andererseits ist es auch klar, dass bei der Beurteilung einer Färbung die unmittelbare und gleichzeitige Abschätzung derselben bessere Resultate hervorbringen wird als eine zeitlich getrennte, den Weg über das Gedächtnis nehmende Abschätzung einer Farbintensität.

Da diese beiden Forderungen bei der belgischen Schaffner-Methode erfüllt sind, so wird sie. gegenüber der Schaffner-Nissenson'schen Modifikation unter sonst gleichen Umständen, richtigere Resultate liefern, als letztere. — Dies geht aus den von der internationalen Analysen-Kommission geschaffenen Tatsachen hervor, die in der Arbeit Pateks eine weitere Bestätigung gefunden haben. — Aller Rhetorik gegenüber bleiben Tatsachen beweisend.

Über die Anwendbarkeit von Diphenylaminschwefelsäure zu kolorimetrischen Bestimmungen.

Von

J. Tillmans.

Mitteilung aus dem Nahrungsmitteluntersuchungsamt (Vorsteher: Professor Dr. J. Tillmans) des städt. hygien. Universitätsinstituts in Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. M. Neisser).

In dieser Zeitschrift hat vor kurzem L. Smith¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in der er sich ausführlich mit der von mir ausgearbeiteten Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in der Milch befasst. Smith behauptet, dass gewisse Unregelmäßigkeiten bei der Methode vorkommen können, und glaubt, ihren Grund darin gefunden zu haben, dass bei der Ausführung der Reaktion ein gasförmiger Körper entsteht, der sich beim Schütteln zum Teil verflüchtigt. Ich will nicht leugnen, dass es bisweilen vorkommt, dass die Färbung in einem Röhrchen abweichend ausfällt. Ich habe immer geglaubt und habe dieser Meinung auch Ausdruck verliehen, dass in solchen Fällen ein Irrtum beim Abmessen der Lösungen vorgekommen sei. Man muss nämlich die Mengen von Flüssigkeit und Reagens genau innehalten. Ein Vermessen bei so kleinen Flüssigkeitsmengen ist aber durchaus einmal möglich. Ich habe deshalb auch empfohlen, die Bestimmung mehrfach auszuführen, insbesondere in verschiedenen Verdünnungen zu arbeiten. Fällt einmal die Färbung in einem Röhrchen erheblich abweichend aus,

¹⁾ Diese Ztschrft. 56, 28 (1917).

so lässt man es ausser Betracht. Im übrigen sind bei genauer Innehaltung meiner Vorschrift diese Fälle stets Ausnahmen. Dass das Umschütteln von solchem Einfluss ist, wie Smith angibt, ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil es naturgemäß auch möglichst gleichmäßig ausgeführt wird. Es liegt auf der Hand, dass man sich bei einem Verfahren, bei dem für die zu erreichende Genauigkeit alles darauf ankommt, dass unter möglichst gleichen Umständen gearbeitet wird, von selbst daran gewöhnt, auch das Umschütteln vollkommen gleichmäßig auszuführen. Wie gut sich die Methode in der praktischen Milchkontrolle bewährt hat, habe ich in Gemeinschaft mit Wilma Schneehagen¹⁾ vor kurzem auseinandergesetzt. Auch andere Fachgenossen haben nach mündlicher Mitteilung mit der Methode beste Erfahrungen gemacht. Vor allem aber hat Smith selbst sie nach einer kleinen Abänderung für sehr brauchbar erklärt. Er schreibt: «Nach Zufließen der Probelösung zum Reagens (oder umgekehrt), was in allen Röhrchen gleichmäßig auszuführen ist, führt man einen zweckmäßigen Rührer ein paar mal ab- und aufwärts (und zwar immer gleich) und lässt dann die Proben $\frac{3}{4}$ —1 Stunde in Ruhe. Unmittelbar vor dem Vergleich kann man, wenn nötig, den Rührer noch einmal in der Röhre bewegen. In dieser Ausführung ist die Diphenylaminreaktion für kolorimetrische Zwecke völlig brauchbar und liefert genaue Resultate.». Also Smith rührt an Stelle des kurzen Durchschüttelns mit einem Rührer. Ich bin nun der Meinung, dass ein ebenfalls gleichmäßig ausgeführtes kurzes Schütteln die Resultate nicht wesentlich verschlechtern kann. Ich habe das Rühren versucht, bin aber sofort davon abgekommen, da es in den bisher benutzten dünnwandigen Reagensröhrchen bei der starken Schwefelsäure aus naheliegenden Gründen sehr lästig ist.

An einer anderen Stelle schreibt Smith folgendes: «Ich halte es nicht für nötig, von mir ausgeführte kolorimetrische Bestimmungen als Beweis der Genauigkeit der Methode in dieser Abhandlung anzuführen. Der Wert solcher Beweise wird ja übrigens am besten dadurch beleuchtet, dass schon Tillmans' derartige Bestimmungen mit vorzüglicher Übereinstimmung hat anführen können.» Diese Sätze wären wohl besser nicht geschrieben worden. Ich glaube, ich habe es nicht nötig, mich gegen den Sinn dieser Äusserungen dem Herrn Smith gegenüber zu verteidigen.

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 31. 341—351. (1916).

Im übrigen fasst die ganze Smith'sche Arbeit über Diphenylamin auf meinen Befunden. Sie stellt eine Erweiterung und Modifikation meiner Resultate dar. Dass es möglich wäre, durch Veränderung der Konzentration usw. noch manche interessante Befunde bei diesem eigenartigen Körper aufzudecken, ist mir von jeher klar gewesen. Ich bin bisher aber nicht dazu gekommen, diese Fragen zu bearbeiten, da mich z. Zt. andere wissenschaftliche Probleme mehr interessieren, und die praktische Tätigkeit, insbesondere während der Kriegszeit, eine starke Einschränkung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit notwendig gemacht hat.

Ich freue mich deshalb, dass der Ausbau meiner Methode von anderer Seite erfolgt ist.

Ich beschränke mich vorderhand auf diese Bemerkungen. Wenn ruhigere Zeiten wiedergekehrt sind, werde ich Gelegenheit finden, die Smith'schen Resultate einer Nachprüfung zu unterziehen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius und L. Fresenius.

Thermostaten und Thermoregulatoren. Wir beschreiben im folgenden einige der zahlreich vorgeschlagenen Anordnungen für Thermostaten und Thermoregulatoren und weisen auf andere ähnliche kurz hin. Über prinzipiell neues ist kaum zu berichten, doch haben die im Laufe der Jahre wesentlich gesteigerten Ansprüche an Temperaturkonstanz einerseits und die Vermehrung der in den meisten Laboratorien für Zwecke der Apparatenbeschaffung zur Verfügung stehenden Mittel andererseits zu manchen Verbesserungen und vielen Neukonstruktionen geführt.

Thermostaten. Einen innerhalb eines weiten Temperaturintervalls verwendbaren, recht einfachen und zuverlässigen Thermostaten haben F. H. und P. V. Dupré¹⁾ angegeben. In einem kleinen geschlossenen Dampfkessel, in dem in passende Vertiefungen Reagensgläser oder grössere Gefässe eingesenkt werden, wird unter konstantem Druck Dampf entwickelt und das verdampfte Wasser durch einen geschlossenen Rückflusskühler dem Kessel wieder zugeführt. Der Druck

¹⁾ Analyst 38, 308 (1913).