mit Traubenzucker vermischt, und war die Flüssigkeit Hefewasser, so hatten die Pentosen sich ebenfalls während der Gärung der Hexosen nicht vermindert; war die Flüssigkeit dagegen eine künstliche Nährlösung, so verminderten die Pentosen sich während der Gärung der beigemengten Zuckerart. Es ergibt sich somit aus den Versuchen, daß die Pentosen von der wachsenden Hefe zum Aufbau neuer Zellen verbraucht werden, sobald nicht das sehr gut nährnde Hefewasser, sondern die wenig Organisches enthaltende künstliche Nährlösung benutzt war. *P. W. Neumann.*

Ad. Grün: Zur Synthese der Lecithine. *K. Langheld* zur Antwort. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1913, **46**, 125—127.)

E. Fischer und K. Frendenberg: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. III. Hochmolekulare Verbindungen. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1913, **46**, 1116—1138.)

R. Chodat: Neue Untersuchungen über die oxydierenden Fermente. V. Die Eiweißstoffe und ihre Derivate in Gegenwart des Reagens p-Kresolyrosinase. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève 1912, [4] **33**, 225—248; Chem. Zentralbl. 1912, I, 2039.)

Em. Bourquelot und M. Bridel: Identität der hydrolysierenden und synthetischen Wirkung des Emulsins. (Journ. Pharm. Chim. 1913, [7] **8**, 15—19; vergl. auch daselbst S. 108, Anmerkung.)

Em. Bourquelot und Em. Verdon: Umkehrbarkeit der Fermentreaktionen. α -Glykosidase und α -Methylglykoside. (Journ. Pharm. Chim. 1913, [7] **8**, 19—21.)

L. Rosenthaler: Zur Verbreitung des Amygdalins. (Arch. Pharmacie 1912, **250**, 298—301.)

A. Kailan: Über das spezifische Gewicht und die Hygroskopizität des Glycerins. (Zeitschr. analyt. Chem. 1912, **51**, 81—101.)

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

P. A. W. Self: Unbekannte Fehlerquelle bei der Methode Kjeldahl-Gunning zur Stickstoffbestimmung. (Pharmaceutical Journ. **34**, 384—85; Chem. Zentrbl. 1912, I, 1399.) — Hält man sich an die übliche Arbeitsweise: 2—3 g Substanz auf 25 ccm Schwefelsäure, so genügt bei fettreichen Substanzen die Menge der Säure nicht zur vollständigen Verbrennung. Die Menge der Säure ist progressiv dem Fettgehalt zu steigern. Verf. weist nach, daß zur Verbrennung von 1 Teil Kohlenhydrat 7,3 Teile konc. Schwefelsäure nötig sind, für Protein 9,0 und für Fett 17,8 Teile Säure. *P. W. Neumann.*

E. Pozzi-Escot: Bemerkungen zu der Methode der Ammoniakbestimmung durch Formaldehyd und der Formalinbestimmung durch Ammoniak. (Annal. chim. analyt. 1913, **18**, 193—194.) — Die von Gaillot angegebene Bestimmungsmethode von Ammoniak durch Formalin und umgekehrt von Formalin durch Ammoniak ist, wie Verf. meint, in allen Laboratorien bekannt. Wenn Gaillot angibt, daß dabei Formaldehyd mit dem Ammoniak eine unlösliche Verbindung bilde, so ist dies unrichtig, das entstehende Hexamethylentetramin löst sich unter den bestehenden Versuchsbedingungen. Die Ammoniakbestimmung ist wie schon verschiedentlich angegeben wurde, nicht exakt. Man vergl. darüber: Rouchèse Journ. Pharm. Chim. 1907, [6] **6**, 611; Mathison, Pharm. Cent. 1909, 774 und Hermann, Journ. suisse de pharm. 1911, 166 usw. *E. Bames.*

S. Seydel und L. Wichers: Über die Genauigkeit von Nitratbestimmungen. (Zeitschr. angew. Chem. 1911, **24**, 2046—2054.) — Da es für Bodenanalysen von der größten Wichtigkeit ist, eine genaue Nitratbestimmung zu haben, haben Verf. die üblichen Methoden auf ihre Genauigkeit geprüft. Sie kommen zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Reduktionsmethode in alkalischer Lösung gibt

bei Anwesenheit von 15—30 mg Nitrat-Stickstoff pro Versuch sehr gute Resultate. Bei Anwesenheit von 40 mg Nitrat-Stickstoff und mehr pro Versuch wird die Methode selbst in reiner Kaliumnitrat-Lösung unbrauchbar. Die Schlösing'sche Methode gab bei allen Versuchen mit einer Ausnahme (bei Gegenwart von Harnstoff) sehr gute Werte. In Erdauszügen mit wenig Nitrat scheint sie die richtigsten Werte zu ergeben. Mit der Nitronmethode wurde in einigen Fällen zu wenig Nitrat-Stickstoff gefunden. Sie bewährte sich jedoch bei Anwesenheit von organischen Substanzen (Asparagin, Asparaginsäure, Harnstoff) glänzend. Auch die Schlösing'sche Methode gab hierbei (mit Ausnahme von Harnstoff) ausgezeichnete Resultate. Die Angabe von Litzendorff, daß mit der Nitronmethode in Auszügen nitratarmer Böden auch nach dem Eindampfen zu wenig Nitrat-Stickstoff gefunden wurde, konnten Verf. bestätigen, doch war die Differenz bei 4,29 mg Nitrat-Stickstoff pro 100 g trockenen Boden wahrscheinlich nur — 0,107 mg.

P. W. Neumann.

S. Niemczycki: Über den Nachweis der Salpetersäure, ferner kleiner Mengen Salpetersäure neben kleinen Mengen salpetriger Säure mittels der Brucinreaktion. (Arch. Chem. u. Mikrosk. 1911, 4, Heft 3.) — Nach Lunge-Lwoff gibt Salpetersäure mit Brucin-Schwefelsäure eine Reaktion, salpetrige Säure dagegen nicht, sofern die Menge der konc. Schwefelsäure das doppelte Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit beträgt. Diese schon von Winkler bestrittene Ansicht hat Verf. durch zahlreiche Versuche mit nitratfreien Nitritlösungen widerlegt. Es gelingt aber, den Einfluß der salpetrigen Säure durch Zusatz von Harnstoff zu beseitigen und einwandfrei die Salpetersäure neben salpetriger Säure nachzuweisen. Verf. verfährt folgendermaßen: In 4 ccm konc. salpetersäurefreier Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 (15° C) werden einige Kryställchen Harnstoff gelöst. Hierzu setzt man tropfenweise unter Umschütteln 2 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, kühlt und fügt etwa 3 bis 4 mg Brucinsulfat zu. (Brucin ist häufig mit Salpetersäure verunreinigt.) Ist nach 10 Minuten keine Rotfärbung eingetreten, so ist keine Salpetersäure vorhanden. Durch den Harnstoffzusatz tritt keine Störung der Reaktion ein, die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt zwischen 0,2 und 0,3 mg Salpetersäure im Liter.

E. Bames.

A. Leclère: Einfache Methode zum Nachweis von salpetriger Säure neben Salpetersäure. (Journ. Pharm. Chim. 1913, [7] 8, 299.) — Man fügt zu der zu prüfenden Lösung das gleiche Volumen einer sirupdicken Citronensäurelösung und überschichtet vorsichtig mit einer 3—4 %-igen Lösung von Ferroammoniumsulfat. Während Salpetersäure (innerhalb 24 Stunden) keine Reaktion gibt, entsteht bei Gegenwart von salpetriger Säure noch in einer Verdünnung von 1:10000 ein brauner Ring.

E. Bames.

Otterino Carletti: Modifikationen der volumetrischen Methode nach Fehling-Soxhlet. (Boll. Chim. Farmac. 1913, 52, 747—748; Chem. Zentralbl. 1914, I, 190.) — Bei der volumetrischen Zuckerbestimmungsmethode nach Fehling-Soxhlet führt man den Nachweis, ob der wahre Endpunkt erreicht ist, dadurch, daß man das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Zusatz von Kaliumferrocyanidlösung auf Kupferoxyd prüft. Das gefällte Kupferoxydul fällt jedoch oftmals so fein aus, daß selbst durch ein dreifaches Filter noch Spuren hindurch gehen, wodurch eine positive Reaktion erzeugt wird, obwohl die Fällung beendet war. Nach Versuchen des Verf.'s liefert eine Prüfung der Reaktionsflüssigkeit mit Cyankalium und Phenolphthaleinlösung eindeutige Werte, beruhend auf der Tatsache, daß Cuprodecyanid mit Phenolphthalein nicht reagiert, während die geringste Spur Cuprisalz sich sofort durch eine intensive Rotfärbung bemerkbar macht. Die zum Nachweis nötige Phenolphthaleinlösung wird wie folgt hergestellt: Man kocht 1 g Phenolphthalein mit 10 g Kaliumhydroxyd, 5 g Zinkstaub und genügend Wasser bis zur Entfärbung.

Nach dem Filtrieren wird auf 100 ccm aufgefüllt. Das Reagens hält sich in brauner Flasche genügend lange. Zur Bestimmung des wahren Endpunktes der Zuckertitration gibt man die Zuckerlösung in gewohnter Weise zur kochenden Fehling'schen Lösung. Ist der Endpunkt anscheinend erreicht, mischt man einen Tropfen der Reaktionsflüssigkeit in einer Porzellanschale mit einem Tropfen des Reagens und verrührt mit 2—3 Tropfen Cyankaliumlösung. Die geringste Spur unreduzierten Kupfersalzes gibt sofort eine intensive Rotfärbung. Es ließ sich so noch mit einem Tropfen einer Verdünnung von 0,5 ccm Fehling'scher Lösung mit 500 ccm Wasser eine scharfe Reaktion erzeugen.

C. Grimme.

Th. von Fellenberg: Die Praxis der Zuckerbestimmung nach Allihn. (Mitteil. Lebensm. u. Hygiene, Schweizer. Gesundheitsamt 1913, 4, 239—253.) — Verf. erörtert die verschiedenen Faktoren und Einflüsse, die sich bei der Zuckerbestimmung geltend machen und kommt auf Grund der von ihm angestellten Überlegungen und Versuche zu folgendem Ergebnis: 1. Man arbeite rasch. Die Vorbereitung der Zuckerlösung und das Erhitzen mit Fehling'scher Lösung soll möglichst in einem Zuge vorgenommen werden. 2. Man vermeide möglichst jede länger andauernde alkalische Reaktion der Zuckerlösung, ebenso bei Gegenwart von Saccharose jede saure Reaktion. 3. Die Inversion erfolgt vorteilhaft durch Erhitzen mit 2 ccm N.-Salzsäure auf 100 ccm Flüssigkeit im siedenden Wasserbade. 4. Beim Erhitzen des reduzierenden Zuckers mit der Fehling'schen Lösung erhöht die Gegenwart von Saccharose das Resultat. Rasches Anwärmen, Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche, Verlängerung der Kochdauer, Verminderung der Alkalität der Lösung wirken im gleichen Sinne und umgekehrt. 5. Die Reaktion wird am besten in bedeckter Porzellanschale mit Stielhülse vorgenommen. Dadurch wird das Stoßen der Flüssigkeit vermieden. 6. Die Asbestfilterröhrchen brauchen nicht nach jeder Bestimmung mit Salpetersäure gereinigt zu werden, falls man das Kupferoxydul direkt wägt. Erfolgt aber eine Reinigung, so wäscht man das Röhrchen mit heißem Wasser, darauf mit 25 ccm auf das 4-fache verdünnter heißer alkalischer Seignettesalzlösung, wieder mit heißem Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther aus. 7. Es wird die Anregung gegeben, Tabellen in das schweizerische Lebensmittelbuch aufzunehmen, welche mit kleineren Zuckermengen beginnen und nach welchem der Zucker direkt aus dem Kupferoxydul abgelesen werden kann. 8. Um den Einfluß der Saccharose auszuschalten, wird die Verwendung einer neuen Fehling'schen Lösung mit möglichst wenig Alkali vorgeschlagen. Um sie brauchbar zu machen, müssen jedoch zuerst neue Tabellen aufgestellt werden.

A. Behre.

L. Grimbert: Bestimmung der reduzierenden Zucker nach dem Verfahren von Lehmann. (Annal. chim. analyt. 1913, 18, 187—189.) — Die Lehmann'sche Zuckerbestimmungsmethode, die auf der Titration des bei der Reduktion nicht verbrauchten Kupfers mittels Jodlösung beruht, gibt gute Resultate, wenn man folgende Arbeitsweise anwendet: 20 ccm Kupferlösung und 20 ccm Alkalilösung, die nach der von Bertrand angegebenen Vorschrift hergestellt sind, bringt man in einen Erlenmeyer-Kolben und fügt die zu untersuchende Zuckerlösung, die weniger als 100 mg reduzierenden Zucker enthält, hinzu, ergänzt, wenn notwendig, auf 60 ccm und erhitzt zum Sieden. Nach 3 Minuten langem Kochen entfernt man den Kolben, gießt den Inhalt in einen 20-ccm-Meßkolben, spült wiederholt mit heißem Wasser nach, kühlt ab und füllt zur Marke auf; man filtriert, versetzt 50 ccm der Lösung mit 8 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure und 10 ccm 20%-iger Jodkaliumlösung, läßt einige Minuten stehen, fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator zurück. Sind in ccm N.-Jodlösung verbraucht, so ergibt sich die in der Lösung vorhandene Menge Kupfer p aus der Gleichung: $p = (10 - n) \times 0,00635$. Zieht man diese Menge von der Kupfermenge, die in 20 ccm Kupferlösung vorhanden ist, ab, so erhält man die

durch Zucker reduzierte Menge Kupfer. Die nach dieser Methode mit Zuckerlösungen von bestimmtem Gehalt erhaltenen Resultate stimmen mit den Zahlen der Bertrand'schen Tabelle überein.

E. Bames.

H. Kalning: Eine beschleunigte Rohfaserbestimmung (Zeitschr. ges. Getreidewesen 1913, 5, 6—8.) — Die zu untersuchende Substanz wird bis auf 1 mm zerkleinert. Bei fettreichen Substanzen ist eine Abschlemmung mit Äther voranzuschicken. Brot ist gründlich mit Aceton zu verreiben, wodurch eine vollkommene Lockerung der Brocken erzielt wird. In einer Porzellanschale, welche mit einer eingebraunten Marke versehen ist, die das Flüssigkeitsniveau von 200 ccm angibt, werden 3 g des zerkleinerten Materials mit 50 ccm einer 5%igen Schwefelsäure bis zur vollständigen Durchfeuchtung verrührt. Es werden nun 150 ccm destillierten Wassers hinzugegeben und unter Ersatz des verdunsteten Wassers durch nahezu bis zum Sieden erhitztes Wasser eine halbe Stunde gekocht. Die Wärmezufuhr wird so reguliert, daß die Flüssigkeit in eine mäßig wallende Bewegung versetzt wird. Nach dem Kochen füllt man mit Wasser von Zimmertemperatur bis zum Rande der Schale auf und läßt 10 Minuten absitzen. Darauf wird mit Hilfe eines mit Gaze umspannten Trichters unter Benutzung einer Wasserluftpumpe bis zur Marke abgesaugt. Zu diesem Zwecke wird ein gewöhnlicher Glastrichter (oberer Durchmesser 6 cm) mit Seidengaze No. 21 überspannt und an der Ansatzstelle des Abflußrohres mit Bindfaden fest abgeschnürt. Man filtriert nun durch ein größeres Faltenfilter bis zu dem in der Porzellanschale zurückbleibenden Residuum. Der Rückstand wird vom Filter mit heißem Wasser aus einer Spritzflasche in die Schale zurückgespült und nach Zusatz von einigen Tropfen einer 0,04%igen Methylorangelösung mit konz. Natronlauge neutralisiert. Dieser Anteil wird mit 150 ccm Wasser übergossen und noch 50 ccm einer konc. Natronlauge (20 g Natriumhydroxyd werden zu 100 ccm Wasser gelöst) hinzugefügt. Das Ganze wird wieder mit Wasser bis zur Marke versetzt und 10 Minuten unter Ersatz des verdunsteten Wassers gekocht. Wie nach der Säurekochung wird nun wieder mit Wasser bis zum Rande der Schale aufgefüllt und 10 Minuten der Ruhe überlassen. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit bis zur Marke wird unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit 50%iger Schwefelsäure neutralisiert. Hierbei ist jeder Säureüberschuß zu vermeiden, da sonst eine Trübung entsteht. Man filtriert nun wieder durch ein größeres Faltenfilter und spült den Rückstand mit heißem Wasser in die Schale zurück. Nunmehr wird der Rückstand auf einem getrockneten und gewogenen Faltenfilter gesammelt. Nachdem noch mit heißem Wasser (bis mit Bariumchlorid keine Trübung mehr entsteht), dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen ist, wird das Filter mit dem Ungelösten auf einem Uhrglase ausgebreitet, getrocknet und gewogen. Verf. erhielt im Vergleich zur Weender'schen Methode genügend übereinstimmende Resultate. Das Verfahren gestattet, die Rohfaserbestimmung bis zur Gewinnung der feuchten Holzfaser in 2½ Stunden durchzuführen. Getrocknet wird über Nacht etwa 10 Stunden, bei 105° C. Bezüglich des Aschegehaltes der Rohfaser konnte in den meisten Fällen davon Abstand genommen werden, ihn zu ermitteln. Bei an Rohfasergehalt reichen Substanzen muß jedoch der Aschegehalt in Abzug gebracht werden.

P. W. Neumann.

Joseph Hetper: Über den Einfluß von Chamäleonlösung auf organische Körper. (Zeitschr. analyt. Chem. 1911, 50, 343—370.) — Verf. hat die exakte, systematische Erforschung aller Bedingungen der oxydierenden Wirkung der Kaliumpermanganatlösungen vorgenommen. Zu diesen Bedingungen gehören: Temperatur, Konzentration, Dauer des Erhitzens, die Art des Ansäuerns und die Art und Weise, auf welche die Titerlösungen hergestellt werden. Vor allem erwies sich das Erhitzen der Lösungen bis zur Siedetemperatur als völlig unzweckmäßig, weil dabei

der Titer des Reagenzes ganz merklich verändert wird, und der mit ihm gekochte Körper sich zu schnell oxydiert, und zwar unter Ausscheidung der Oxyde und Peroxyde. Als am zweckmäßigsten erwies sich die auf dem Wasserbade erlangte Temperatur von 92—93° C. Als zweckmäßigste Konzentration erwiesen sich 25 ccm $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{2}$ N.-Chamäleonlösung zu 100 ccm verdünnt. Das Ansäuern mit Schwefelsäure erwies sich als unzweckmäßig, weil diese auf Chamäleonlösungen überhaupt zersetzend wirkt. Nach zahlreichen Versuchen fand Verf. die Phosphorsäure als die geeignetste. Die Zeit des Erhitzens der Lösung bei 92—93° C, welche nötig ist, um den untersuchten Körper gänzlich zu oxydieren, ist verschieden. Die Mehrzahl der Körper wird schon in einer Stunde oxydiert, viele von ihnen aber erst nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen. Zum Titrieren wandte Verf. eine $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{2}$ N.-Oxalsäure an, welche im Liter 50 ccm konc. Schwefelsäure enthielt. Die vom Verf. ausgearbeitete Methode stellt sich folgendermaßen dar: In ein 200 ccm fassendes Glaskölbchen werden genau 25 ccm $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{2}$ N.-Chamäleonlösung, welche im Liter 20 bezw. 40 g krystallisierte Phosphorsäure enthält, abgemessen und diesen die Lösung einer entsprechenden Menge des zu untersuchenden Körpers in 75 ccm Wasser hinzugefügt. Das Gemisch stellt man auf ein kochendes Wasserbad und erhitzt $1\frac{1}{2}$ Stunden so, daß die Temperatur im Innern des Kölbchens in höchstens 30 Minuten 92—93° C erreicht und bis zum Ende des Erhitzens dieselbe bleibt. Während dieser Zeit muß der Inhalt 2—3-mal gerührt werden. Die noch heiße Flüssigkeit entfärbt man dann mit 25 ccm $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{2}$ N.-Oxalsäure, welche im Liter 50 g konc. Schwefelsäure enthält, und bestimmt ihren Überschuß mit $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{2}$ N.-Chamäleonlösung. Von dem zu untersuchenden Körper löst man so viel, daß die Menge der zu reduzierenden Chamäleonlösung 7—10 ccm beträgt. Für die Bestimmung der flüchtigen oder unter 90° C siedenden Körper verwandte Verf. besonders für diesen Zweck verfertigte Kölbchen mit einem einige Dezimeter langen, luftdicht eingeschliffenen Rückflußrohr. In Wasser unlösliche Körper, welche aber mit Säuren oder Basen lösliche Verbindungen bilden, wurden durch eine kleine Menge Phosphorsäure bzw. Natronlauge in Lösung gebracht. Verf. hat beinahe 100 der wichtigsten organischen Verbindungen untersucht, welche nach ihrem Verhalten zu heißen Chamäleonlösungen in vier Gruppen geteilt werden konnten, nämlich 1. Verbindungen, welche vollkommen oxydiert werden (z. B. Ameisensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Glycerin, Glykose, Saccharose, Milchsäure, Malzsäure, Phenol, Vanillin, Salicylsäure, Methylalkohol), 2. Verbindungen, welche teilweise oxydiert werden und bestimmte Zwischenprodukte bilden (z. B. Äthylalkohol, Milchsäure, Thymol, Harnsäure, Theobromin, Thein), 3. Verbindungen, die nicht oder nur schwierig oxydiert werden (z. B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Saccharin, Benzoesäure), 4. Verbindungen, welche sich nach dieser Methode nicht bestimmen lassen (z. B. leicht flüchtige Äther- und Esterverbindungen wie Äthyläther, essigsaures Äthyl, essigsaures Capryl, buttersaures Amyl u. dgl.).

P. W. Neumann.

J. Hetper: Über den Einfluß von Chamäleonlösung auf organische Körper (II). (Zeitschr. analyt. Chem. 1912, **51**, 409—429.) — Die Ergebnisse dieser und einer vorausgegangenen früheren Arbeit (vergl. das vorstehende Referat und Z. 1912, **24**, 731 und 1913, **26**, 342) sind, wie folgt, zusammengefaßt: Bei der Einwirkung der alkalischen Chamäleonlösungen auf Verbindungen der aliphatischen Reihe geht die Oxydation desto leichter vor sich, je weniger Kohlenstoffketten die untersuchte Verbindung enthält. Bei Einwirkung von sauren Lösungen geht umgekehrt die Oxydation desto leichter vor sich, einer je höheren Reihe der untersuchte Körper angehört. Verbindungen, die in ihrem Bau Alkylradikale enthalten, werden von alkalischen Permanganatlösungen immer über die theoretisch mögliche Bildung der entsprechenden Fettsäure hinaus oxydiert. Die Oxydation geht hier also weiter als in den sauren Lösungen, und ihr Grad ist von

der Temperatur der reagierenden Flüssigkeit und von der homologen Reihe des entstehenden Zwischenproduktes abhängig. Körper, die von sauren Permanganatlösungen wenig oder gar nicht angegriffen werden, die daher die erwähnten Zwischenprodukte der Oxydation darstellen, werden auch von alkalischen Lösungen dieses Salzes eben-
sowenig angegriffen. Aber ihre Entstehung bei der Oxydation der sie bildenden Verbindungen ist mehr auf Einwirkung von alkalischen als von sauren Lösungen beschränkt. Saure Verbindungen werden leichter von sauren, basische von alkalischen Permanganatlösungen oxydiert.

G. Sonntag.

Arnold Heczko: Studien über die Bestimmung der Weinsäure (Zeitschr. analyt. Chem. 1911, **50**, 12—21.) — Nach der Goldenberg-Methode (Zeitschr. analyt. Chem. **47**, 57) werden bei der Bestimmung der Gesamtweinsäure in Weinstein, Weinhefe, Faßgeläger nicht immer gut übereinstimmende Resultate erhalten. Die Ursachen der schlechten Übereinstimmung einzelner Bestimmungen liegen nicht in dem Material sondern in der Methode. Die Hauptmängel der Goldenberg-Methode lassen sich nach Ansicht des Verf.'s in folgenden Sätzen zusammenfassen: 1. Der Neutralisationspunkt des Kaliumbitartrats muß mit einer Tüpfelprobe festgestellt werden. 2. Der Löslichkeitskoeffizient des Kaliumbitartrats ist merklich abhängig von der Temperatur und Konzentration der Lösung, aus der es abgeschieden wird. 3. Die Calciumverbindungen werden bei Gegenwart von weinsäuren Salzen durch Kaliumcarbonat nicht vollständig zur Abscheidung gebracht. P. W. Neumann.

Arnold Heczko: Eine Methode zur Bestimmung der Gesamt-Weinsäure. (Zeitschr. analyt. Chem. 1911, **50**, 73—82.) — Verf. hat unter Zugrundelegung der Methode von John Moszczenski (Zeitschr. analyt. Chem. 1900, **39**, 57), wonach die weinsäurehaltigen Materialien zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, ein neues Verfahren zur Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure ausgearbeitet, welches die Goldenberg-Methode um ein Erhebliches in der Raschheit und Einfachheit übertreffen soll. Bei der Ausführung der Methode verfährt man in folgender Weise: 3 g des weinsäurehaltigen Materials mit einem Gesamtsäuregehalt von mehr als 45 %/o, oder 6 g von einem solchen mit geringerem Gehalt werden in einem kleinen Becherglase von etwa 75 ccm Inhalt mit 20 ccm 2 N.-H₂SO₄ in der Kälte übergossen und unter Umrühren wird hierauf bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt. Nachdem man 2 Minuten nahe beim Kochen erhalten hatte, wird abgekühlt und der Inhalt des Glases mit 92—94 %-igem Alkohol in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt gespült. Unter öfterem Umrühren wird bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Absetzen des Niederschlages durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Gefäß filtriert. 100 ccm des so erhaltenen Filtrates werden in einen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt gebracht und mit 3 ccm Eisessig und 10 Tropfen einer kaltgesättigten Chlorkaliumlösung versetzt. Aus einer Bürette, in welcher sich eine alkoholische Lösung von reinem Kaliumacetat (20 g auf 100 ccm Alkohol) befindet, werden hierauf 16 ccm dieser Lösung tropfenweise, unter fortwährendem Rühren, in den Kolben einfließen gelassen. Nach dem Zusatz des Kaliumacetats setzt man das Rühren noch 5 Minuten fort. In dem entsprechend geneigt aufgestellten Kolben läßt man dann den Niederschlag sich absetzen; nach halbstündigem Stehen gießt man die überstehende Flüssigkeit auf das Filter, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln. Derselbe wird hierauf 2-mal mit je 40 ccm 97 %-igem Alkohol durch Dekantation gewaschen. Schließlich bringt man ihn ganz auf das Filter und wäscht noch mit etwa 80 ccm Alkohol derart nach, daß die Waschflüssigkeit niemals ganz abgesaugt wird, weil sonst die Bildung von Rissen, durch welche der Alkohol ungehindert hindurch kann, unvermeidlich ist. Zum Abfiltrieren wird ein Trichter, in dem eine durchlochte Porzellansiebplatte, die mit Filtrierpapier und Asbest abgedichtet ist, liegt, oder ein entsprechend großer Gooch-tiegel verwendet. Der Niederschlag wird nach dem Absaugen des Alkohols mit dem

Filter in 200 ccm heißen Wassers gelöst und nach einmaligem Aufkochen mit neutralem Lackmuspapier als Indicator mit $\frac{1}{5}$ N.-Kalilauge titriert. Zur Titerstellung der Kalilauge verfährt man so, daß man etwa 1,5 g reines Kaliumbitartrat in genau gleicher Weise wie beschrieben nur mit den halben Mengen von Reagenzien behandelt und zur Abscheidung bringt. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter wird der Titer berechnet. Aus den Versuchen des Verf.'s berechnet sich, daß 1 ccm $\frac{1}{5}$ N.-KOH im Mittel 0,032412 g Weinstein entspricht. P. W. Neumann.

A. Bellet: Neue Methode zur Bestimmung der Milchsäure. (Journ. Pharm. Chim. 1913, [7] 8, 21—29.) — Die Methode besteht darin, daß die zu untersuchende Flüssigkeit mit Permanganat in der Hitze versetzt wird und der so nach der Gleichung: $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH} + \text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entstehende Aldehyd mit Hilfe eines besonders konstruierten Absorptionsapparates in Silbernitratlösung von bestimmtem Gehalt geleitet wird. Durch einfache Titration nach Volhard läßt sich die Menge des durch Aldehyd reduzierten Silbers bestimmen und daraus der Milchsäuregehalt berechnen. Die Methode kann zur Bestimmung geringer Spuren von Milchsäure angewendet werden. E. Bames.

J. Donau: Über die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Mengen organischer Substanzen. (Monatsh. f. Chemie 1912, 33, 169—176.) — Verf. beschreibt die Herstellung kleiner, 9 cm langer Bombenröhren („Mikrobomben“), in denen die Substanz (1 bis 3 mg) mit Silbernitrat oder Bariumchlorid und Salpetersäure erhitzt wird, einen Kupferblock mit Bohrungen, der die aufrechtstehenden Röhren aufnimmt, und die weitere Behandlung des Niederschlags. Die Genauigkeit der Analysenergebnisse steht den mit dem Carius'schen Verfahren erreichten nicht erheblich nach. Vorteile des beschriebenen Verfahrens sind geringer Stoffverbrauch und Zeitaufwand, geringere Gefährlichkeit und unbedeutende Kosten. G. Sonntag.

E. Philippe: Über quantitatives Sublimieren. (Mitteil. Schweizer. Gesundheitsamt 1913, 4, 351—365.) — Die gebräuchlichen Vorrichtungen für Sublimation bei gewöhnlichem Drucke gewährleisten eine quantitative Ausbeute nicht. Verf. verweist auf den von ihm für diese Zwecke konstruierten sehr einfachen Apparat (vergl. Z. 1912, 24, 347) und berichtet über die Erfahrungen, die er vermittels dieses Apparates bei der Untersuchung auf verschiedenen Gebieten der Lebensmittelchemie gemacht hat. Die flache Glasschale, aus der sublimiert wird, ist unter Zwischenschaltung eines Tellers aus Eisenblech (Deckels einer Kakaobüchse), dessen Boden mit Sand belegt ist, auf ein Drahtnetz zu setzen. Die Wägungen des Uhrglases haben nach dem Sublimieren zu erfolgen. Das neueste Modell des Sublimierapparates ist weiter verbessert worden. Verf. hat nun sehr eingehende Untersuchungen durch Sublimation von Salicylsäure, Benzoesäure und Coffein ausgeführt. In der Milch wurde Salicylsäure zu etwa $\frac{2}{3}$ der zugesetzten Menge, Benzoesäure zu 84,41 bis 96,41 % wiedergefunden. Für die Bestimmung der Salicylsäure in Konfitüren und im Apfelsaft ist die Methode des Verf.'s aber nicht brauchbar, wie an einer Reihe Versuchen gezeigt wird, in denen von einer Fabrik den Waren bestimmte dem Verf. nicht bekannte Mengen Salicylsäure zugesetzt worden waren. Eine befriedigende Erklärung für diese Mißerfolge ist nicht gefunden worden, nur wurde festgestellt daß auch eine andere, nämlich die titrimetrische Methode von v. Fellenberg, die gleichen unrichtigen Ergebnisse lieferte. In Konfitüren und Fruchtsäften, denen Verf. selbst bestimmte Mengen Salicylsäure zugesetzt hatte, wurde nach dem Sublimierverfahren die Salicylsäure mit bestem Erfolge bestimmt. Auch zur Bestimmung der Salicylsäure im Salicyl-Pergamentpapier ist die Methode geeignet. Das Papier wird mit Natronlauge ausgekocht, nach den Ansäuern mit Äther die Salicylsäure entzogen, der Äther verdunstet und der Rückstand sublimiert. Nach dem gleichen Verfahren läßt sich auch die

Benzoessäure quantitativ bestimmen, sogar aus Benzoessäure und Zucker mit annähernder Genauigkeit. — Zur Bestimmung des Coffeins im Kaffee, Kaffeesurrogat und Tee verfährt Verf. folgendermaßen: 5 g feingemahlener Kaffee werden im Scheidetrichter mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit befeuchtet und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses durch ein Faltenfilter von dem Kaffee getrennt und abdestilliert. Der Rückstand wird mit etwas Wasser und verdünnter Schwefelsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, dann wieder in einen Scheidetrichter gebracht und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, bis letzterer ungefärbt erscheint. Die saure Lösung wird nun wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Die Auszüge werden filtriert und das Chloroform aus einem Erlenmeyer-Kolben zur Hauptsache abdestilliert. Den Rest läßt man bei gelinder Wärme verdunsten und kann dann das Coffein quantitativ sublimieren. Doppelt ausgeführte Bestimmungen bei einem Kaffeesurrogat und bei dem sogenannten „Zipangu“ zeigten gut übereinstimmende Werte. Diese Methode muß aber noch weiter ausgebaut werden.

A. Behre.

H. K. Sen und B. B. Dey: Notiz über den qualitativen Nachweis von Salpetersäure in Gegenwart von überschüssiger salpetriger Säure. (Zeitschr. anorg. Chem. 1912, 74, 52–54.)

E. Saillard: Die Inversion nach Clerget. (Rev. gén. Chim. pure et appl. 1912, 15, 1–3; Chem. Zentralbl. 1912, I, 856.)

J. Bougault: Nachweis und Kennzeichnung der Malonsäure. (Journ. Pharm. Chim. 1913, [7] 8, 289–294.)

Extraktionsapparat nach Zelmanowitz, vereinfacht und verbessert von Tolmacz. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 1381–1382.)

G. Rivat: Über Zentrifugieren in der Wärme. Elektrothermozentrifuge. (Chem.-Ztg. 1913, 37, 1506.)

Mehle und Backwaren.

O. Rammstedt: Die Bedeutung des Maiskorns als Nahrungsmittel. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1913, 19, 327–334.) — Als Ersatz für Fleischnahrung wird Maismehl in seinen verschiedenen Zubereitungen empfohlen und die Ansichten zahlreicher Autoren über Zusammensetzung, Ausnutzung und Bekömmlichkeit dieses Nahrungsmittels mitgeteilt. Vom volkswirtschaftlichen Standpunkt verdient Mais den Vorzug vor Kartoffeln unter Hinweis auf seinen im Verhältnis zum Preis bedeutend höheren Nährwert. Die Ansicht, daß Pellagra (Intoxikationskrankheit) durch Mais verursacht wird, läßt sich nur, falls überhaupt der Mais hierbei eine Rolle spielt, betreffs des Genusses von verdorbenem oder schimmeligem Mais aufrecht halten. Verf. führt nun eine Reihe von Analysen anderer Autoren an, betr. die Zusammensetzung verschiedener Sorten von Mais und Maismehlen. Hieran anschließend teilt er die Ergebnisse eigener Untersuchungen unter Angabe der angewendeten Methoden mit. Unter Benutzung der von J. König angegebenen Ausnutzungstabelle (J. König, Chemie der menschl. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, Bd. II, S. 251) wird unter Zugrundelegung des alten Wertverhältnisses von Stickstoffsubstanz: Fett: Kohlenhydraten = 5:3:1 berechnet, daß 1000 ausnutzbare Nährwerteinheiten von Maigries 22 Pfg., von Roggenmehl 0/I 26 Pfg., von Weizenmehl II aber 30 Pfg. kosten. Nach alledem ist Mais billiger als Roggen und Weizen, leicht verdaulich, bekömmlich und liefert auf einfache Weise ein schmackhaftes Essen. Die Maisprodukte eignen sich daher sowohl als Nahrungsmittel überhaupt, wie auch als Ersatz bei Einschränkung des Fleischgenusses. Der Mais ist ein wertvolles steigerungsfähiges Produkt unserer Kolonien.

G. Heuser.