

## Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

**R. Fanto und W. Nikolitsch:** Zur Rohfaserbestimmung nach dem „Weender-Verfahren“. (Zeitschr. analyt. Chem. 1915, **54**, 73—76.) — Um die Verstopfung der Filterporen und schlechtes Filtrieren zu vermeiden, füllen die Verf. die saure Aufschlußflüssigkeit in eine Filterhülse, wie sie zum Extrahieren im Soxhlet-Apparat gebraucht wird, lassen ablaufen, füllen die Hülse wieder durch Einstellen in Wasser, wobei das einströmende Wasser die Teilchen aus den Filterporen wieder zurücktreibt, und wiederholen diese Operation solange, bis Lackmuspapier nicht mehr verändert wird. Hierauf wird in ein Wasserglas abgespritzt, mit Lauge gekocht und in gleicher Weise wie vorhin bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Schließlich wird dann in einer Platinschale getrocknet und gewogen. Durch Übersättigen der saueren Lösung mit Lauge bis zu  $1\frac{1}{4}\%$ , um die erste Filtration zu vermeiden, wurden zu hohe Werte erhalten, da in der Säure lösliche Substanzen von der Lauge teilweise wieder ausgefällt werden.  
*J. Groffeld.*

**Hanns Stiegler:** Über eine neue Methode der Rohfaserbestimmung. (Journ. Landw. 1913, **61**, 399—426.) — Auf Grund eingehender Versuche empfiehlt Verf. nachstehendes Verfahren. Es werden zur Rohfaserbestimmung für Materialien bis zu einem mittleren Rohfasergehalt 3 g Substanz, für solche von höherem bzw. sehr hohem 2 bzw. 1,5 g Substanz zur Anwendung gebracht. Die genau abgewogene, bis zur Mehlfeinheit gemahlene Substanz wird quantitativ in ein 300 ccm fassendes Soxhlet-Fläschchen gegeben, wie solche für die Milchsterilisation in Gebrauch sind. Vorher werden 20 ccm destilliertes Wasser in das Fläschchen gebracht. Ist die Substanz darin fein verteilt, so werden 60 ccm konc. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 zugegeben, gut durchgeschüttelt und 10 Minuten stehen gelassen. Hierauf wird mit siedend heißem Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, das Fläschchen in das kochende Wasser des Inversionstopfes gebracht und darin eine Stunde lang erhitzt unter beständigem Durchsaugen eines langsamen Luftstromes. Nach genau ein-stündigem Erhitzen mit Salzsäure wird das Soxhlet-Fläschchen aus dem Inversionstopfe herausgenommen und nach dem Absetzenlassen des ungelösten Rückstandes die darüber stehende salzsaure Flüssigkeit mit folgender Vorrichtung möglichst vollständig abgesaugt. In das kurze Ende einer Glasröhre von etwa 30 cm Länge und etwa 7 mm lichter Weite, die in einer Entfernung von etwa 2 cm von einem Ende mit dem Gebläse etwas verengert worden ist, schiebt man eine Flocke gerollter Glaswolle sehr locker hinein, so daß ein kurzes Stückchen derselben, etwa  $\frac{1}{2}$ —1 cm, aus der Glasröhre herausragt. Diese führt man dann nahe bis an die Oberfläche des abgesetzten festen Rückstandes heran, aber so, daß die herausragende Glaswolle damit nicht in Berührung kommt; dann klemmt man das Filtrierröhrchen mit einem Korkstück am Halse des Fläschchens fest und verbindet es mit der Saugflasche durch einen Schlauch mit Klemmschraube. Das Absaugen der salzsauren Flüssigkeit geschieht nun in der Weise, daß man zuerst die Klemmschraube schließt, dann durch geringes Öffnen des Hahnes der Wasserluftpumpe langsam saugen läßt und hierauf die Klemmschraube so lange aufdreht, bis sich die klare salzsaure Lösung in einem dünnen Strahl in die Saugflasche ergießt. Ist die Flüssigkeit möglichst vollständig abgesaugt, so löst man die Verbindung zwischen Filtrierröhrchen und Saugflasche, stößt mit einem dünnen Glasstabe die Glaswolle aus dem Röhrchen in das Soxhletfläschchen und spült das Glasröhrchen innen und außen mit heißem Wasser ab, um daran haftende feste Bestandteile des Rückstandes davon zu entfernen. Man neutralisiert jetzt die Reste der noch im Fläschchen verbleibenden salzsauren Flüssigkeit mit Lauge, gibt 50 ccm 5%-iger Kalilauge hinzu, füllt mit siedend heißem Wasser auf 200 ccm und erhitzt wiederum unter langsamem Durchleiten von Luft genau  $\frac{1}{2}$  Stunde im kochenden

Wasserbade. Die heiße, alkalische Lösung wird dann sofort durch einen Porzellan-Goochiegel von etwa 4,5 cm Höhe und 4 cm oberem Durchmesser filtriert, auf dessen Boden sich ein ausgeglühtes Asbestpapier-Scheibchen und darüber eine nicht zu dünne, lockere Schicht von ausgeglühtem, gewaschenem Asbest befindet. Auf diese Filtrierschicht von etwa  $\frac{1}{2}$  cm Höhe wird alsdann die Rohfaser samt der Glaswolle gegeben, mit etwa 500 ccm heißem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol nachgewaschen und schließlich mit Äther etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen. Hierauf wird der Äther vollständig abgesaugt, der Goochiegel in ein Trockengläschen eingesetzt und 2 Stunden lang bei 100—105° getrocknet. Das Trockengläschen mit Goochiegel wird nach dem Trocknen und darauf folgendem Erkalten gewogen. Zur Veraschung der Rohfaser wird der Goochiegel in einen hessischen Chamottiegel von etwa 7 cm Höhe und etwa 5 cm oberer lichter Weite eingesetzt und dieser auf einem Dreifuß mit blasendem Teclubrenner zuerst unbedeckt und zuletzt bedeckt erhitzt. Der Dreifuß besteht aus einem unten etwas konischen Zylinder aus Eisenblech von etwa 10 cm Höhe, 8 cm oberer und 6,5 cm unterer lichter Weite, er ist innen mit Asbest ausgekleidet und ruht auf drei Füßen. Nach dem Erkalten wird der Goochiegel mit dem Trockengläschen wieder gewogen. Die Differenz gibt die aschenfreie Rohfaser. Verf. kommt zu dem Schluß, daß seine Methode nicht nur einen vollwertigen Ersatz für die Weender-Methode, sondern für alle bis jetzt existierenden Rohfaser- bzw. Cellulosebestimmungsmethoden bietet, denn sie besitzt folgende Vorteile: 1. Sie ist bequem, ohne besondere Schwierigkeit und in verhältnismäßig kurzer Zeit ausführbar. 2. Sie liefert Werte, die mit den korrigierten Weender-Rohfaserwerten sowie mit den Tollens'schen Cellulosewerten ziemlich gut übereinstimmen. 3. Sie ergibt fast pentosanfreie und demnach auch ziemlich ligninfreie Rohfaser. 4. Sie hat ferner fast stickstofffreie und nach dem Auswaschen mit Äther fettfreie Rohfaser zur Folge.

*P. W. Neumann.*

**Venkata Rao und B. Tollens:** Über die Bestimmung der Cellulose mittels Salpetersäure. (Journ. Landw. 1913, **61**, 237—244). — Verff. haben eine Reihe von pflanzlichen Materialien auf die daraus nach verschiedenen anderen Methoden und nach der Salpetersäure-Methode zu erhaltende Cellulose untersucht. Die Methoden waren: 1. Die Methode von Croß und Bevan (Journ. chem. Soc. 1889, **55**, 199; Chem. News 1888, **58**, 215), welche auf der Einwirkung von Chlorgas beruht und welche von den Autoren besonders für Faserstoffe, wie Jute, und für Holzprodukte bestimmt ist. 2. Die von den Verff. vereinfachte Methode von Dmochowski und Tollens (Journ. Landw. 1910), d. h. die Henneberg'sche Rohfaser-Methode mit darauffolgender Salpetersäure-Behandlung. 3. Die von J. König eingeführte Methode der Futtermittel-Analyse mittels Glycerin und Schwefelsäure. Die Methode nach Croß und Bevan wurde auf die Weise ausgeführt, daß die Substanzen zuerst mit schwacher 1%iger Natronlauge ausgekocht, dann in abgesaugtem aber noch feuchtem Zustande der Einwirkung von Chlorgas 45 Minuten lang ausgesetzt wurden, dann wurde mit einer 2% schwefelsaures Natrium und 0,2% Natron enthaltenden Flüssigkeit gekocht und schließlich nach Bedarf mit einer Lösung von 0,1% übermangansaurem Kalium gebleicht. Die Methode von Dmochowski und Tollens haben Verff. vereinfacht, indem sie das Erhitzen mit den verschiedenen erforderlichen Flüssigkeiten stets in einer und derselben Wattenberg'schen Schale mit blauem, das Volumen von 200 ccm bezeichnenden Rande ausführten. Die Flüssigkeiten wurden mittels eines umgekehrten eingetauchten, mit Leinen oder gehärtetem Filtrierpapier bedeckten Trichters, dessen große Öffnung mit einer angeschmolzenen, fein durchlöcherten Platte bedeckt war, abgesaugt; zuletzt wurden die mit Salpetersäure usw. behandelten Cellulosen in einem gewogenen Porzellan-Gooch-Tiegel gesammelt, getrocknet, gewogen, verascht, wieder gewogen und die Differenz als Cellulose angegeben.

Wenn man die nach den 3 Methoden aus den verschiedenen Materialien erhaltenen Cellulose-Werte vergleicht, so findet man, daß mit einer Ausnahme die Methode von Croß und Bevan die größten Zahlen geliefert hat. Die Multiplikation der nach Dmochowski und Tollens erhaltenen Zahlen mit 1,1 genügt nicht immer, um die Zahlen der Methode von Croß und Bevan zu liefern, aber andererseits liefert diese Multiplikation bei den fast reinen Cellulosen erheblich größere Zahlen als die Croß und Bevan'sche Methode. Verff. haben die Faktoren, welche anzuwenden wären, um die nach Dmochowski und Tollens erhaltenen Cellulose-Werte auf die nach Croß und Bevan erhaltenen zu bringen, in einer Tabelle für die verschiedensten Materialien aufgeführt.

*P. W. Neumann.*

**D. Schenk und H. Burmeister:** Über Aldehyd-Farbenreaktionen. Beitrag zum Nachweis von künstlichem Invertzucker und besonders von Caramel. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 465—466.) — Verff. haben die Farbenreaktionen von Furfurol, Benzaldehyd und Formaldehyd mit verschiedenen Phenolen bei Gegenwart von Schwefelsäure studiert. Mit Formaldehyd trat immer sofortige charakteristische Abscheidung des Farbstoffes ein. Bei Furfurol und Benzaldehyd war der Farbton um so dunkler, je mehrwertiger die einwirkenden Phenole waren. Die Reaktionen von Phenol-Schwefelsäure und Guajacol-Schwefelsäure insbesondere mit Furfurol waren viel schärfer als die bekannte Fiehe'sche Reaktion. In einem reinen Honige, der nach Fiehe und Litterscheid negativ reagierte, wurden mit Phenol-Schwefelsäure und noch deutlicher mit Guajacol-Schwefelsäure Furfurolverbindungen in geringen Spuren unverkennbar nachgewiesen. Für den Nachweis von Caramel verdienen die Phenol- und Guajacol-Schwefelsäure-Reaktion ebenfalls den Vorzug, da sie wegen ihrer Schärfe ein direktes Ausschütteln der Substanz erlauben, ohne vorherige Konzentration, wodurch leicht Caramelisierung verursacht wird. Doch muß vorhandener Alkohol vorher beseitigt werden. Zur Ausführung der Reaktionen versetzt man den möglichst trocknen Verdunstungsrückstand der ätherischen Auszüge auf Porzellanschalen mit etwa 10 Tropfen einer 5%igen ätherischen Phenol- bzw. 2%igen Guajacollösung und übergießt den freiwilligen Verdunstungsrückstand mit 3 ccm konz. Schwefelsäure: Gelbfärbung bzw. Rotfärbung zeigen die Anwesenheit von Furfurolverbindungen (Caramel) an.

*J. Großfeld.*

**K. Spiro:** Eine neue Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd. (Zeitschr. analyt. Chem. 1915, **54**, 345—347.) — Versetzt man eine verdünnte Phenollösung mit einigen Tropfen einer verdünnten  $\frac{1}{10}$  N.-Wasserstoffsperoxydlösung und gibt dazu etwas frisch bereitete  $\frac{1}{100}$  N.-Eisenvitriollösung, so tritt eine intensive grüne Färbung ein. Versetzt man dann weiter diese Lösung mit verdünntem Alkali (Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Natriumcarbonat), so schlägt die grüne Farbe sofort in rotviolett um. Beim Ansäuern erhält man wieder die grüne Färbung, beim Alkalischemachen die violette und so fort. An Stelle der Phenollösung kann man auch beliebige andere Monohydroxylderivate des Benzols anwenden, z. B.: Kresol, p-Oxybenzoesäure, Tyrosin, Pikrinsäure usw. Die Reaktion ist sehr empfindlich, man erhält die Grünfärbung noch mit 1 ccm einer  $\frac{1}{1000}$  N.-Wasserstoffsperoxydlösung, d. h. mit 0,000017 g. Das Ferrosalz wird durch Wasserstoffsperoxyd zu Ferrisalz oxydiert, was man daran erkennt, daß zunächst vorübergehend mit dem Phenol eine blauviolette Färbung entsteht, dann aber wird gleichzeitig das Phenol in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe oxydiert und das entstandene Brenzkatechin gibt dann mit dem entstandenen Ferrichlorid die bekannte smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkali in violett umschlägt. Die Reaktion wird durch die Anwesenheit aller solchen Stoffe verhindert, welche die Eisen-Ionen zum Verschwinden bringen, d. h. mit dem Ferrosalz komplexe Salze bilden, z. B. Seignettesalz oder Cyanide.

*P. W. Neumann.*

**Arnaldo Rusconi:** Über das Saponin in Brausewässern und über neuere Verfahren für dessen Nachweis. (Arch. d. Farmacol. sperim. 1912, **13**, 1—14; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1508.) — Die chemischen Methoden zur Bestimmung des Saponins in Brausewässern sind unsicher, sodaß der Nachweis am besten biologisch geführt wird. Die biologischen Verfahren gründen sich auf das Hämolysevermögen des Saponins, sie können mit dem saponinverdächtigen Getränke direkt ausgeführt werden, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß die Reaktion nahezu neutral ist und Alkohol und Gerbsäure nicht vorhanden sind. Andernfalls ist das Saponin vorher zu isolieren. *C. Grimme.*

**R. Lauffmann:** Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure. (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 575.) — Das Verfahren von P. Heermann (Chem.-Ztg. 1915, **39**, 124) zur Bestimmung der Ameisensäure, darauf beruhend, daß die Ameisensäure die Essigsäure aus ihren Salzen verdrängt und letztere durch Eindampfen entfernt wird, ergibt für Essigsäure etwas zu niedrige Werte, da die Ameisensäure die Essigsäure nicht vollständig verdrängt; doch sind die Abweichungen, besonders wenn man, um zu hohe Trockenrückstände zu vermeiden, konzentrierte Säurelösungen vor der Untersuchung in passender Weise verdünnt, so gering, daß das Verfahren eine für praktische Zwecke vielfach ausreichende annähernde Bestimmung der beiden Säuren nebeneinander ermöglicht, wobei die leichte Ausführbarkeit sehr zu statuten kommt. *J. Großfeld.*

**A. Stein:** Gesetzmäßigkeiten bei der Wasserdampfdestillation organischer Säuren. (Journ. prakt. Chem. 1913, **88**, 83—89.) — Die Destillation verdünnter, wässriger Lösungen von Stoffen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, erfolgt bei Konstanz von Druck, Temperatur und Volumen im Destillierkolben mit einer Regelmäßigkeit, für die die Gleichung  $c = \frac{1}{v} \log \frac{a}{a-x}$  abgeleitet wird. Die Destillationskonstante wurde durch den Versuch für eine Reihe organischer Säuren bei einem Volumen im Destillationskolben von 150 ccm bestimmt. Am Beispiel der Essigsäure zeigt sich, daß die organischen Säuren in Gegenwart von Schwefelsäure schneller überdestillieren und daß ferner nicht die Konzentration, wohl aber die Flüssigkeitsmenge im Destillierkolben von Einfluß auf die Destillationsgeschwindigkeit der Säure ist, indem dieselbe mit steigendem Volumen im Destillierkolben sich vermindert. *W. Suthoff.*

**L. Zaleski:** Über die titrimetrische Bestimmung von kleinen Kalimengen. (Landw. Versuchsst. 1914, **83**, 221—255.) — Bei der Kalibestimmung nach dem Kobaltverfahren in der von Drushel (Amer. Journ. of Science **24**, 433; Ref. Zeitschr. analyt. Chem. 1909, **48**, 53) vorgeschlagenen Arbeitsweise der direkten Titration des Niederschlages ohne vorherige Abscheidung des Kobalts geht das dreiwertige Kobalt in die zweiwertige Form über. Das wurde von Mitscherlich (Landw. Versuchsst. 1912, **76**, 139) zunächst nicht berücksichtigt, sein Umrechnungsfaktor war aus diesem Grunde zu niedrig angenommen. Die unmittelbare Behandlung des Niederschlages mit Permanganat kann nicht als Vervollkommnung des Verfahrens angesehen werden, da sie auf Kosten seiner Sicherheit geschieht. Deshalb ist die Permanganatlösung mit der Lösung des durch Kochen mit Natronlauge zersetzten Niederschlages zu titrieren. Verbesserungsversuche des Verf.'s führten zu dem Vorschlag, das Kali aus essigsaurer Lösung mittels der folgenden De Koninck'schen Lösung zu fällen: 25 g kristallisiertes Kobaltonitrat werden in  $\frac{1}{2}$  l Wasser aufgelöst, das 12,5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 enthält; diese Lösung gießt man unter Umrühren in ein gleiches Volumen einer 30%igen Natriumnitritlösung. Gegenüber dem Verfahren von Mitscherlich gestattet das neue Verfahren, auf einfacherem

und sichererem Wege zu wenigstens ebenso guten Ergebnissen zu gelangen. Dabei ist folgendes zu berücksichtigen: 1. Die Fällung geschieht mit beträchtlichem Überschuß an Reagens (auf je 1 mg  $K_2O$  0,5—1 ccm); 2. die Reagensmenge wird langsam (tropfenweise oder in dünnem Strahl) unter Umrühren zugesetzt; 3. die Filtration erfolgt nach 12—24 Stunden; 4. der Kalifaktor wird gleichzeitig mit den Bestimmungen und unter den gleichen Bedingungen ermittelt.

*W. Sutthoff.*

**H. Fischer:** Über die titrimetrische Bestimmung von kleinen Kalimengen. (Landw. Versuchsst. 1914, 85, 139—145.) — Zur Erwiderung auf die kritischen Bemerkungen von Zaleski (vergl. vorst. Ref.) hebt Verf. insbesondere hervor, daß die quantitative Ausfällung des Kaliums als Kobaltinitrit nach dem Verfahren von Mitscherlich von Anfang an als ein empirisches Verfahren ausgearbeitet wurde. Auf Einzelheiten des Verfahrens wird eingegangen. Das von Zaleski vorgeschlagene Verfahren, welches scheinbar noch bequemer zu handhaben ist, muß seine Brauchbarkeit bei variierenden Konzentrationen und Beimengungen anderer Salze erst erweisen. Nach allen bisherigen Untersuchungen ist das Verfahren Mitscherlich's geeignet, kleine Kalimengen innerhalb geringer Fehlergrenzen quantitativ zur Bestimmung zu bringen.

*W. Sutthoff.*

**P. Artmann:** Die Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat und ihre Anwendung bei Trennungen. (Zeitschr. analyt. Chem. 1915, 54, 89—102.) — Die Löslichkeit des Zinkammoniumphosphates in reinem Wasser von Zimmertemperatur beträgt 0,00053 g Zink in 100 ccm. Reine Zinklösungen werden am besten aus neutraler Lösung durch Ammoniumphosphat in der Hitze gefällt; der Niederschlag läßt sich rasch und genau jodometrisch bestimmen. Die Trennung des Zinks von Kupfer durch Ammoniumphosphat in Gegenwart von Ammoniumtartrat geschieht am besten durch doppelte Fällung, nur bei kleinen Mengen, etwa 0,1—0,2 Teilen Kupfer auf 1 Teil Zink, genügt die einmalige Fällung. Über eine Methode zur jodometrischen Bestimmung kleiner Kupfermengen, darauf beruhend, daß die ammoniakalische Kupferlösung mit Essigsäure stark angesäuert, etwa 15 Minuten auf 50—60° erwärmt und mit einem sehr großen Jodkaliumüberschuß ohne Anwendung von Stärke mit  $1/10$  N.-Thiosulfatlösung titriert, weiteres Jodkalium zugesetzt, abermals 10 Minuten erwärmt und zu Ende titriert wird, wird Verf. noch ausführlicher berichten, ebenso über die Brauchbarkeit der Methode zur Trennung des Zinks von anderen Metallen, wie von Nickel und Quecksilber, und über analoge Bestimmungen bei Cadmium und Mangan.

*J. Grobfeld.*

**Julius Bekk:** Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander. (Chem. Ztg. 1915, 39, 405—406.) — Für die Bestimmung der drei Halogene nebeneinander empfiehlt sich folgende Modifikation des in Frankreich vielfach gebräuchlichen Verfahrens von Baubigny: Die Halogene werden mit überschüssiger Silbernitratlösung gefällt, durch Asbest oder Glaswolle filtriert und das Gemenge der Silberhalogenverbindungen nach Trocknen und Wägen der Einwirkung einer Lösung von 2 g Kaliumbichromat in 30 ccm Schwefelsäure (auf 0,3—0,4 g Silberhalogenid) zwei Stunden lang bei 95° ausgesetzt. Alles Jod wird auf diese Weise in nicht flüchtige Jodsäure verwandelt, alles Chlor und Brom in Freiheit gesetzt. Man kann die Dauer der Operation auf  $1/2$  Stunde abkürzen, wenn man die Halogenide im frisch gefällten Zustande der Chromsäurebehandlung aussetzt, dann ist aber die Bestimmung der Gesamthalogene in einer besonderen Probe erforderlich. Schließlich leitet man einen Luftstrom durch die Lösung, verdünnt auf 300—400 ccm und fällt mit konzentrierter Natriumsulfidlösung unter Vermeidung eines größeren Überschusses unter ständigem Umrühren das Jod als Jodsilber, das dann mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Hieraus berechnet sich der Gehalt an

Jod. Das Filtrat enthält alles an Chlor und Brom gebunden gewesene Silber; es wird durch Jodkalium in Jodsilber übergeführt, filtriert und gewogen. Aus den ermittelten drei Werten läßt sich dann der Gehalt an Chlor, Brom und Jod leicht berechnen.

J. Großfeld.

**Arthur Meyer:** Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander. (Chem. Ztg. 1915, 39, 708.) — Für viele praktische Zwecke dürfte nachstehende bequeme Arbeitsweise ausreichende Ergebnisse liefern. Sie ist auch anwendbar, wenn statt Chlor oder Brom Jod vorhanden ist. Sie besteht in einer Kombination der gravimetrischen Bestimmung als Halogensilber mit einer Titration, wobei man jedesmal eine gleiche Menge Substanz anwendet. Berechnet man nämlich aus der Titration die entsprechende Menge Silber und zieht diesen Wert von dem des gewogenen Halogensilbers ab, so erhält man das absolute Gewicht der Halogene. Aus diesem und der äquivalenten Silbermenge läßt sich dann das Verhältnis der Halogene leicht berechnen. Die Wägung des Halogensilbers geschieht zweckmäßig im Gooch-Tiegel. Die Titration kann nach Volhard oder Mohr (bei Anwendung des Indikators Kaliumchromat ist u. a. zu berücksichtigen, daß der Umschlag erst bei einem Überschuß von 0,1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-AgNO<sub>3</sub> eintritt) ausgeführt werden. Die Berechnung gestaltet sich folgendermaßen: Die aus der Titration berechnete Silbermenge sei a. Das durch Subtraktion des Wertes a von dem Gewicht des Halogensilbers erhaltene Gewicht der Halogene sei b. Der Faktor, mit dem man eine Gewichtsmenge Brom multiplizieren muß, um die äquivalente Menge Silber zu erhalten, ist 1,3498, der entsprechende Faktor für Chlor = 3,0423. Nennt man nun die in der angewandten Substanzmenge enthaltene Brommenge x, so sind b — x g Chlor vorhanden und man findet x aus der Gleichung

$$1,3498x + (b - x) \cdot 3,0423 = a; \quad x = \frac{3,0423b - a}{1,6925}$$

P. W. Neumann.

**H. Serger:** Die nephelometrische Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure. (Chem. Ztg. 1915, 39, 613.) — Anlässlich einer Abwasseruntersuchung machte sich das Bedürfnis einer schnellen Phosphatbestimmung, die die Bestimmung sehr geringer Mengen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zuläßt, fühlbar. Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich die empfindliche Molybdänreaktion als geeignet zur Ausgestaltung in eine quantitative Methode. Sie ist den kolorimetrischen Verfahren gleichzustellen, beruht aber nicht auf dem Vergleich von Färbungen, sondern von opalisierenden Trübungen. Für derartige Methoden ist von T. W. Richards der Name Nephelometrie vorgeschlagen worden. In vereinfachter Weise ist der allgemeine Gang nephelometrischer Bestimmungen so, daß in einem schlanken Versuchsglase eine durch den zu bestimmenden Bestandteil hervorgerufene opalisierende Trübung erzeugt wird, die mit einer anderen, in einem zweiten gleichgroßen Glase durch Zutließenlassen einer Normallösung erzeugten, verglichen wird. Wichtig ist es, die zu analysierende Flüssigkeit soweit zu verdünnen, daß keine sich schnell absetzende Fällung, sondern lediglich eine noch durchsichtige, d. h. opalisierende Trübung hervorgerufen wird. Demgemäß unterscheidet man hier wie bei der Colorimetrie Ansatz und Vergleich. Der Ansatz für die Phosphorsäurebestimmung besteht aus 25 ccm Molybdänlösung, 20 ccm konc. Salpetersäure und 5 ccm der vorbereiteten salpetersauren Phosphatlösung, der Vergleich aus 25 ccm Molybdänlösung und 20 ccm konc. Salpetersäure. Ansatz und Vergleich werden gleichzeitig in einem Wasserbade auf 70° C erwärmt. Im Ansatz ist nach dem Erhitzen die opalisierende Trübung eingetreten. In die Vergleichslösung läßt man nun sofort aus einer Bürette  $\frac{1}{500}$  N.-Phosphorsäure schnell, aber vorsichtig unter leichtem Rühren einlaufen, bis, gegen dunklen Untergrund betrachtet, gleiche Trübung

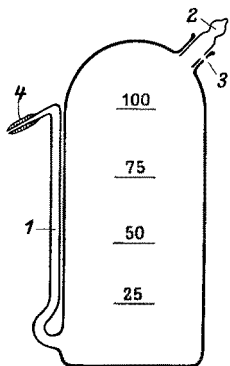
feststellbar ist. 1 ccm  $1/500$  N.-Phosphorsäure entspricht dann 0,0000372  $P_2O_5$ . Die salpetersaure Phosphatlösung wird so vorbereitet, daß man, je nach der zu erwartenden Phosphatmenge, 100—300 ccm Wasser zur Trockne verdampft, den Rückstand mit 2,5 ccm Salpetersäure aufnimmt, durch ein kleines Filter filtriert und das Filter mit 2,5 ccm Salpetersäure wäscht. Die Molybdänlösung ist folgendermaßen herzustellen: 750 ccm reine konc. Salpetersäure werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und in der Flüssigkeit 600 g Ammoniumsulfat gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine heiß bereitete Lösung von 225 g Ammoniummolybdat unter Umschwenken; das Ganze wird auf 3000 ccm aufgefüllt.  
*P. W. Neumann.*

**P. Jannasch und R. Leiste:** Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallen der Kupfergruppe, sowie derjenigen von Aluminium, von Zinn und den Alkalien. (Journ. prakt. Chem. 1913, 88, 129—167.) — Die Verflüchtigung der Phosphorsäure im Tetrachlorkohlenstoffstrom ist eine endotherme Reaktion und bedarf zu ihrem quantitativen Verlaufe in vielen Fällen je nach der Natur der Base des Phosphats recht hoher Temperatur, die dann die pyrogene Aufspaltung des Aufschließungsmittels unter Bildung elementaren Chlors bewirkt. Letzteres verzögert den Verlauf der Reaktion, weshalb zur Anwendung intermittierender Ströme von Tetrachlorkohlenstoff und Kohlensäure übergegangen wurde. Die von Jannasch und Jilke (Journ. prakt. Chem. 1909, 80, 115) zur kontinuierlichen Behandlung im Tetrachlorkohlenstoffstrom verwendete Apparatur erfuhr eine zweckentsprechende Veränderung. Durch die bisherigen Versuche ist der Weg für die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Verbindungen vorgezeichnet. Allgemein ist der Zuschlag von Quarzpulver zum Phosphat zweckmäßig, teils unerlässlich. Wegen der Flüchtigkeit der Chloride nehmen Aluminium- und Zinnphosphat eine besondere Stellung ein, indem sie zur glatten Trennung eines Zusatzes von Kaliumchlorid bedürfen. Die Verflüchtigung der Phosphorsäure nach diesem Verfahren setzt für ihren quantitativen Verlauf die Anwendung völlig wasserfreier Substanz voraus. Die Trocknung geschieht zweckmäßig im Apparat durch Erwärmen im Kohlensäurestrom vor dem Aufschluß.  
*W. Sutthoff.*

**P. Jannasch und R. Leiste:** Die quantitative Analyse von Mineralphosphaten und Aschen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode. (Journ. prakt. Chem. 1913, 88, 273—292.) — Die Anwendung der Tetrachlorkohlenstoffmethode (vergl. vorst. Ref.) auf die Untersuchung von Mineralphosphaten — Triphylin, Vivianit, Pyromorphit, Fluorapatit — erweist die große Vereinfachung des Untersuchungsganges und ergibt andererseits erst die völlige Sicherstellung der Genauigkeit der Ergebnisse. Weitere Versuche sollen gewisse dem Verfahren noch anhaftende Anfangsschwierigkeiten beseitigen.  
*W. Sutthoff.*

**Georg Inze:** Eine neue Wägebürette. (Zeitschr. analyt. Chem. 1915, 54, 406—408.) — Die Genauigkeit der Volumbürette reicht für technische Bestimmungen vollkommen aus, für wissenschaftliche Arbeiten ist sie jedoch mit Mängeln behaftet. Die Volumbürette muß nachgeeicht werden, beim Ablesen muß die Temperatur berücksichtigt werden, und sie wird des parallaktischen Fehlers und des Umstandes wegen, daß zwei Tropfen schon 0,1 ccm ausmachen nie als Präzisionsinstrument gelten können. Diese Nachteile fallen bei der Benutzung einer Wägebürette fort. Der durch umstehende Figur veranschaulichte Apparat besteht aus einem Gefäß von etwa 100 ccm Inhalt, welches mit einem von unten nach oben gebogenen dünnen Ausgußrohr (1) versehen ist. Der Apparat wird mit der Maßflüssigkeit durch den Tubus des Stopfens (2) gefüllt. Der Glasstopfen ist gut eingeschliffen und trägt

eine Bohrung zur Regelung der Luftzuführung und damit der Tropfengröße. Die schiefe Richtung des Tubus (2) und die rückwärtige Stellung der Bohrung (3) dienen zur Sicherung des alleinigen Ausflusses der Flüssigkeit bei der Neigung durch Rohr (1). Durch Neigung des Apparates kann man die Titerflüssigkeit tropfenweise zu der zu titrierenden Flüssigkeit hinzufügen. Das Ende (4) des Tropfrohrs ist mit einer Schicht Bienenwachs überzogen, um eine genaue Tropfenbildung zu erreichen. Das Gefäß wird vor und nach der Titrierung gewogen. Um sich ein Bild von der Menge der verbrauchten Maßflüssigkeit machen zu können, ist an der Bürette eine Einteilung angebracht, welche nur annähernde Werte anzeigt. Das Gewicht des Apparates beträgt bei 100 ccm Inhalt etwa 40 g. Bei dem Arbeiten mit einer Wägebürette braucht man natürlich die Normallösungen nicht auf ein Normalliter, sondern auf ein Kilogramm Flüssigkeit einzustellen. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden gleichfalls gewogen.



P. W. Neumann.

**A. Weitzel:** Die bei Stoffwechselversuchen am Menschen und Tier zur chemischen Untersuchung der verabfolgten Nahrungsmittel und der Ausscheidungsprodukte angewendeten Verfahren. (Arch. a. d. Kais. Gesundheitsamt 1913, 43, 304—312.)

**O. Nolte:** Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. (Zeitschr. anal. Chem. 1915, 54, 259—262.)

**Raysky:** Schnelle Gewinnung von kräftigen Präzipitinen. (Zeitschr. Hyg. u. Infektionskr. 1914, 77, 35—44.)

**C. Laske:** Über die Verwendung spezifischer Sera in der analytischen und diagnostischen Praxis. (Apoth.-Ztg. 1914, 29, 804, 826—827 u. 834—835.)

**G. Frerichs u. E. Mannheim:** Neßler's Reagens. (Apoth.-Ztg. 1914, 29, 972—974.)

**Dr. Niegemann u. Dr. Kayser G. m. b. H.:** Über die Herstellung der Wijs'schen Jodlösung. (Chem.-Ztg. 1915, 39, 491—492.)

**D. Schenk u. H. Burmeister:** Über den Nachweis von Zimtsäure. (Pharm. Ztg. 1915, 60, 215—216.)

**P. Szeberényi:** Die Bestimmung von Alkohol in Äther. (Zeitschr. anal. Chem. 1915, 54, 409—411.)

**A. Bolland u. E. Nobel:** Über die Anwendbarkeit des Ninhydrins in der Maßanalyse. (Chem.-Ztg. 1915, 39, 727.)

**A. Cobenzl:** Eine einfache Mahlvorrichtung für das Laboratorium. (Chem.-Ztg. 1915, 39, 708.)

## Mehle und Backwaren.

**Goldbeck:** Beitrag zur Beurteilung des Weizens und seiner Mahlprodukte als Rohstoff für die Stärkeindustrie. (Chem. Ztg. 1915, 39, 689.) — Die vom Verf. seit zwei Jahren bei der Untersuchung der Mehle angewandte Methode fußt auf der Erkenntnis der Tatsache, daß die verschiedenen Mehle nicht nur einen verschiedenen Klebergehalt haben, sondern daß auch die chemische Zusammensetzung und damit das physikalische Verhalten der im Mehle enthaltenen Eiweißstoffe sowohl einerseits auf die mögliche Kleberausbeute, als auch andererseits auf die bei der Fabrikation abfallende Schlammstärke von erheblichem Einfluß ist. Die neue Methode gestattet aber nicht nur die Gewinnung des Klebers unter natürlichen Verhältnissen, ähnlich den im Betrieb vorliegenden, sondern sie erlaubt auch eine gleichzeitige viel leichtere Bestimmung des praktisch interessierenden Kleiegehaltes,