Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Ch. Féry und E. Tassilly: Die Spektrophotometrie bei der Analyse. (Ann. Falsific. 1913, **6**, 73—78.) — Verff. beschreiben die Vorzüge der spektrophotometrischen Messungen gegenüber den einfachen kolorimetrischen, die besonders dann hervortreten, wenn die Färbungen der zu untersuchenden Lösungen sich durch Verdünnen in ihrem Tone ändern oder wenn die Färbungen sich nur, wie z. B. bei Didymverbindungen, auf einen schmalen, wenn auch scharfen Teil des Spektrums erstrecken und infolgedessen sehr schwach sind. Die spektrophotometrische Methode ergab bei Eisenbestimmungen in Wässern als Ferrirhodanid mit auf chemischem Wege gefundenen Werten gute Übereinstimmung. Ferner eignete sich die Methode gut für die Bestimmung geringer Kupfermengen in Konserven, wenn die mit Ferrocyankalium entstehende Färbung des Cuproferrocyankaliums mit einer solchen aus Kupfersulfatlösung bekannten Gehaltes spektrophotometrisch verglichen wurde. *J. Großfeld.*

W. Löb: Die Anwendung der Naphthalinsulfochloridmethode zur Erkennung der partiellen Hydrolyse des Fleischeiweißes. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 369—370.) — Die von Fischer und Bergell ausgearbeitete Methode des Nachweises von Aminosäuren mittels Naphthalinsulfochlorids kann nach Bergell (Zeitschr. physiol. Chem. 1914, **89**, 465) zur Erkennung der partiellen Hydrolyse von Fleischeiweiß dienen. Verf. bestätigt dies, stellt aber fest, daß die Art der Enteiweißung von Einfluß ist. Er prüfte 3 Enteiweißungsmethoden an frischer Bouillon, Liebig's Fleischextrakt, autolysierter Fleischbouillon und Extrakt aus eingedampfter frischer Bouillon. Nach mehrfachen Bestimmungen entsprechen 250 g frisches, fettfreies Rindfleisch 8 g feuchtem Extrakt, wie er in Liebig's Fleischextrakt vorliegt. Die Enteiweißung wurde vorgenommen a) mit Kochsalz und Essigsäure, wobei zur Analyse dienten 1. die alkalilöslichen Naphthalinsulfoverbindungen, 2. die ätherlöslichen Naphthalinsulfoverbindungen und 3. die Aminosäuren nach Sørensen, b) mit Phosphorwolframsäure, wobei analysiert wurden 1. die Naphthalinsulfoverbindungen, 2. die Aminosäuren nach Sørensen, c) mit kolloidalem Eisenoxyd, zur Analyse verwendet die Aminosäuren nach Sørensen. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß die Natur der hydrolytischen Spaltprodukte, welche zum Teil noch hochmolekular sind, es verbietet, eine Enteiweißungsmethode anzuwenden, die nur den niedrigen Abbauprodukten den Übergang in das Filtrat gestattet. Sowohl durch Phosphorwolframsäure wie durch kolloidales Eisenoxyd werden bereits die Stoffe gefällt, die den charakteristischen Unterschied in der Ausbeute an Naphthalinsulfoverbindungen bedingen. Auch die Sørensen'sche Methode hat sich hier nicht bewährt, auch für sie ist die Art der Enteiweißung von Bedeutung. Ebenso ist es nicht angängig, die Naphthalinsulfoverbindungen vorher in Äther und dann erst in Alkali zu lösen, da der größte Teil der erhältlichen Stickstoffverbindungen in Äther schwer oder nicht löslich ist. Dagegen kann bei der Enteiweißung mit Kochsalz und Essigsäure der Stickstoffgehalt der alkalilöslichen Naphthalinsulfoverbindungen zur Entscheidung des Zustandes der hydrolytischen Spaltung benutzt werden. Geht der Darstellung eine 24-stündige Autolyse des Fleisches vorher, so ist der betreffende Wert um das Dreifache gestiegen, sodaß für diesen Fall ein brauchbarer Anhaltspunkt für den Zustand der Hydrolyse gewonnen wird. Das Arbeitsverfahren, das sich als brauchbar erwiesen hat, ist folgendes: Die Lösung wird durch Aufkochen unter Zusatz von Kochsalz und Essigsäure enteiweißt und das Filtrat neutralisiert. Sodann wird in gewöhnlicher Weise mit Naphthalinsulfochlorid behandelt, die alkalisch-wässrige Schicht filtriert und angesäuert. Der sich meist klebrig und fein verteilt ausscheidende Niederschlag bleibt zunächst längere

Zeit in der Kälte in der Flüssigkeit stehen, sodann wird filtriert, wobei der größte Teil des Niederschlages im Fällungskolben zurückgelassen wird, und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Darauf löst man den Niederschlag im Kolben in wenig heißer, verdünnter Natronlauge und filtriert durch das Filter, das den Niederschlag enthält. Das Filtrat wird auf ein bestimmtes Maß gebracht und ein gemessener Teil zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwendet.

M. Pleißner.

O. Wolff: Über eine neue Methode zur Bestimmung der Fermentwirkung der Diastase. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 105—107.) — Zur Beobachtung des durch Diastase bewirkten Stärkeabbaues kann das Flüssigkeitsinterferometer dienen, welches von der Firma Zeiß in Jena geliefert wird und dessen Einrichtung Verf. beschreibt. Mit diesem Instrument wird die Interferenz gemessen, welche entsteht, wenn zwei nach Einschalten von Flüssigkeiten mit verschiedenen Brechungsexponenten erhaltene Beugungsspektren übereinander gelagert werden. Die Beobachtung der Fermentwirkung von Diastase wurde in der Weise vorgenommen, daß bestimmte Mengen Diastase mit je 50 ccm einer 1 0/0-igen Stärkelösung bei 38° 2 Stunden lang erwärmt und die erhaltenen filtrierten Lösungen mit Lösungen aus gleichen Mengen Diastase und Stärkelösung, welche jedoch zur Vernichtung des Fermentes abgekocht waren, verglichen wurden. Die Ergebnisse zeigen, daß die abgelesenen Ablenkungen den angewendeten Diastasemengen proportional sind, daß also die Fermentwirkung der Diastase sich mit dem Interferometer messen läßt. Wichtig ist, daß die Vergleichslösungen genau in entsprechender Weise bereitet werden, namentlich bezüglich des Filtrierens.

A. Scholl.

O. Wolff: Über die Messung der Fermentwirkung der Hefe mittels des Flüssigkeitsinterferometers. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 197—198.) — Da die Brechungsexponenten von Saccharose- und Alkohollösungen sehr verschieden sind, so kann die Tätigkeit der Hefe in einer Saccharoselösung ebenso wie die Wirkung der Diastase auf Stärke (vergl. vorst. Ref.) mittels des Flüssigkeitsinterferometers gemessen werden. Auf diese Weise läßt sich demnach auch eine Unterscheidung verschiedener Hefesorten und -rassen erzielen. Von jeder Hefesorte wurden 10 g in 200 ccm Wasser aufgeschwemmt und davon 10 ccm in 100 ccm 10 0/0-ige Zuckerlösung gegeben. Die Lösungen wurden geteilt und die eine Hälfte auf 60° erhitzt, die andere in einem Wasserbade von 28,5° der Einwirkung überlassen. In Zeitabständen von 1 Stunde wurden Proben entnommen, durch Erwärmen inaktiviert und durch Zentrifugieren vollkommen geklärt. In die eine Kammer des Apparates wurde nun die ursprüngliche Lösung, in die andere die der Einwirkung ausgesetzte gegeben. Werden die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem übertragen, so zeigen sich anfangs noch unaufgeklärte Abweichungen, nach etwa 3 Stunden wird aber der Verlauf der Gärung gleichmäßig, die Kurven nehmen die Form der Geraden an. Wurden nun verschiedene Hefesorten unter gleichen Verhältnissen in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so zeigten sich nach 3 Tagen bedeutende Unterschiede in der Gärkraft: ober- und untergärende Hefe hatten ihre Wirkung zum großen Teile verloren, während Weißbierhefe unverminderte Gärkraft besaß. Mit Hilfe der Kurven lassen sich also die Hefearten voneinander unterscheiden.

A. Scholl.

Th. Zerewitinoff: Quantitative Bestimmung der Oxyfettsäuren in Fetten mittels magnesiumhaltiger organischer Verbindungen. (Zeitschr. analyt. Chem. 1913, **52**, 729—737.) — Die Methode beruht darauf, daß sich bei der Reaktion des Magnesiumjodmethyls mit hydroxylhaltigen Verbindungen quantitativ Methan abscheidet: $\text{CH}_3\text{MgJ} + \text{R} \cdot \text{OH} = \text{CH}_4 + \text{R} \cdot \text{OMgJ}$. Nach dessen Menge kann man die in der untersuchten Substanz enthaltenen Mengen OH-Gruppen berechnen. Zu einer bestimmten Menge von Fettsäuren, die aus dem zu untersuchen-

den Fett ausgeschieden und in einem Lösungsmittel, welches sich gegen Magnesiumjodmethyl indifferent verhält, gelöst sind, bringt man eine Lösung von Magnesiumjodmethyl in Amylätber; das entstehende Methan wird gemessen und nach seinem Volumen der Prozentgehalt der Fettsäure an Hydroxylen berechnet. Dabei reagieren sowohl die Hydroxyle der Carboxylgruppen als auch die alkoholischen Hydroxyle mit Magnesiumjodmethyl, sodaß man mit Hilfe dieses Reagenses die gesamte Menge der Hydroxyle bestimmt; sodann ist die Menge der Carboxylhydroxyle durch Titration mit Lauge leicht zu bestimmen. Die Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen ergibt den Prozentgehalt an alkoholischen Hydroxylen, die sog. Alkoholhydroxylzahl. Als Lösungsmittel für die Fettsäuren ist bei dieser Arbeitsweise am besten Pyridin zu gebrauchen; das Magnesiumjodmethyl wird in einer Amylätberlösung hergestellt (Zeitschr. angew. Chem. 1911, **50**, 682). Da neben den Oxyfettsäuren noch andere hydroxylhaltige Verbindungen im Fett vorhanden sind, so muß die Alkoholhydroxylzahl in den vorher ausgeschiedenen und im Kohlensäurestrom sorgfältig getrockneten Fettsäuren bestimmt werden. In einem Teile dieser Fettsäuren bestimmt man die Säurehydroxylzahl mittels Titration durch alkoholisches Kali, in einem anderen Teile die Gesamtmenge des vorhandenen Hydroxyls mit Magnesiumjodmethyl in Pyridin; die Differenz ergibt die Alkoholhydroxyl- oder Acetylzahl. Zur Berechnung des Prozentgehaltes an Hydroxyl dient die Formel:

$$x = (\% \text{ OH}) = \frac{0,000719 \cdot V \cdot 100}{16 \cdot S} - 0,0764 \frac{V}{S},$$

worin V das Volumen des ausgeschiedenen Methans (ccm bei 0° und 760 mm Druck) und S das Gewicht der zu untersuchenden Substanz in g bedeutet (0,000719 = Gewicht von 1 ccm Methan bei 0° und 760 mm, 16 = Molekulargewicht des Methans, 17 = Molekulargewicht der Hydroxylgruppe.

A. Hasterlik.

C. F. Muttelet: Bestimmung der Zuckerarten in den Nahrungsmitteln (Honig, Eingemachtem, Gelee, Marmelade, Sirup etc.). (Ann. Falsific. 1913, **6**, 138—143.) — Verf. bestimmt mit Fehling'scher Lösung die Reduktionswerte (berechnet als Invertzucker) von Lösungen von Honig, Konfitüren, Gelees, Marmeladen, Sirupen etc. vor und nach Inversion und die optische Drehung. Wenn p die Grammmenge Invertzucker vor Inversion, q nach Inversion ist, so ergibt sich die Saccharose aus der Gleichung $S = 0,95 (q - p)$ g. Wenn d die Drehung bei 20° im 200 mm-Rohr bedeutet, so ist die Lävulose: $L = \frac{(1,06 \times p) - d}{2,93}$, die Glykose:

$G = p - L$. War die Lösung des Untersuchungsgegenstandes 10 %-ig, so ergeben sich die Zuckergerhalte in der Substanz durch einfache Verzehnfachung der gefundenen Werte. — Zur Inversion werden 50 ccm Lösung in einem 100 ccm-Kolben 20 Minuten mit 5 ccm N.-Salzsäure bei 75—80° erhitzt, dann mit 5 ccm N.-Lauge neutralisiert, abgekühlt und aufgefüllt.

J. Großfeld.

E. Heuser: Die Bestimmung von Ameisen- und Essigsäure und die Trennung dieser Säuren in sehr verdünnten Lösungen. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 57—59.) — Verf. weist darauf hin, daß die übliche Vorschrift für die Bestimmung der Essigsäure (Destillation unter Zusatz von Schwefel- oder Phosphorsäure im Wasserdampfstrom) unzutreffend ist, weil die Ergebnisse viel zu niedrig ausfallen bzw. im Destillat Phosphorsäure gefunden wird. Dasselbe tritt ein bei Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume an Stelle der Wasserdampfdestillation. Dagegen empfiehlt sich die Anwendung des Verfahrens, welches F. Wenzel (Monatsh. f. Chem. 1897, 659) zur Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen angegeben hat; hierbei wird die freie Phosphorsäure enthaltende Lösung im Vakuum destilliert, gleichzeitig aber zur Zurückhaltung der Phosphorsäure zwischen

Destillierkolben und Kühler ein mit Glasperlen gefülltes und im Wasserbade erwärmtes Kölbchen eingeschaltet. Dabei ist es aber ferner notwendig, die durch die Kapillare einströmende Luft von Kohlensäure zu befreien, weil diese sonst im Destillat mit gefunden wird, also das Ergebnis zu hoch ausfallen läßt; deshalb wird eine Waschflasche mit Natronlauge vorgeschaltet. Wenzel empfiehlt, nach Zusatz einer Lösung, die 100 g Metaphosphorsäure und 450 g kryst. sekundäres Natriumphosphat enthält, bis zur Trockne zu destillieren und dann nach Zugabe von Wasser zum Kolbeninhalt nochmals im Vakuum zur Trockne abzudestillieren. Auch dieses Verfahren kann angewendet werden, nimmt aber mehr Zeit in Anspruch und ist nicht notwendig. Zweckmäßig destilliert man mit Phosphorsäure zunächst so lange, bis der Inhalt des Kolbens noch etwa 50 ccm beträgt, läßt darauf 50 ccm Wasser durch einen Hahntrichter zufließen und destilliert nochmals bis auf 50 ccm ab. Auch Ameisensäure läßt sich in dieser Weise bestimmen. Zur Trennung von Ameisen- und Essigsäure bzw. zur Bestimmung beider Säuren werden dieselben in der beschriebenen Weise zunächst gleichzeitig abdestilliert; im Destillat wird die Ameisensäure in bekannter Weise durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zerstört und nunmehr die Essigsäure allein in der geschilderten Weise übergetrieben und allein titriert.

A. Scholl.

R. Kunz: Über das Vorkommen und die Bestimmung von Citronensäure im Weine und den Nachweis der Citronensäure in Milch, Marmeladen und Fruchtsirupen. (Arch. Chem. u. Mikr. 1914, 7, 285—299.) — Mit Hilfe der vom Verf. modifizierten Stahre'schen Reaktion ist der einwandfreie Nachweis kleinster Mengen Citronensäure (0,01% noch sehr deutlich) möglich. Zu ihrer quantitativen Bestimmung in Wein verfährt man, wie folgt: 100 ccm werden auf dem Wasserbade auf 10—20 ccm abgedampft und mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dann fügt man bei Weißweinen etwa 20 ccm frisches, gesättigtes Bromwasser zu, bei Rotweinen so viel, bis der entstehende, anfangs rotbraune Niederschlag gelbbraun geworden ist und die Farbe der Flüssigkeit am Rande gelb erscheint. Bei hellen Rotweinen sind 30—40 ccm, bei dunklen 50—80 ccm nötig. Flüssigkeit samt Niederschlag werden in ein 100 ccm-Kölbchen gebracht und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Um dieses Volumen bei dunklen Rotweinen nicht zu überschreiten, mißt man 80 ccm Bromwasser in einem Meßkölbchen ab, setzt 30 ccm unter Umrühren zum Abdampfrückstand zu, gießt die Flüssigkeit samt Niederschlag in den Meßkolben und spült mit dem Rest des Bromwassers nach. 50 ccm der über Kieselgur filtrierten, rein gelb gefärbten Flüssigkeit werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 10 ccm Schwefelsäure (1:1) und 3 ccm Bromkaliumlösung (15 g auf 40 ccm Wasser) versetzt, nach dem Umschwenken 5 Minuten in ein Wasserbad von 48—50° gestellt, dann unter stetem, lebhaftem Umschwenken aus einer Pipette mit 25 ccm einer 5%-igen Permanganatlösung in raschem, zuweilen unterbrochenem Tropfenfall so versetzt, daß die Temperatur nicht über 55° steigt. Jetzt schüttelt man kräftig um und wiederholt das Schwenken andauernd, sobald das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat sich auf dem Boden abzusetzen beginnt, und zwar so lange, bis der Niederschlag eine helle Farbe angenommen und sich größtenteils gelöst hat. Bei dieser Behandlung wird das äußerst fein verteilte und daher unfiltrierbare Pentabromaceton zu dichten Massen vereinigt. Das noch ungelöste Mangansuperoxydhydrat und das überschüssige Brom werden in der noch warmen Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz einer konzentrierten, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ferrosulfat beseitigt, worauf man unter zeitweiligem Umschütteln erkalten und über Nacht stehen läßt. Der Niederschlag wird durch Absaugen auf einem gewaschenen, über Schwefelsäure getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt, mit destilliertem, mit Schwefelsäure etwas angesäuertem Wasser ausgewaschen und in einem vor greller Beleuchtung geschützten Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Zimmertemperatur getrocknet. Der

Faktor zur Umrechnung des Pentabromacetons auf Citronensäure ist $= 0,464$. Bei manchen Rotweinen setzt sich das Pentabromaceton trotz längeren Stehens in zu feiner Verteilung ab und geht beim Waschen mit nur schwach angesäuertem Wasser durchs Filter. Dann muß mit Wasser ausgewaschen werden, dem 1% konc. Schwefelsäure zugesetzt wurde. Manchmal scheidet sich das Pentabromaceton in Form von Öltröpfchen ab, die aber bald krystallinisch werden. Dann ist der Niederschlag etwas hellbräunlich gefärbt durch unwägbare Spuren von Mangan oder Eisen. Ein Citronensäuregehalt von 0,02% läßt sich so in Weinen noch gut bestimmen. Würde daher bei der Bereitung von Tresterwein ein Zusatz von beispielsweise 0,2% Citronensäure vorgeschrieben, so könnte man diesen Zusatz nicht allein nachprüfen, sondern es ließe sich auch noch ein Verschnitt von 10 Teilen Tresterwein mit 90 Teilen Wein durch die chemische Untersuchung sicher nachweisen. Zu berücksichtigen wäre, daß in Weiß- und Rotweinen Citronensäure von Natur aus enthalten sein kann, daß aber ihr Gehalt in Naturweinen nach den bisherigen Erfahrungen des Verf.'s 0,008% nicht übersteigt. Da in selbstgepreßten Traubensäften nicht die geringste Spur von Citronensäure nachgewiesen werden konnte, in reiner Preßhefe dagegen beträchtliche Mengen, so ist zu vermuten, daß die Citronensäure im Traubensaft nicht ursprünglich vorhanden ist, sondern während der Gärung als ein Stoffwechselprodukt der Weinhefe in dieser gebildet wird und aus ihr dann erst in geringer Menge in den Wein gelangt. Die qualitative Reaktion auf Citronensäure kann man bei Weißweinen, die nach Zusatz von einigen Tropfen Bromwasser völlig klar bleiben, ohne Abdampfung des Alkohols vornehmen. — Zum qualitativen Nachweis der Citronensäure in der Milch säuert man mit wenig verdünnter Schwefelsäure an, läßt unter gelindem Erwärmen gerinnen, versetzt 50 ccm des Filtrats mit 2,5 ccm Tanninlösung (10%-ig) zur Ausfällung noch vorhandenen Eiweißes. Entsteht im Filtrate auf weiteren, tropfenweisen Zusatz der Tanninlösung keine Trübung mehr, so versetzt man 10 ccm des klaren Filtrates mit 1 ccm Schwefelsäure (1:1) und 0,3 bis 0,4 ccm Bromkaliumlösung (15 g auf 40 ccm Wasser), schüttelt um, gibt 2—3 ccm Permanganatlösung (5%-ig) zu und läßt unter öfterem Umschwenken 5 Minuten in einem Wasserbade von 40—45° stehen. Dann wird, wie oben beschrieben, mit Ferrosulfat geklärt. Auch in der Colostrummilch konnte Citronensäure nachgewiesen werden. — Bei Marmeladen werden 10 g unter gelindem Erwärmen mit etwa 20 ccm Wasser gut angerührt, nach dem Erkalten mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol versetzt, gut durchgerührt, filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade eingeeengt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 30—40 ccm Wasser versetzt und über Kieselgur filtriert. Entsteht im Filtrat auf Zusatz von Bromwasser noch eine Trübung, so gibt man so viel Bromwasser zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtriert und stellt die Reaktion an, wie bei Milch beschrieben. — Bei Fruchtsirupen werden 3—4 g in einem Versuchsröhrchen mit Wasser auf etwa 10 ccm verdünnt und mit 5—10 Tropfen Bromwasser versetzt. Entsteht eine Trübung, so wiederholt man den Versuch mit 6—8 g Fruchtsirup, verdünnt mit Wasser auf etwa 20 ccm, gibt 20 Tropfen Bromwasser zu, filtriert nach dem Umschütteln über Kieselgur und stellt, wie bei Milch beschrieben, die Reaktion an.

H. Lacour.

G. C. A. van Dorp und J. Rodenburg: Über Gerbstoffbestimmung. (Chem. Weekbl. 1909, 6, 993—998). — Verff. studierten die verschiedenen üblichen Methoden zur Bestimmung des Gerbstoffes. Die Glockenmethode, bei welcher der Gehalt der Gerbstofflösung an Trockensubstanz vor und nach Filtrieren über Hautpulver bestimmt und die Differenz des Gerbstoffes berechnet wird, erwies sich als unzuverlässig, weil das Ergebnis sehr stark durch die Art und Beschaffenheit des Hautpulvers beeinträchtigt wird. Auch ist es nicht gleichgültig, ob für die Trockensubstanzbestimmung des Filtrates 25 oder 50 ccm verwendet werden, weil anscheinend

die Gerbstoffbindung durch das Hautpulver allmählich unvollständiger wird. — Auch mit der Wiener Schüttelmethode (schütteln der Lösung mit chromiertem Hautpulver) wurden in einer und derselben Probe mit verschiedenen Sorten Hautpulver stark wechselnde Ergebnisse erhalten. Dasselbe gilt auch für die Methode von Löwenthal, bei welcher die Gerbstofflösung vor und nach Behandlung mit Hautpulver mit Kaliumpermanganat titriert wird. — Viel zuverlässiger erwies sich die Methode von Hunt-Löwenthal, bei der statt Hautpulver zur Bindung des Gerbstoffes eine Gelatine-Kochsalzlösung verwendet wird. Verff. glauben den Fehler dieser Methode, auch bei Verwendung der besten Sorten Indigosulfonsäure, zu etwa 2,5 % annehmen zu dürfen.

J. J. van Eck.

L. Lindet und Brasart: Über die Verwendung von Phenolen bei der Bestimmung von Kalk und Magnesia. (*Annal. chim. analyt.* 1910, **15**, 293—295.) — Phenole lösen die alkalischen Erden schnell und in großer Menge. Einige, wie Resorcin und Hydrochinon, färben sich in Berührung mit Kalk an der Luft, während Karbolsäure klare und beständige Lösungen gibt, welche man leicht mit Salzsäure titrieren kann. Insbesondere empfiehlt sich dieses Verfahren bei der Kontrolle der Kalkmilch in Zuckerfabriken. Wenn man zu 10 ccm Kalkmilch 240 ccm einer 5 %-igen wässrigen Phenollösung gibt, so tritt sofortige Lösung des Kalkes ein, der im Filtrat mit N.-Salzsäure titrimetrisch bestimmt werden kann.

P. W. Neumann.

A. Fiechter: Über eine praktische Methode zur Reduktion des Kaliumplatinchlorids bei der Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 1911, **50**, 629—632.) — Verf. empfiehlt folgendes Verfahren. Der gut schließende Deckel einer Vakuumglocke besitzt einen Tubus, durch welchen ein oben kelchartig erweitertes Glasrohr hindurchgeht. In diesem Kelch ist oben mittels Gummi ein Porzellan-Gooch-Tiegel eingedichtet, der im Innern ein gutes Asbestfilter enthält. Man reibt das Kaliumplatinchlorid in einer Porzellanschale mit Alkohol an und spült es mit Alkohol in den Porzellan-Gooch-Tiegel, nachdem man ein Becherglas zum Auffangen des alkoholischen Filtrats in die Glocke gestellt hat. Man setzt die Saugpumpe in Tätigkeit und spritzt mittels einer Spritzflasche so lange Alkohol in den Porzellan-Gooch-Tiegel nach, bis das Filtrat unten vollständig klar und farblos abläuft. Man ersetzt nun das Becherglas durch ein anderes, läßt die Pumpe wieder langsam anziehen und spritzt heißes Wasser so lange in den Gooch-Tiegel, bis der Asbest vollkommen weiß und das unten ablaufende Wasser vollkommen klar und farblos ist (40—50 ccm heißes Wasser genügen dazu). Die Lösung wird zwecks Reduktion mit Magnesiumspänen versetzt oder besser noch mit käuflichem Magnesiumband, indem man das Band in Form einer Spiralfeder aufwickelt und dann mittels eines Glasstabes auf den Boden des Becherglases drückt. Auf diese Weise kann der sich entwickelnde Wasserstoff energisch reduzierend wirken. Man stellt das Becherglas auf ein Drahtnetz und erwärmt bis zum gelinden Sieden, fügt nun zuerst ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure zu, läßt weitere zwei Minuten kochen und fügt dann konzentrierte Salzsäure hinzu bis zur vollständigen Auflösung des Magnesiums, die sich sehr rasch vollzieht. Das Platin scheidet sich am Boden des Becherglases in feinen Flocken ab und die überstehende Flüssigkeit muß, wenn die Reduktion vollständig war, vollkommen klar sein.

P. W. Neumann.

A. Mitscherlich, K. Celichowski und H. Fischer: Eine quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Kalium. (*Landw. Vers.-Stat.* 1911, **76**, 139—155.) — Auf Grund umfangreichen Materials empfehlen Verff. das folgende Verfahren, welches für die Analyse aller kalihaltigen Lösungen anwendbar ist. 250 ccm der Lösung werden in einem Becherglase nach Zusatz von ungefähr 5 ccm konc.

Salpetersäure und 5 Tropfen verd. Schwefelsäure (1:3) bis auf etwa 20 ccm eingengt, dann quantitativ in eine Platin- oder Quarzglasschale übergeführt und hier zur Trockne eingedampft. Um etwa vorhandene organische Substanz zu zerstören, wird ganz kurze Zeit geglüht. Der Glührückstand wird mit einem Tropfen einer konzentrierten (kalifreien!) Natriumcarbonatlösung und mit einigen Kubikzentimetern warmem Wasser aufgenommen und unter Umschwenken der Schale wieder zur Trockne gebracht. Sodann wird bis zum Schmelzen des Natriumcarbonats geglüht und nach dem Erkalten der Glührückstand mit verdünnter Salpetersäure annähernd neutralisiert. Ein Überschuß von Säure wird durch Abdampfen bis zur Trockne beseitigt (freie Mineralsäure darf der Rückstand nicht mehr enthalten). Der Rückstand wird jetzt mit etwa 5 ccm heißem Wasser aufgenommen und mit 3 ccm einer 10%igen Kobaltchlorid- und 5 ccm einer 10%igen Natriumnitrit-Lösung versetzt. Diese Lösungen bringt man unter sehr häufigem Umschwenken (zur Vermeidung der Krustenbildung) bei 80—90° langsam (in 2—3 Stunden) zur völligen Trockne. Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 3 ccm 10%iger Essigsäure versetzt und unter Zerreiben mit einem Glaspistill das überschüssige Natriumkobaltnitrit in kurzer Zeit gelöst. Nach völliger Lösung der Krusten wird mit etwa 10 ccm Wasser verdünnt und der ungelöste krystallinische Rückstand durch einen Porzellan-Gooch-Tiegel, dessen Boden mit einem Blatt gehärtetem Filterpapier bedeckt ist, unter ständigem Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe abfiltriert. Zum Auswaschen der Schale und des Gooch-Tiegels nimmt man möglichst geringe Mengen (etwa 6-mal je 3 ccm) 2,5%ige Natriumsulfatlösung. In einem Becherglase wird nun die dem Niederschlag ungefähr entsprechende Menge $\frac{1}{50}$ N.-Kaliumpermanganatlösung (bei Bodenextrakten etwa 20 ccm) mit 100 ccm Wasser bis fast zum Sieden im Wasserbade erhitzt, der Gooch-Tiegel nebst Inhalt hineingelegt und unter häufigem Umschwenken oxydiert. Sobald sich Braunstein abscheidet, gibt man tropfenweise etwa 2,5 ccm verd. Schwefelsäure hinzu. Ist der gelbe krystallinische Niederschlag vom Filter vollkommen gelöst, so nimmt man das Becherglas aus dem Wasserbade, gibt einen Überschuß von $\frac{1}{50}$ N.-Oxalsäure hinzu und titriert zurück mit der $\frac{1}{50}$ N.-Permanganatlösung bis zum Umschlage. 1 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Permanganatlösung entspricht 0,0001571 g K_2O .

P. W. Neumann.

E. Murrmann: Über die quantitative Bestimmung des Lithiums. (Zeitschr. analyt. Chem. 1911, 50, 171—174 und 273.) — Verf. hat gefunden, daß wasserfreies Pyridin Lithiumchlorid gut löst, während Kalium- und Natriumchlorid bis auf unwägbare Spuren ungelöst bleiben. Da aber die Krystalle von Kalium- und Natriumchlorid eine kaum wägbare Spur Lithiumchlorid einschließen, so ist das Lithiumchlorid nur dann wirklich vollständig zu entfernen, wenn man die nach den ersten Auszügen mit Pyridin zurückgebliebene Salzmasse mit Wasser aufnimmt, nochmals eindampft und wieder mit Pyridin auszieht. Die Filtrate werden in einer Schale oder einem Tiegel aus Platin zur Trockne eingedampft, dann wird etwas mehr als genügend von verdünnter Schwefelsäure zugefügt, abgedampft, abgeraucht und bis zur deutlichen Rotglut erhitzt. Ist der Rückstand rötlich gefärbt und nicht ganz in Wasser löslich, so kann man das Unlösliche abfiltrieren und abziehen. — In einer Nachschrift erwähnt Verf., daß bereits L. Kahlenberg und Fr. C. Kraußkopf (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, 1104) über die Anwendung des Pyridins zur Trennung des Lithiumchlorids von den Chloriden der Alkalien und des Bariums berichtet haben.

P. W. Neumann.

W. Strecker und P. Schiffer: Über die Titration von Phosphaten. (Zeitschr. analyt. Chem. 1911, 50, 495—499.) — Vergleichende Versuche ergaben, daß bei Bestimmung reiner Alkaliphosphate die Titrationsmethode mit Uransalz der gewichtsanalytischen Bestimmung an Genauigkeit nicht nachsteht und daß ebenso

durch Titration mit Silbernitratlösung Werte erhalten werden, die nicht weniger genau sind als die auf gewichtsanalytischem Wege gewonnenen. *P. W. Neumann.*

A. Kolb: Über Nachfärbungen bei jodometrischen Titrationen. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 299.) — Antimonsäure scheidet ohne die Gegenwart einer starken Säure aus Kaliumjodid kein Jod ab. Schwefelsäure und Eisessig machen bei gewöhnlicher Temperatur und selbst durch großen Überschuß die theoretische Jodmenge nicht frei. Durch die Erhöhung der Temperatur findet eine Abschwächung der Reaktion statt. Im nichtdissoziierten Antimonpentachlorid sind zwei Chloratome leichter beweglich und nicht so fest gebunden, sie werden daher aus Kaliumjodid Jod verdrängen unter Bildung von Antimonchlorid. Die von E. Müller (Chem. Ztg. 1911, **38**, 1137; 1915, **39**, 33, 63 u. 154) beobachteten Zwischenfarben und Nachfärbungen lassen sich leicht erklären, es sind Mischfarben, die man häufig bei jodometrischen Bestimmungen in stark sauren Flüssigkeiten und bei Verwendung nicht ganz frisch hergestellter Stärkelösungen beobachtet. Für den glatten Verlauf der Reaktion zwischen Antimonsäure und Kaliumjodid ist eine genügende Menge von konc. Salzsäure erforderlich, die man, um die Nebenreaktionen durch den Sauerstoff der Luft auszuschalten, vorher mit Kohlensäure sättigt. *M. Pleißner.*

Gunner Jörgensen: Zur Frage der Bestimmung der Phosphorsäure. (Zeitschrift angew. Chem. 1911, **24**, 542—544.)

G. Romijn: Eine neue Methode zur Bestimmung der Salpetersäure. (Zeitschrift analyt. Chem. 1911, **50**, 566—570.)

Butter, Speisefette und Öle.

Th. Sundberg: Über den Nachweis von Pflanzenfett in Tierfett mit der Bömer'schen Phytosterinacetatprobe unter Verwendung von Digitonin. (Svensk Kemisk Tidskrift 1914, **26**, 108—112.) (Selbstbericht des Verf.'s nach einem Vortrag in Kemistsamfundet, Stockholm, am 23. April 1914.) — Die Versuche betreffen besonders den Nachweis von Cocosfett in Butter. Bei Untersuchungen von 10%igen Mischungen von Cocosfett in Butter hatte Verf. mit der Bömer'schen Phytosterinacetatprobe (mit Ätherausschüttelung) die Erfahrung gemacht, daß es schwierig sein kann, einen genügend hohen Schmelzpunkt der Sterinacetate zu erreichen. Nach den Mitteilungen in der Literatur sind ähnliche Versuche anderer Analytiker mit wechselndem Erfolg ausgefallen. Die im Jahre 1913 erschienenen Arbeiten von Marcusson und Schilling, Klostermann und Fritzsche über das Digitoninverfahren schienen eine Vereinfachung und Verbesserung der Phytosterinacetatprobe zu versprechen, und es war von Interesse, das neue Verfahren an Mischungen von Butter und Cocosfett zu prüfen. Klostermann (*Z.* 1913, **26**, 433) hat das Digitoninverfahren auf Mischungen von Butter mit Palmin angewandt, es ist ihm aber nicht gelungen, einen Zusatz von 10% Palmin nachzuweisen, weil dem Palmin durch Reinigung mit Alkohol der größte Teil des Phytosterins entzogen ist. Verf. betont, daß die Frage des Phytosteringehaltes verschiedener Arten von Cocosfett einer Aufklärung bedarf, besonders ist von Wichtigkeit, festzustellen, ob phytosterinarmes (fast phytosterinfreies) Cocosfett wirklich im Handel vorkommt. Bei seinen Versuchen mit dem Digitoninverfahren hat Verf. in der Hauptsache nach Fritzsche (*Z.* 1913, **26**, 644) gearbeitet. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden mit einem justierten Anschütz-Thermometer ausgeführt, dessen Quecksilberfaden ganz in flüssiges Paraffin eintauchte; das Bad wurde während des Ablesens mechanisch in vertikaler Richtung und nicht zu schnell umgerührt mit einer ähnlichen Einrichtung, wie sie bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes in Fett nach Polenske (*Z.* 1907, **14**, 758) verwendet wird. — Das aus dem bei den Versuchen verwendeten