigentümlichen Geruch die Verwendbarkeit vieler Melilotusarten als Futtermittel behindert wird, kann auf folgende Weise bestimmt werden: 10 g lufttrockene, gemahlene Substanz werden mit Äther extrahiert; in einem 500 ccm-Kolben wird das Extrakt vom Äther befreit, mit 300 ccm Chlorcalciumlösung (1 kg Chlorcalcium in 3 l Wasser) versetzt und im Dampfstrom das Cumarin abgetrieben. Im Destillat wird das Cumarin entweder durch Ausäthern gravimetrisch oder in einem aliquoten Teil titrimetrisch durch 10 Minuten dauerndes Kochen mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Permanganatlösung auf einer Asbestplatte und Titration des Permanganatüberschusses mit Oxalsäure bestimmt. Hierbei entsprechen theoretisch 26,02 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Permanganatlösung 0,01 g Cumarin. Genauere Werte werden erhalten, wenn man unter Zusatz von Zinksulfat kocht, vom sich abscheidenden Zinkmanganit durch Asbest abfiltriert und den Permanganatüberschuß des Filtrates bestimmt, da dann 43,365 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Permanganatlösung 0,01 g Cumarin entsprechen. In beiden Fällen ist jedoch die Oxydation nicht vollständig, sodaß im ersten Falle der erhaltene Wert mit dem empirischen Faktor 1,01562, im zweiten Falle mit 1,04835 zu multiplizieren ist. Das Versuchsmaterial enthielt im Mittel 0,89% Cumarin in der lufttrockenen Substanz.

J. Großfeld.

H. P. Barendrecht: Genaue Bestimmung von Alkohol mittels Permanganats, auch in sehr verdünnten Lösungen. (Zeitschr. analyt. Chem. 1913, 52, 167—172.) — Der Alkoholgehalt einer weingeistarmen Flüssigkeit läßt sich, wenn nur beschränkte Mengen Substanz zur Verfügung stehen, vorteilhaft durch Kochen mit alkalischer Permanganatlösung ermitteln. Die Oxydation des Alkohols zu Kohlensäure und Wasser ist vollständig, wenn man die alkoholhaltige Lösung schnell in wallend siedende, alkalische Permanganatlösung eingießt. Ist der Alkoholgehalt nicht zu gering, so kann unter Umgehung der Destillation durch Bestimmung des Permanganatverbrauches der ursprünglichen und der entgeisteten, dafür aber mit einer genau bekannten Menge Saccharose versetzten Lösung aus der Differenz der Alkoholgehalt berechnet werden. Bezüglich der genauen Versuchsanordnung sei auf die Originalarbeit verwiesen. Die Bestimmung gibt selbst bei Alkoholmengen von weit unter 0,05% brauchbare Werte.

J. Großfeld.

J. F. Sacher: Über colorimetrische Methoden zum Nachweis von Oxalsäure und Mangan. (Chem.-Ztg. 1915, 39, 319.) — Versetzt man die verdünnte Lösung eines Manganosalzes mit etwas Natron- oder Kalilauge und fügt zu dem durch Oxydation von Manganhydroxydul bei Luftzutritt entstandenen Manganihydroxyd tropfenweise eine wässrige Lösung von Oxalsäure hinzu, so tritt nach Zusatz einer bestimmten Menge der letzteren eine deutlich rötliche Färbung auf. Die Färbung

tritt in höherer Temperatur und auch bei Gegenwart reduzierender Stoffe, schwefliger oder salpetriger Säure, Ferrosalze u. a. nicht ein. Zum Nachweis von Mangan wird die zu prüfende Lösung mit $\frac{1}{2}$ N.-Oxalsäurelösung versetzt. Bei Gegenwart von Mangan in Verdünnung von $\frac{1}{200000}$ tritt die Rotfärbung ein. Die Gegenwart von Kobaltosalzen beeinträchtigt die Reaktion.

M. Pleißner.

A. Krieger: Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 22—23.) — Die Substanz wird im Verbrennungsschiffchen verteilt und mit durchgeleitetem Sauerstoff nach Holliger und Dennstedt verbrannt. Statt der Platinabfälle wird in der Verbrennungsröhre eine Schicht von etwa 10 cm reinen Kieselsteinen verwandt; vor die Substanz wird eine ebenso lange Kupferspirale gelegt. Die Verbrennung geschieht bei möglichst niedriger Erhitzung. Kupferspirale und Kieselsteine werden beide nur schwach rotglühend erhitzt. Die Absorption der entstandenen Schwefelsäure erfolgt durch eine vorgelegte etwa $\frac{1}{5}$ N.-Sodalösung. Der S-Gehalt wird nach der Verbrennung durch Titration bestimmt. Pflanzen und Nahrungsmittel, von denen nach ihrem Gehalt an Schwefel große Mengen verbrannt werden müßten, müssen erst mit hochprozentiger Salpetersäure im Kjeldahl-Kolben verbrannt werden. In der salpetersauren verdünnten Lösung wird die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Die Verbrennung von Kohle und Koks mit Salpetersäure liefert keine richtigen Ergebnisse.

M. Pleißner.

Fr. Marshall: Studien über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kaliums. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 585—587 u. 615—616.) — Verf. beschreibt und gibt Kontrollanalysen an von 2 Verfahren. Er empfiehlt eine dritte Methode, die brauchbare Resultate geben soll. Von der zu untersuchenden Lösung, die nur die Alkalien als Chloride enthalten darf, wird ein aliquoter Teil (etwa 0,05 g K_2O) in ein Becherglas pipettiert und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser (2—3 Tropfen) und fällt kalt mit einem Überschuß an 2%-iger alkoholischer Weinsäure (20 ccm), die mehrere Tage über festem Kaliumbitartrat (unter häufigem Umschütteln) gestanden hat und dann abfiltriert wurde. Nach dem Fällen gibt man noch 10—20 ccm 96%-igen kaliumbitartrathaltigen Alkohol zu und kocht etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, sodann läßt man das Becherglas unter mehrfachem Umschütteln 24 Stunden bedeckt stehen, filtriert durch einen gewogenen Gooch-Tiegel, wäscht mit kaliumbitartrathaltigem Alkohol und zuletzt mit 96%-igem Alkohol aus, trocknet bei 80° und wägt als Kaliumbitartrat. Durch Division des erhaltenen Gewichtes mit 3,992 erhält man die Menge K_2O .

M. Pleißner.

W. Vaubel: Die Bestimmung der Schwefelsäure und des Kaliums besonders in Kalisalzen. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1914, **20**, 426—434; 1915, **21**, 1—6.) — Verf. gelangt auf Grund seiner Untersuchungen zu nachstehenden Ergebnissen: 1. Die Bestimmung der Schwefelsäure nach der Barytmethode ist bei Anwesenheit von Kalium mit großen Fehlern behaftet, die sowohl negativ wie positiv sein können. Die Ursache hierfür ist das Mitausfallen von Kaliumsulfat bzw. das Gelöstbleiben von Bariumsulfat. Bei Anwesenheit von Kalium gibt nur die Benzidinmethode verlässliche Resultate bei der Bestimmung von Schwefelsäure. 2. Die Bestimmung des Kaliums nach der Überchlorsäuremethode gibt bei Anwesenheit von Schwefelsäure keine genauen oder mindestens leicht wechselnde Resultate, einerlei, ob man die Schwefelsäure mit Chlorbarium oder Benzidinchlorhydrat fällt. 3. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure und Kalium sind die besten Methoden die der Fällung der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat und die der Fällung des Kaliums mit Natriumkobaltinitrit mit nachfolgender Titration der Niederschläge. Verfährt man in dieser Weise, so werden bei Bestimmungen von Kaliumsulfat die Fehler auf das kleinst-

mögliche Maß zurückgedrängt. 4. Auch die bei Bestimmung von Kalium und Natrium nach der indirekten Methode häufig auftretenden Fehler sind auf die Unbrauchbarkeit der bisher gewählten Methoden zurückzuführen. Sie haben diese Methode wenig beliebt gemacht. Da die Chloride wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit beim Glühen nicht verwendbar sind, wenigstens den Sulfaten hierin sehr nachstehen, können gute Erfolge auch hier nur erzielt werden bei Anwendung der Benzidinmethode für die Schwefelsäurebestimmung und der Kobaltinitritmethode für die Kalibestimmung. 5. Bei Aufschlüssen, die zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet werden sollen, ist die Verwendung von Natriumcarbonat bzw. Natronsalpeter der von Kalium-Natriumcarbonat bzw. Kalisalpeter oder Kaliumchlorat vorzuziehen, falls man die Schwefelsäure nach der Barytmethode fällen will.

P. W. Neumann.

S. Gutmann: Über die Bestimmung des Calciums in organischen tierischen Flüssigkeiten und organischen festen Substanzen. (Biochem. Zeitschr. 1914, **58**, 470—471.) — Die zu untersuchende Flüssigkeit oder der feste Stoff wird im Kjeldahl-Kolben mit Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch verbrannt. Der Rückstand wird mit Wasser gekocht zum Vertreiben der Salpetersäure, die abgekühlte Flüssigkeit mit 500 ccm Alkohol (96 %) gemischt und bis zum Sieden erhitzt. Dann läßt man bis zum nächsten Tage stehen, filtriert den Niederschlag unter Absaugen ab, wäscht mit Alkohol nach, spült ihn mit heißem Wasser in den Kolben zurück, fügt 200 ccm 10 %-ige Sodalösung hinzu und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Die Sulfate sind nun in Carbonate übergeführt; man löst sie mit Essigsäure, vertreibt die Kohlensäure durch Erwärmen, stumpft die Säure mit Ammoniak ab und fällt das Calcium mit Ammoniumoxalat.

G. Sonntag.

E. Rathgen: Über einen mikrochemischen Nachweis von Aluminium. (Zeitschr. analyt. Chem. 1914, **53**, 33—37.) — Aus Aluminiumverbindungen entstehen beim Aufschließen mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure charakteristisch sechseckig geformte Korundkryställchen. Zur Prüfung wird eine minimale Menge des betreffenden Materials mit etwa $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ ccm krystallisiertem Ammoniumfluorid und 4—5 Tropfen Schwefelsäure in einem Platintiegel vorsichtig erwärmt, wobei unter heftigem Aufschäumen der Fluorwasserstoff entweicht, dann wird die Schwefelsäure verjagt, eben zur Rotglut erhitzt, und nach dem Erkalten der Rückstand in einem Tropfen Wasser mikroskopiert. Bei Gegenwart von Eisen sind die sonst farblosen Krystalle gelb bis braun gefärbt, Eisen allein liefert tiefdunkelrote, durchscheinende oder dunkelbraune, undurchsichtige Sechsecke von Eisenoxyd. Aus Chromverbindungen entstehen kleine grünliche Tafeln. Mangan, Nickel und Kobalt bilden keine Sechsecke, Magnesium mitunter Tetraëder, Calcium Anhydrit in Krystallen, die langgezogenen Sechsecken ähneln, aber im polarisierten Licht sich sofort unterscheiden.

J. Großfeld.

Edwin Ege riwe: Über die Empfindlichkeit einiger Bleireagentien. (Zeitschr. analyt. Chem. 1914, **53**, 420—426.) — Zu den empfindlichsten Bleireagentien ist das Kaliumbichromat zu zählen, das nur um wenig vom Schwefelnatrium, welches noch mit einer nur $\frac{1}{300000}$ N.-Bleinitratlösung reagiert, übertroffen wird. Gleichfalls sehr empfindlich, wenn auch weniger als Bichromat ist Kaliumchromat und Ammoniummolybdat, ferner Natriumphosphat und Natriumcarbonat. Bezüglich der Reagensmenge rief ein Zusatz von 0,05 ccm Reagens auf 5 ccm Untersuchungsflüssigkeit für größere Bleiverdünnungen die günstigste Reaktion hervor; eine größere Reagensmenge vermindert die Empfindlichkeit.

J. Großfeld.

M. Siegfried und W. Pozzi: Über die Bestimmung kleiner Bleimengen. I. Mitteilung. (Biochem. Zeitschr. 1914, **61**, 149—156.) — Verff. benutzen das bekannte Farbenschätzungsverfahren; der durch die Gegenwart von Eisen

hervorgerufene Fehler wird vermieden durch Anwendung sehr kleiner Mengen Salzsäure statt der Essigsäure und das Ausflocken von Bleisulfid durch Zusatz von Gummiarabikum. Das Verfahren ist nicht anzuwenden auf die Bestimmung von Blei in organischen Stoffen, die mit Salpetersäure behandelt wurden; beim Eindampfen erhält man eine unlösliche Bleiverbindung, vielleicht Bleisilikat; hierüber wird eine spätere Mitteilung in Aussicht gestellt. Benutzt wird das Colorimeter von Duboscq in einem schwarz ausgeschlagenen Kasten, davor wird eine matte Metalldrahtlampe von 50 Kerzen und drei Mattscheiben gestellt. Die Vergleichslösung enthält 0,1599 g Bleinitrat im Liter (0,1 mg Pb in 1 cm). Die zu untersuchende Lösung wird in einem Kölbchen, das am unteren Ende des Halses die Marke 100, dann nach einer kugelförmigen Ausbuchtung die Marke 110 und nach einer zweiten Ausbuchtung die Marke 120 cm trägt, auf 100 cm aufgefüllt, 9 cm $\frac{1}{100}$ N.-Salzsäure und bis zur Marke 110 1% ige Gummilösung, dann bis zur Marke 120 gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt. Man schätzt den Bleigehalt ungefähr, stellt hiernach in derselben Weise mit der Bleilösung eine Mischung in einem zweiten Kölbchen her und vergleicht nun beide Lösungen mit einander im Colorimeter.

G. Sonntag.

W. D. Treadwell: Zur cyanometrischen Bestimmung des Zinks. (Chem.-Ztg. 1914, **38**, 1230—32.) — Zur Bestimmung des Zinks werden in Europa die Titration mit Schwefelnatrium und in Amerika und Australien die Bestimmung mit Ferrocyankaliumlösung benutzt. Beide Bestimmungen liefern denselben Grad der Genauigkeit. Bei cyanometrischer Titration nach Großmann und Hölter berechnet sich der durchschnittliche Fehler zu 0,3 mg Zn (angewandte Zinkmenge 0,045—0,0917). Bei Zimmertemperatur ist das Resultat unsicher und schwankend, bei der Abkühlung der Lösung auf 5° findet eine Übereinstimmung der Resultate statt. Größere Mengen Ammoniumsalze stören die Reaktion, da sie Kaliumhydroxyd unter Freisetzung des kaum dissoziierten Ammoniumhydroxyds binden. Dadurch wird in Gegenwart von viel Ammoniumsalz zu wenig Zink von Kaliumcyanid gebunden. Eine durch Zinkcyanid getrübbte Lösung besitzt eine so hohe Cyanionenkonzentration, daß eine Jodsilbertrübung davon aufgelöst wird. Jodsilber kann daher bei der Titration als Indikator nicht dienen.

M. Pfeißner.

H. Aron: Ein einfacher Extraktionsapparat zur Extraktion von festen und flüssigen Stoffen. (Biochem. Zeitschr. 1913, **50**, 386—387.) — Die Vorrichtung besteht aus einem Kolben mit weitem Hals und einem mit Hilfe eines Schliffes aufsetzbaren weiten, sich nach oben zu einem kurzen Glasrohr verjüngenden Mantelrohr, das den Kolben mit dem Kühler verbindet. In das Mantelrohr wird von unten ein Glaseinsatz mit seitlicher Heberschleife, das die Hülse aufnimmt, eingeführt und mit zwei Vorsprüngen auf zwei im Innern des Mantelrohrs befindlichen Glaslagern aufgehängt. Zum Ausziehen von Flüssigkeiten wird ein entsprechender Glaseinsatz, der ebenfalls von unten in das Mantelrohr eingeführt werden kann, benutzt. Die Vorrichtung kann von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N bezogen werden.

G. Sonntag.

W. Kopaczewski: Über einen neuen Dialysator für analytische Zwecke. (Biochem. Zeitschr. 1913, **54**, 27—29.) — Verf. hat eine Vorrichtung zusammengesetzt, mit der Dialyse, Wasserdestillation und Konzentration des Dialysats gleichzeitig vorgenommen werden kann. Die Dialyse kann auch im luftverdünnten Raum vorgenommen werden. Die Vorrichtung kann auch als gewöhnliches Destillationsgerät für reines Wasser dienen; sie liefert täglich 7—8 l Wasser von der Leitfähigkeit 1,2—1,6 $\cdot 10^{-6}$ bei gewöhnlicher Siedetemperatur, 3—4 l von der Leitfähigkeit 0,6—0,7 $\cdot 10^{-6}$ bei +40°. Das Wasser im Dialysator erneut sich täglich 10- bis 20-mal. Die nähere Beschreibung muß in der Urschrift nachgelesen werden.

G. Sonntag.

G. Wempe: Neuer Ammoniakdestillierkolben. (Zeitschr. angew. Chem. 1914, 27, 624.) — Nach Verf. sind mit der meist üblichen Ammoniakbestimmung — Kolben mit durch Gummistopfen aufgesetztem Destillieraufsatz und an diesen angeschlossenem Wasserkühler mit Vorlage — Ammoniakverluste von 0.2 und mehr Prozent verbunden. Auf den neuen Kolben ist deswegen ein Destillieraufsatz und Tropftrichter, dessen Ansatzrohr bis auf den Boden des Kolbens führt, direkt angeschmolzen.

J. Großfeld.

J. Otto: Bestimmung der Oxalsäure in Koniferennadeln. (Zeitschr. analyt. Chem. 1912, 51, 296—300.)

M. Claasz: Exhaustoexsikkator, ein neuer Apparat zum Isolieren luftempfindlicher Substanzen. (Zeitschr. angew. Chem. 1914, 27, 296.)

P. Verbeek: Über zwei neue Colorimeter. (Zeitschr. angew. Chem. 1914, 27, 203—208.)

C. Milehsack und W. A. Roth: Über einen Verbrennungsofen nach Dennstedt mit elektrischer Innenheizung. (Zeitschr. angew. Chem. 1914, 27, 5—7.)

Ferry: Verbesserter Apparat zur volumetrischen Stickstoffbestimmung. (Zeitschr. analyt. Chem. 1912, 51, 367.)

Forense Chemie.

J. Gsell und B. Marschalkó: Quantitative Bestimmung einiger Opiumalkaloide auf Grund der Umsetzung ihrer Methoxylgruppe. (Zeitschr. analyt. Chem., 1914, 53, 673—678.) — Die Methoxylbestimmungsmethode von Zeisel, beruhend auf der Verseifung der Methoxylgruppe mit Jodwasserstoff und Umsetzung des gebildeten Jodmethyls mit Silbernitrat zu Jodsilber, verwenden Verf. zur quantitativen Bestimmung einiger methoxylhaltiger Opiumalkaloide. Hierbei entsprechen je 1 g Alkaloid an Jodsilber:

für Kodein	0,774 g	für Thebain	1,900 g,
„ Narkotin	2,266 „	„ Narcein	2,113 „
„ Papaverin	3,187 „		

Heine: Vergleichende Untersuchungen über den forensischen Wert der Hämin- und Hämochromogenkrystalle. (Vierteljahresschr. ger. Med. u. öff. Sanitätsw. 1912, 53, 268—281.) — Die Untersuchungen wurden nach dem von De Dominicis angegebenen Verfahren ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, daß statt des getrennten Zusatzes der Reagentien eine Mischung von zwei Teilen Pyridinum puriss. Merck mit drei Teilen konzentrierter wässriger Hydrazinsulfatlösung in Anwendung kam. Nachdem dem zerkleinerten Untersuchungsmaterial ein Tropfen der Pyridin-Hydrazinsulfatlösung zugesetzt war, wurde das Präparat mit einem Deckglas versehen und über der Abstellflamme eines Bunsenbrenners mäßig erhitzt, bis einige Luftblasen aufstiegen, worauf es allmählich abgekühlt wurde. Auf diese Weise kommen die bekannten Krystalle in Form feiner Nadeln und Spieße zustande. Die längsten Nadeln werden bei frischen Blutsorten erzielt, ab und zu finden sich auch Degenerationsformen vor von ovoider Gestalt, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Hanfsamenform der Teichmann'schen Krystalle aufweisen. Zum Zustandekommen der Reaktion ist ein vorheriges Eintrocknen des Blutes nicht notwendig, wie dies bei der Teichmann'schen Probe — um eine Verdünnung des Eisessigs zu vermeiden — erforderlich ist, vielmehr kann man der noch flüssigen bluthaltigen Probe direkt einen Tropfen des Reagens zusetzen. Bei der mikroskopischen Betrachtung der Krystalle ist es unter Umständen nötig, die Immersion zuzuhilfe zu nehmen. Auch gelingt es bei vorsichtigem Eintrocknen ohne zu starke Erwärmung nach schnellem Zusatz von Kanadabalsam Dauerpräparate herzustellen. Erfahrungsgemäß