Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

E. Rupp: Über eine einheitliche Ursubstanz für Acidimetrie und Alkalimetrie. (Chem.-Zeitg. 1907, **31**, 97—98.) — Verf. empfiehlt den von Rimbach als Urtitersubstanz zur Einstellung von Normalsäuren vorgeschlagenen Borax auch zur Einstellung von Normallaugen, da Borax wie Borsäure nach Jörgensen in glycerin- (mannit-) haltiger Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator durch Alkalilauge oder Barytwasser scharf titrierbar ist. Eine Boraxlösung erfordert auf Glycerinzusatz ebensoviel Normallauge zur Sättigung, als sie ohne Glycerin Normalsäure erfordert. Bei Anwendung von Glycerin ist dessen etwaiger Säuregehalt zu berücksichtigen: 10 ccm Glycerin werden mit Phenolphthaleinlösung und etwa 5 ccm Wasser versetzt, mit Lauge eben sichtbar angerötet, dann 10—20 ccm $\frac{1}{10}$ -Boraxlösung (19,11 g durch Umkrystallisieren gereinigter, an der Luft getrockneter Borax im Liter) zugefügt und mit Lauge bis zur Rötung titriert.

G. Sonntag.

H. Mastbaum: Aufschließkolben für stoßende Substanzen. (Chem.-Zeitg. 1901, **31**, 329.) — Das Stoßen des kochenden Schwefelsäuregemisches beim Aufschließen von Düngemitteln, Pflanzenstoffen, Erden zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl rührt meist von der Gegenwart von Sandkörnern her. Hiergegen kann man sich schützen, wenn man einen Kolben verwendet, an dem man in der Zone des unteren Drittels eine kleine Ausbuchtung angeblasen hat. Wenn das Stoßen beginnt, so läßt man die Sandkörner sich in der Ausstülpung sammeln, dreht dann den Kolben ein wenig um seine Achse, sodaß man die Flüssigkeit möglichst klar erhält, und kocht die Aufschließung zu Ende.

G. Sonntag.

M. A. Rouchèse: Neues Verfahren zur Ammoniakbestimmung. (Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **25**, 611—617.) — Verf. benutzt die Bildung von Hexamethylenetetramin aus Ammoniak und Formaldehyd zur Bestimmung des Ammoniaks in Salzen. Bei Überschuß von Formaldehyd wird die durch 20%iges Formaldehyd in Freiheit gesetzte Säure mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zurücktitriert unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Eine Korrektur muß jedoch angebracht werden, weil die Ammoniaksalze auf den Indikator hemmend einwirken; diese Korrektur beträgt 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge für 3 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Ammoniaklösung, bei geringem Gehalt der Lösung an Ammoniak. Es dürfen überhaupt nur sehr verdünnte Lösungen zur obigen Titration verwendet werden; saure Lösungen sind vorher zu neutralisieren. Dieses Verfahren kann sowohl zur Bestimmung des nach Kjeldahl gewonnenen Ammoniaks bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs verwendet werden, als auch des Harnstoffs nach Folin und des Ammoniaks im Harn, wobei die Anwesenheit des Harnstoffs nicht stört.

A. Behre.

E. Bourquelot: Über den Nachweis der Saccharose in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 164—171.) — Das Verfahren zum Nachweise der Saccharose in Pflanzen beruht auf der hydrolysierenden Wirkung des Invertins, der von anderen Zuckerarten nur noch die Raffinose, die Gentianose und die Stachyose unterliegen. Zur Gewinnung eines von anderen Enzymen freien Invertins wird frische Oberhefe („Bäcker-Hefe“) mit wenig sterilisiertem Wasser angerührt, das rasch abgesaugt wird; dann wird die Hefe mit dem 8—10-fachen Gewicht Alkohol von 95 % verrührt und 12—15 Stunden absetzen gelassen; die Masse wird auf einem Büchner'schen Filter abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 30—35° getrocknet. Zum Gebrauche wird 1 g mit 100 ccm Thymolwasser angerieben und die Flüssigkeit filtriert, oder man verwendet das

trockene Pulver, das keine lebenden Zellen mehr enthält, selbst. Die zu untersuchenden Gewebe müssen so behandelt werden, daß die vorhandene Saccharose vollständig ausgezogen, begleitende Enzyme aber gleichzeitig zerstört werden. Die frischen oder trockenen Pflanzenteile werden zerschnitten, und man läßt die Stücke unmittelbar in siedenden Alkohol fallen, sodaß das Sieden nicht unterbrochen wird. Die alkoholische Lösung wird mit Calciumcarbonat versetzt und der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit so viel Thymolwasser aufgenommen, daß die Zahl der ccm der Lösung gleich ist der Zahl in g, die von dem Pflanzenteil in Arbeit genommen wurde; meist genügen 250 g der Pflanzenorgane. Die Lösung (250 ccm) wird in zwei Teile, zu 50 und 200 ccm geteilt; beide Lösungen werden, nachdem zu der zweiten 1 g Hefepulver zugesetzt worden ist, in verschlossenen Gläsern in einen Wärmeschrank von 25—30° gestellt. Nach 2 Tagen führt man den ersten Versuch aus: je 20 ccm aus beiden Flaschen werden mit 4 ccm Bleiessig geklärt und nach dem Filtrieren polarisiert. Wenn Saccharose vorhanden ist, so wird die mit Hefe versetzte Lösung im Vergleich zu der anderen Lösung eine Linksdrehung zeigen. Vervollständigt wird der Versuch durch eine Bestimmung des reduzierenden Zuckers in beiden Flüssigkeiten. Der durch Berechnung gefundene Wert für die Drehungsänderung der invertierten Saccharose muß alsdann gleich sein der beobachteten. Sind diese Werte ausnahmsweise verschieden, so muß man annehmen, daß das untersuchte Organ andere Polysaccharide enthält. Das Verfahren kann zur quantitativen Bestimmung benutzt werden, indem man täglich neue Versuche anstellt, bis die hydrolytische Wirkung des Invertins beendet ist, also zwei aufeinanderfolgende Versuche dieselben Ergebnisse liefern. Verf. und andere Forscher haben mittels dieses Verfahrens bei einer sehr großen Zahl von Pflanzenarten nicht nur in den Reserveorganen (Wurzeln, Rhizome, Knollen, Rinde und Samen), sondern auch in den Blättern Saccharose nachgewiesen, in einigen durch Invertin spaltbare andere Zucker. Es scheint daher, daß die Saccharose ein notwendiges Prinzip für den Stoffwechsel in den chlorophyllhaltigen Pflanzen ist. Da aber Sacchrose nicht direkt assimilierbar ist, sondern um nutzbar zu sein, zuvor hydrolysiert werden muß, so war es notwendig, das Invertin aufzusuchen; bei den von Vintilesco, Bourquelot und Danjou, Remeand ausgeführten Untersuchungen konnte in alle frischen Blättern die Gegenwart von Invertin festgestellt werden.

G. Sonntag.

E. Danjou: Anwendung der biochemischen Methode zur Aufindung und Bestimmung der Saccharose und der Glykoside in den Pflanzen der Familie der Caprifoliaceen. (Arch. Pharm. 1907, 245, 200—210.) — Unter Anwendung der von Bourquelot ausgearbeiteten Methode (vergl. das vorstehende Referat) wurden in den Organen von *Sambucus nigra* Saccharose, Invertin und Emulsin nachgewiesen sowie ein blausäurelieferndes Glykosid dargestellt, das in langen, seidenartigen Nadeln krystallisiert, die Zusammensetzung $C_{14}H_{17}NO_6$ besitzt und Sambunigrin genannt wurde. *Sambucus laciniata* und *S. pyramidalis* enthielten ebenfalls Saccharose und blausäureliefernde Glykoside, während in den Blättern von *S. racemosa* und *S. Ebulus* Saccharose, aber keine blausäureabspaltende Glykoside gefunden wurden. Die Untersuchung einiger *Viburnum*-Arten ergab neben Saccharose das Vorhandensein von blausäureliefernden Glykosiden. Bei *Viburnum Tinus* zeigten die mit Emulsin behandelten Extraktlösungen saure Reaktion; die aus dem vorhandenen Glykosid, dessen Reindarstellung nicht gelang, abgespaltene Säure erwies sich als Valeriansäure. Blätter von *Symphoricarpus racemosa* gaben eine Extraktlösung, die nach der Einwirkung des Emulsins ein neutralreagierendes Destillat lieferte, in dem fuchsin-schweiflige Säure und essigsaure Phenylhydrazinlösung Aldehydreaktionen hervorbrachten. Es ist anzunehmen, daß die Blätter ein Glykosid enthalten, das ein Spaltungsprodukt von ähnlichen Eigenschaften wie die Aldehyde

liefert; ferner konnte neben Saccharose die Gegenwart eines dem Invertin und dem Emulsin ähnlichen Fermentes nachgewiesen werden. Die Blätter von *Diervilla japonica* enthielten Saccharose und neben Invertin und Emulsin ein unter Bildung eines aldehydartigen Stoffes spaltbares Glykosid. Die Blätter von *Lonicera Periclymenum* enthielten Saccharose, Invertin und ebenfalls ein Glykosid, das durch Emulsinwirkung ein aldehydartiges Spaltungsprodukt lieferte, aber kein Emulsin.

G. Sonntag.

E. Bourquelot: Über den Nachweis der Glykoside in den Pflanzen mit Hilfe von Emulsin. (Arch. Pharm. 1907, **245**, 172—180.) — Alle durch Emulsin spaltbaren Glykoside sind links drehend und leiten sich von der Glykose ab. Daher kann Emulsin als Reagens auf diese ganze Gruppe von Glykosiden dienen und auch zur quantitativen Bestimmung eines Glykosids durch Messung der Drehungsänderung oder Bestimmung der Menge der gebildeten Glykose nach Zusatz von Emulsin und vollständiger Hydrolyse. Zur Darstellung des Emulsins werden 100 g süße Mandeln in kochendes Wasser getaucht, geschält, möglichst fein ohne Zusatz von Wasser zerstoßen und mit 200 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Wasser und mit Chloroform gesättigtem Wasser 24 Stunden lang maceriert. Dann wird ausgepreßt, die Flüssigkeit mit 10 Tropfen Eisessig versetzt, um das Eiweiß zu fällen, und filtriert. Das Filtrat wird zu 500 ccm Alkohol zugefügt, der entstehende Niederschlag gesammelt, mit Alkohol-Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Herstellung der Pflanzenauszüge, bei denen man die Wirkung des Emulsins versuchen will, verfährt man ebenso wie bei dem Nachweis der Saccharose mittels Invertins (vergl. das vorstehende Referat). Das aus den Mandeln gewonnene Emulsin enthält Lactase, Gentiobiase (verg. Z. 1904, **7**, 606) und oft auch Spuren von Invertin. Die Gegenwart der ersteren ist nicht hinderlich, da sie nur auf Zuckerarten reagieren, die in frischen Vegetabilien bisher nicht gefunden wurden. Da Saccharose überall in den chlorophyllhaltigen Pflanzen vorkommt, würde die Gegenwart von Invertin die Wirkung des Emulsins maskieren; es muß deshalb in der zu prüfenden Lösung die Saccharose zunächst mittels Invertins hydrolysiert werden. Ist die Hydrolyse beendet, so wird die Lösung 10 Minuten lang auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten das Emulsin zugefügt. Die hierauf eintretenden optischen Veränderungen stellen dann allein die Fermentwirkung des Emulsins dar. — Die methodische Anwendung des Emulsinverfahrens hat in dem Laboratorium des Verf.'s eine sehr große Anzahl von natürlichen, durch Emulsin spaltbaren Glykosiden kenntlich gemacht. Verf. zählt eine Reihe von Pflanzenarten und -organen auf, in denen Glykoside nachgewiesen wurden und führt die hierauf bezüglichen Abhandlungen an. Es ergibt sich aus den Untersuchungen zunächst der Beweis für die große Verbreitung der Glykoside in den Pflanzen, ferner aber der Schluß, daß nicht die Reserveorgane die Glykoside am häufigsten enthalten, sondern die Assimilationsorgane, woraus hervorgeht, daß die Blätter nahezu sicher diejenigen Organe sind, in denen die Glykoside gebildet werden, und daß die Glykoside Reserve-Nahrungsstoffe sind.

G. Sonntag.

L. Crismer: Genaue Bestimmung der Dichte von absolutem Alkohol mittels der kritischen Lösungstemperatur. (Bull. Soc. Chim. Belg. 1906, **20**, 294—305.) — Verf. hält die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur für erheblich genauer, empfindlicher und einfacher als die Bestimmung der Dichte mittels der Westphal'schen Wage oder des Pyknometers. Zu den Bestimmungen dient ein amerikanisches Petroleum, welches mittels absoluten Alkohols eingestellt ist. Zu dieser Eichung des Petroleums kann dagegen nicht die Dichtbestimmung eines wasserhaltigen Alkohols dienen; das geeichte Petroleum hält sich in gut verkorkten Flaschen bei Lichtabschluß mehrere Jahre unverändert.

A. Scholl.

B. Wagner und F. Schultze: Bestimmung von Äthylalkohol mit dem Zeiß'schen Eintauchrefraktometer. (Zeitschr. analyt. Chemie 1907, **46**, 508—514.) — Verff. haben die von Wagner aufgestellte Alkoholtabelle nachgeprüft und erweitert, sodaß sie jetzt bis 79,36 g in 100 ccm = 100 % reicht. Zugrunde gelegt wurde ein von Winkler in Budapest zur Verfügung gestellter reiner absoluter Alkohol (vergl. **Z.** 1906, **12**, 609), der das spez. Gew. 0,794 094 $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$ bzw. 0,793 405 $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ besaß. Bei der Untersuchung von Spirituosen wurden bei mehreren erhebliche Abweichungen zwischen den durch das spezifische Gewicht und durch Refraktion ermittelten Werten festgestellt, letzterer war durchweg höher. In einer Übersicht werden die aus dem spez. Gew. nach Windisch gefundenen Prozente mit denen der Tabelle der Verff. und der Tabelle von Leach verglichen. Aus der graphischen Darstellung der Skalenteile des Eintauchrefraktometers und der entsprechenden Alkoholprozentage (g in 100 ccm) bei 17,5° ist ersichtlich, wie die Skalenteile von 93,4—103,5 doppelten Werten entsprechen. Um festzustellen, ob ein Alkohol von niederem oder hohem Prozentgehalt vorliegt, verdünnt man ihn mit Wasser auf das doppelte Volumen und untersucht diese Flüssigkeit nochmals refraktometrisch.

G. Sonntag.

B. Wagner: Vergleich der Gehaltsbestimmungen von Lösungen mittels des spezifischen Gewichtes und des Zeiß'schen Eintauch-Refraktometers. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1907, **13**, 483—487.) — Verf. weist auf die Nachteile der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten hin. Abgesehen von der Umständlichkeit der Ausführung haften dem Verfahren auch Fehlerquellen an, namentlich bezüglich der Einstellung auf eine bestimmte Temperatur. Die Tabellen für die spezifischen Gewichte und Gehalte von Lösungen sind größtenteils alt und fehlerhaft und die zugrundegelegten Temperaturen außerordentlich verschieden. Demgegenüber ist die Prüfung einer Flüssigkeit mittels des Eintauch-Refraktometers leicht ausführbar und genau. Auch in der quantitativen Analyse, z. B. bei der Kalk- und Magnesiabestimmung, läßt sich das Eintauch-Refraktometer vorteilhaft verwenden.

A. Scholl.

Jul. Fleischer und H. Frank: Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Alkohol und Äther in ihren Gemischen. (Chem.-Ztg. 1907, **31**, 665.) — Äther-Alkohol ist sowohl mit Benzin wie mit Wasser für sich allein mischbar; bei gleichzeitigem Hinzufügen von Benzin und Wasser bilden der Äther mit dem Benzin und der Alkohol mit dem Wasser zwei voneinander deutlich abgegrenzte Schichten. Aus der Zunahme der Benzinschicht ergibt sich der Äthergehalt des Gemisches von Äther-Alkohol, aus der Volumvergrößerung des zugefügten Wassers der Gehalt an Alkohol. Werden 10 ccm Äther-Alkohol mit 5 ccm Benzin und 5 ccm Wasser gemischt und nimmt nach der Mischung die obere Schicht 12 ccm, die untere 8 ccm ein, dann ist das Mischungsverhältnis von Äther und Alkohol gleich 7 : 3. — Bei der Prüfung eines wasserhaltigen Äther-Alkoholgemisches stellt man zunächst das spezifische Gewicht desselben fest und untersucht dann wie oben weiter. Nach Feststellung der Volumprozentage an Äther läßt sich der Gehalt an wässrigem Alkohol bzw. Alkohol und Wasser für sich nach folgender Mischungsformel berechnen:

$$\delta = \frac{10d - a \cdot 0,729}{10 - a}, \text{ worin } \delta \text{ das spezifische Gewicht des wässrigen Alkohols, } d \text{ das}$$

spezifische Gewicht des Äther-Alkoholgemisches, a die ccm Äther, durch Ablesen bestimmt und 0,729 das spezifische Gewicht des Äthers bedeutet; aus der gefundenen Zahl kann man nach Tralles die Grädigkeit des Alkohols bestimmen. Hatte z. B. ein Äther-Alkohol-Gemisch vom spezifischen Gewichte 0,880 einen Äthergehalt von 20%, was einer Volumzunahme der Benzinschicht um 2 ccm entspricht, so berechnet

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

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

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

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

Zucker, Zuckerwaren und künstliche Süßstoffe.

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