Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

D. J. de Jong: Quantitative Bestimmung des Gesamt-Schwefels in pflanzlichen Substanzen. (Chem. Weekbl. 1915, 12, 626—634.) — Für die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen mit geringem Schwefelgehalt empfiehlt Verf. folgende Methode: 20 g der feingemahlene Substanz werden mit 80 ccm einer 1%igen Kalilösung versetzt und etwa 15 Minuten im bedeckten Becherglase im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter Umrühren eine Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 240 ccm Wasser zugesetzt und das Ganze abermals im kochenden Wasserbade erhitzt, bis das Permanganat reduziert ist (etwa 10 Minuten). Man bringt den Inhalt in eine Nickelschale und trocknet auf einem Spiritusbrenner ein. Der Rückstand wird geglüht auf einem Spiritusbrenner nach Barthel, die Kohle verrieben und schließlich vollständig verascht. Die Asche wird mit Wasser verrieben, in einen Erlenmeyer-Kolben gespült und mit 20 ccm einer Mischung von 100 ccm 25%iger Salzsäure und 5 ccm Bromwasser versetzt. Man erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade und filtriert. Der Rückstand wird mit heißem salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat eingedampft und zur Abscheidung der Kieselsäure dreimal mit 25%iger Salzsäure befeuchtet und abgedampft. Nach Abfiltrieren der Kieselsäure wird im Filtrate die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid niedergeschlagen und bestimmt. Der ausgewaschene Manganoxyniederschlag wird mit 25%iger Salzsäure im Wasserbade gelöst, die Lösung verdünnt, filtriert und eingedampft, mit Salzsäure befeuchtet, in heißem Wasser gelöst und filtriert. Im Filtrat bekommt man mit Bariumchlorid bisweilen noch einen geringen Niederschlag von Bariumsulfat.

J. J. van Eck.

D. J. de Jong: Chlorbestimmung in pflanzlichen Substanzen. (Chem. Weekbl. 1915, 12, 592—594.) — Zur Bestimmung von Chlor in pflanzlichen Substanzen versetzt Verf. 10—20 g derselben mit 20 ccm einer 10%igen Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat und erhitzt ohne vorheriges Trocknen in der Muffel. Die kohlehaltige Asche wird mit etwa 50 ccm Wasser ausgezogen, die Lösung in einen 110 ccm-Kolben abfiltriert, das Unlösliche getrocknet, weißgebrannt und in den 110 ccm-Kolben gespült. Durch ein aufgesetztes Trichterchen wird tropfenweise mit 50%iger Salpetersäure angesäuert. Die Flüssigkeit wird aufgeköcht und nach Abkühlen auf 110 ccm aufgefüllt. In 100 ccm des Filtrates wird das Chlor nach Volhard mit $\frac{1}{5}$ -N.-Silbernitratlösung bestimmt.

J. J. van Eck.

P. N. van Eck: Eine empfindliche Reaktion auf Chromate. (Chem. Weekbl. 1915, 12, 6—8.) — Als Reagens auf Chromate empfiehlt Verf. eine Lösung von 50 g Weinsäure und 0,59 g Naphthylamin mit Wasser zu 100 ccm. Statt Weinsäure kann man auch Citronensäure, Oxalsäure oder Essigsäure verwenden, nicht aber Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. In einer Chromatlösung, welche 0,001 mg Chrom in ccm enthält, ruft obiges Reagens noch eine deutliche blaue Färbung hervor. Auch für kolorimetrische Bestimmung des Chroms ist das Reagens brauchbar. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von 0,373 g Kaliumbichromat in 1 (0,1 mg Chrom in ccm).

J. J. van Eck.

Raym. van Melckebeke: Beitrag zur quantitativen Zuckerbestimmung durch Reduktion von Kupferlösungen. (Chem. Weekbl. 1915, 12, 823—826.) — Bei Zuckerbestimmungen mittels Kupferlösungen kann man das abgeschiedene Kupferoxydul entweder zu Kupfer reduzieren oder zu Kupferoxyd oxydieren. Bei letzterem Verfahren ist es zweckmäßig, das ausgewaschene Oxydul auf dem Filter in wenigen Tropfen Salpetersäure zu lösen. Die Lösung wird mit dem

(heißen) Waschwasser in einer Platinschale eingedampft, getrocknet, in der bedeckten Schale mit einer kleinen Flamme erhitzt, und der Rückstand schließlich gegläht. Durch diese Arbeitsmethode umgeht man die Verbrennung des Filters und die wiederholte Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure im Tiegel, welche beide leicht Ungenauigkeiten veranlassen. Verf. bevorzugt die Scheller'sche Kupferlösung vor der Fehling'schen, weil sich bei ersterer Lösung die Filter leichter vollständig auswaschen lassen.

J. J. van Eck.

J. Ostromysslenski: Pikraminsäure als Reagens auf Eiweißverbindungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47, 317—318; Chem. Zentralbl. 1916, I, 682.) — Verschiedene Eiweißverbindungen, wie Peptone, Albumosen, Eialbumin, lösliches und unlösliches Globulin des Pferdeserums werden durch Pikraminsäure in wässriger Lösung oder wässriger Emulsion dunkelrot gefärbt. Der Versuch wird bei Zimmertemperatur ausgeführt, die Säure verwendet man in Pulverform. Bei schwachen Eiweißkonzentrationen oder, wenn die Lösung Eigenfarbe besitzt, wird ein Kontrollversuch ausgeführt: die Farbe einer kaltgesättigten wässrigen Pikraminsäurelösung wird mit der Farbe der untersuchten Lösung vor und nach der Reaktion verglichen. Die zu untersuchende Lösung darf nicht alkalisch sein und keine Salze enthalten, deren Säuren durch Pikraminsäure verdrängt werden.

P. Neumann.

F. Rolle: Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung der bei der Zuckeruntersuchung mit Fehling'scher Lösung ausgeschiedenen Kupfermenge. (Zeitschr. Spirit.-Ind. 1916, 39, 272.) — Nachdem sich dieses Titrierverfahren bei zahlreichen Untersuchungen bewährt hat, erscheint es Verf. angebracht, die Einzelheiten der Arbeitsweise mitzuteilen. Die dem Verfahren zugrunde liegenden chemischen Reaktionen verlaufen, wie folgt: I. Das aus der Fehling'schen Lösung gefällte Kupferoxydul setzt sich mit schwefelsaurem Eisenoxydammoniak in schwefelsaurer Lösung um nach der Formel:

II. Das so entstandene schwefelsaure Eisenoxydulammoniak und Eisenoxydulsulfat wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure oxydiert:

ebenso $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Es kommen demnach auf 10 Mol. Eisenoxydulsalz 2 Mol. Kaliumpermanganat. 10 Mol. Eisenoxydulsalz entsprechen aber laut Formel I 5 Mol. Kupferoxydul oder $5 \times 2 = 10$ Atomen Kupfer. Also kommen auf 10 Atome Kupfer 2 Mol. Kaliumpermanganat, auf 1 Atom Kupfer $\frac{2}{10} = \frac{1}{5}$ Mol. Kaliumpermanganat. Zum Titrieren stellt man die Permanganatlösung zweckmäßig so ein, daß 1 ccm Lösung 10 mg Cu angibt. Die für das Verfahren erforderliche Lösung von Kaliumpermanganat stellt man durch Auflösen von 5 g Kaliumpermanganat mit Wasser zu 1 l her und stellt mit Oxalsäure den Titer derselben fest. Die Eisenoxydammoniaklösung stellt man dar durch Auflösen von 50 g schwefelsaurem Eisenoxydammoniak in etwa 800 ccm Wasser, Filtrieren durch Glaswolle, Zufügen von 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Auffüllen des Gemisches auf 1000 ccm. Verf. verfährt in folgender Weise: Die auf reduzierenden Zucker zu untersuchende Lösung, wird in üblicher Weise mit der entsprechenden Menge Fehling'scher Lösung gekocht. Nach Beendigung der vorgeschriebenen Kochzeit wird die über dem roten Kupferoxydul stehende blaue Kupferlösung durch ein Allihn'sches Filtrier-Röhrchen gesogen. Das im Kolben zurückbleibende Kupferoxydul wird mit etwas heißem Wasser aufgeschlämmt, absetzen gelassen und das Wasser ebenfalls durch das Filterrohr gegeben. Nachdem das Filter mit wenig Wasser nachgewaschen worden ist, wird das Filtrat aus der Saugflasche entfernt, das auf dem Filter befindliche Kupferoxydul durch langsames Hindurchsaugen von 50 ccm der heißen schwefelsauren Eisenoxydlösung in

Lösung gebracht. Nach mehrmaligem Nachspülen des Filters mit heißem Wasser wird das in der Saugflasche befindliche Filtrat verlustlos in den Erlenmeyer-Kolben zur Hauptmenge des Kupferoxyduls gebracht, nachgespült und der Kolben unter Umschwenken bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt. Zu der klaren blaugrünen Lösung läßt man bei Siedehitze so lange Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis die Färbung in Braungrün übergeht und nach wiederholtem Aufkochen stehen bleibt. Die Zahl der verbrauchten ccm $\times 10$ ist gleich mg Cu.

P. Neumann.

T. C. N. Broeksmit: Citronensäure. (Pharm. Weekbl. 1915, **52**, 1637 bis 1639.) — Früher ist vom Verf. eine Methode zum Nachweis von Citronensäure angegeben, welche im wesentlichen auf einer Oxydation dieser Säure in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat und dem Nachweise des gebildeten Acetons als Jodoform mit Ammoniak und Jodlösung beruht. Weil auch Äpfelsäure diese Reaktion gibt, ist diese, wenn eine Mischung der beiden Säuren vorliegt, nicht ohne eine vorherige Trennung der Säuren anwendbar. Liegen beide Säuren in wässriger Lösung vor, so versetzt man diese mit Bariumacetat, bis eine geringe Trübung entsteht; nach eintägigem Stehen findet man im Bodensatz krystallinisches Bariumcitrat in Bündeln oder Rosetten von Krystallnadeln. Bariummalat bleibt, wenn es sich abscheidet, amorph. Bei Anwesenheit von anderen Substanzen wird die mit Schwefelsäure versetzte Mischung mit überschüssigem Bariumcarbonat gemischt und abfiltriert. Man wäscht mit einer Mischung von 75 Teilen Wasser und 25 Teilen 96 $\frac{0}{10}$ -igem Alkohol aus, in welcher das Bariummalat sich löst, das Bariumcitrat aber, auch wenn es noch amorph ist, unlöslich ist. Der Rückstand wird in kochender 30 $\frac{0}{10}$ -iger Essigsäure gelöst und das Filtrat nach der Abkühlung mit Kaliumpermanganat versetzt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Jodlösung versetzt. Bildung von Jodoform beweist die Anwesenheit von Citronensäure.

J. J. van Eck.

T. C. N. Broeksmit: Untersuchung einiger Heil- und Genußmittel auf Citronensäure. (Pharm. Weekbl. 1916, **53**, 1033—1037.) — Da außer Citronensäure auch die Malonsäure die früher (vergl. das vorstehende Referat) von Verf. beschriebene Jodoformreaktion gibt, ist eine genauere Unterscheidung dieser beiden Säuren notwendig. Verf. verwendet dazu die Reaktion mit Bariumacetat; Bariumcitrat scheidet sich in Krystallnadeln (bisweilen zu Bündeln vereinigt) ab, Bariummalonat nicht. Mit diesen Reaktionen konnte Verf. Citronensäure nachweisen in Citronen-, Johannisbeeren- und Apfelsinensaft und in Milch. Keine Citronensäure wurde gefunden in Tamarinden und Äpfeln.

J. J. van Eck.

H. P. Barendrecht: Praktische Alkoholometrie. (Chem. Weekbl. 1915, **12**, 736—741.) — Die Bestimmung des Alkohols in vergorenen Flüssigkeiten wird meistens in der Weise ausgeführt, daß man die Hälfte eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit abdestilliert und das spez. Gewicht des Destillates mit dem Pyknometer oder mit dem Aräometer bestimmt. Wenn die Flüssigkeit nur wenig Alkohol enthält, bekommt man mit dem Aräometer ungenaue Resultate, weil die geringen Mengen von sonstigen flüchtigen Substanzen, welche mit dem Alkohol in das Destillat übergehen, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ändern und die Aräometeranzeige beeinflussen. Will man also das spez. Gewicht eines alkoholischen Destillats mit dem Aräometer bestimmen, so ist man genötigt, den Alkohol aus einer vergorenen Flüssigkeit durch Destillation bis auf etwa 50 $\frac{0}{10}$ zu konzentrieren. Verf. konstruierte dazu einen Apparat (aus Kupfer) mit einem Kochkessel von etwa 4 $\frac{1}{2}$ l Inhalt, welcher mit Dampf geheizt wird. Die Dämpfe passieren zunächst einige kupfernen Diaphragmen, welche die mitgerissenen Tropfen zurückhalten, und treten dann in ein langes vertikales Rohr, das durch eine allseitig geschlossene, mit zwei Schichten Kupferdrahtnetz umgebene Büchse vollständig ausgefüllt wird, und das von einem mit Wasser ge-

füllten zylindrischen Kühlgefäß umgeben ist. Aus diesem Rohre können die Dämpfe in einen seitlich angebrachten Kühler übergehen. Beim Anfang der Destillation sammelt sich der Alkohol allmählich in den Kupferdrahtnetzen an und geht erst in den Kühler über, wenn das Wasser im äußeren Kühlgefäß bis auf etwa 78° erwärmt worden ist. Mit diesem Apparat kann aus 2½ l Flüssigkeit mit einem Alkoholgehalt von 2—3% der Alkohol in einer Konzentration von etwa 50% in 70 Minuten abdestilliert werden.

J. J. van Eck.

Ph. A. Kober und A. B. Haw: Spektrophotometrische Studie über Kupferkomplexe und die Biuretreaktion. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1916, 38, 457—472; Chem. Zentralbl. 1916, I, 932.)

G. Bruhns: Quantitative Kupfer- bzw. Zuckerbestimmung. (Zeitschr. angew. Chem. 1918, 31, I, 246.)

R. Ege: Untersuchungen über Bang's Mikromethode zur Zuckerbestimmung. (Biochem. Zeitschr. 1918, 87, 77—91.)

J. Bang: Über die Mikrobestimmung des Blutzuckers. (Biochem. Zeitschr. 1918, 87, 248—258.)

J. Bang: Über die Mikrobestimmung des Rest-Stickstoffs. (Biochem. Zeitschr. 1918, 87, 258—263.)

J. Bang und R. Hatlehoel: Ergänzende Bemerkungen über die Mikrobestimmung des Traubenzuckers. (Biochem. Zeitschr. 1918, 87, 264—272.)

J. Großfeld: Zur Ermittlung der Mineralbestandteile in Ersatzstoffen. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1919, 25, 56—57.)

Karl Leuchs: Apparat zur Bestimmung von Salpetersäure nach Schulze-Tiemann. (Chem.-Ztg. 1918, 42, 235.)

Alice Oelsner: Zusammenstellung einiger Methoden zur quantitativen Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander. (Zeitschr. angew. Chem. 1918, 31, I, 170—172 u. 178—180.)

Trink- und Gebrauchswasser.

Wilh. Gemünd: Über die Selbstreinigung des Wassers durch Protozoen mit besonderer Berücksichtigung des biologischen Klärprozesses. (Hygien. Rundschau 1916, 26, 489—496 u. 521—528.) — Verf. knüpft an die Arbeiten von Kißkalt über die Rolle der Protozoen in Sandfiltern an und beschreibt eigene Versuche, welche die ungeheure Freßtätigkeit von Protozoen, insbesondere Flagellaten, gegen Typhus- und Cholera-Bazillen dartun. In destilliertes Wasser eingesäte Keime dieser Art halten sich monatelang konstant. Nur wenn gleichzeitig Flagellaten und andere Protozoen auftreten, werden die Bakterien in sehr starkem Maße reduziert und vernichtet. Emmerich hat aus derartigen Versuchen den Schluß gezogen, daß Epidemien durch natürliche Wässer überhaupt unmöglich seien, da die natürlichen Schutztruppen, die Flagellaten, immer vorhanden wären. Dieser Schlußfolgerung Emmerich's tritt der Verf. aber entgegen und zeigt, daß die unter künstlichen Bedingungen gewonnenen Zahlen sich nicht ohne weiteres auf die natürlichen Verhältnisse übertragen lassen. Immerhin ist es der Freßtätigkeit der Protozoen zuzuschreiben, daß die Bäche und Flüsse der Kulturländer nicht ständig verseucht sind. Versuche an der Aachener biologischen Kläranlage befaßten sich auch mit der Wirkung der Flagellaten und Protozoen gegenüber den Coli-Bazillen. Auch diese werden ähnlich wie Typhus- und Cholera-Bakterien in hohem Maße von den Protozoen vernichtet, dagegen nicht die gewöhnlichen Wasserbakterien.

J. Tillmans.

W. Bach: Die Sterilisation des Wassers nach dem Chlorgas-Verfahren. (Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1916, 59, 118—119.) — Verf. bespricht zunächst das Chlorkalk-Verfahren zur Sterilisierung von Trinkwasser und geht dann auf das Chlorgas-Verfahren über. Die Sterilisation des Wassers mit Chlorgas besitzt vor dem Chlorkalk-Verfahren eine Reihe von Vorzügen. Chlorgas ist zunächst