

Kupfer	Maltose- hydrat	Maltose, wasserfrei	Kupfer	Maltose- hydrat	Maltose, wasserfrei
50	30,6	29,1	180	107,7	102,3
55	33,6	31,9	185	110,8	105,3
60	36,5	34,7	190	114,0	108,3
65	39,4	37,5	195	117,1	111,3
70	41,4	39,3	200	120,3	114,3
75	45,3	43,1	205	123,5	117,3
80	48,3	45,9	210	126,7	120,3
85	51,2	48,6	215	129,9	123,3
90	54,1	51,4	220	133,1	126,4
95	57,0	54,2	225	136,4	129,6
100	59,9	57,0	230	139,8	132,8
105	62,9	59,8	235	143,2	136,0
110	65,8	62,6	240	146,7	139,3
115	68,8	65,4	245	150,2	142,6
120	71,7	68,2	250	153,7	146,0
125	74,6	71,0	255	157,3	149,4
130	77,6	73,8	260	161,0	152,9
135	80,6	76,6	265	164,8	156,6
140	83,6	79,4	270	168,7	160,3
145	86,5	82,2	275	172,7	164,1
150	89,5	85,0	280	176,7	167,9
155	92,5	87,9	285	180,7	171,7
160	95,5	90,7	290	184,9	175,7
165	98,5	93,6	295	189,5	180,0
170	101,5	95,5	298,6	195,0	185,2
175	104,6	99,4			

anderen Vorzügen vor der Fehling'schen Lösung auch den besitzt, dass die Bestimmungen, namentlich der Dextrose, Galaktose und des Invertzuckers, erheblich genauer ausfallen.

Ueber die Methoxylbestimmung und ihre Anwendbarkeit*) für spezielle Zwecke liegt eine Anzahl neuerer Arbeiten vor.

Hinsichtlich der Apparate sind zunächst zwei Vorschläge von Leo Ehmann**) zu erwähnen, die beide bezwecken, den von Benedikt und Grüssner***) angegebenen Apparat so abzuändern, dass sich die

*) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 359.

) Chemikerzeitung **14, 1767 und **15**, 221.

***) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 362.

Temperatur des den kugelförmigen Waschapparat umgebenden Kühlwassers leicht auf 70° erhalten lässt.

Der erste besteht darin, dass der Waschapparat sich nicht senkrecht über dem Entwicklungsgefäß befindet, sondern mit diesem durch ein S-förmig gebogenes Rohr verbunden ist und in einem direct von unten mit einer Lampe zu erhitzenen Wasserbad hängt. Hinsichtlich der Einzelheiten des Apparates muss ich auf das Original verweisen.

Die zweite Modification ist in einer später zu erwähnenden Abhandlung von Benedikt und Bamberger mitgetheilt und besteht darin, dass unter Beibehaltung der Form des Benedikt-Grüssner'schen Apparates die Temperatur des Wasserbades nicht durch Zufliessen immer neuen warmen Wassers, sondern dadurch constant erhalten wird, dass ein seitlich angebrachtes, mit einer Lampe zu erhitzenes kupfernes Kesselchen durch zwei Leitungen aus Glasröhren und Schläuchen so mit dem auf 70° zu erhaltenden Kühlgefäß verbunden ist, dass eine Circulation des Wassers nach dem Princip der Wasserheizung stattfindet.

In Bezug auf die Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Substanzen haben R. Benedikt und M. Bamberger*) darüber Untersuchungen angestellt, in wie weit sich die Angabe Zeisel's**) bestätigt, dass seine Methoxylbestimmungsmethode bei schwefelhaltigen Verbindungen nicht anwendbar sei. Die Untersuchungen der Verfasser bezweckten besonders, darüber Aufschluss zu erhalten, ob die Zeisel'sche Methode überhaupt nicht bei schwefelhaltigen Körpern zu benutzen sei, oder ob nur eine bestimmte Bindungsart des Schwefels die Anwendung verhindere.

Schon Zeisel hatte angegeben, dass bei der Untersuchung schwefelhaltiger Methylverbindungen mittelst Jodwasserstoffsäure sich gleichzeitig mit dem Jodalkyl Schwefelwasserstoff entwickle, so dass mit dem Jodsilber Schwefelsilber gefällt würde. Dieser störende Einfluss liess sich auch dadurch nicht beseitigen, dass der schwefelwasserstoffhaltige Jodmethyldampf durch Lösungen solcher Metalle geleitet wurde, die in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind.

Benedikt und Bamberger arbeiteten nun mit dem von Benedikt und Grüssner angegebenen Apparat in der Weise, dass

*) Monatshefte für Chemie **12**, 1.

) Vergl. diese Zeitschrift **29, 359.

der zum Zurückhalten der mit überdestillirenden Jodwasserstoffsäure dienende Kugelapparat ausser dem rothen Phosphor noch zehnprocentige Jodecadmiumlösung enthielt. Hierdurch wurde eine fast vollständige Absorption des Schwefelwasserstoffs erzielt; die geringen Mengen etwa mitgefällten Schwefelsilbers gingen bei der Behandlung des Jodsilbers mit verdünnter Salpetersäure in Lösung.

Die Verfasser untersuchten zunächst methylschwefelsaures Kali. Die erhaltenen Resultate erreichten nicht die theoretisch verlangten Werthe. In dem Entwicklungskolben konnte eine Abscheidung von Schwefel beobachtet werden; dieselbe und ebenso die Entwicklung von Joddämpfen unterblieb zwar, als der Versuch in der Weise abgeändert wurde, dass die Substanz unter Zusatz von $\frac{1}{2} g$ rothem Phosphor mit Jodwasserstoffsäure behandelt wurde. Jedoch blieben auch hier die erhaltenen Resultate zu niedrig. Der Geruch des Inhalts des Kugelapparates nach Mercaptan brachte die Verfasser auf den Gedanken, dass der Methylverlust durch die Bildung von Mercaptan bewirkt werde. Ihre Ansicht fand Bestätigung durch die Untersuchung von Quecksilbermercaptid. Dasselbe lieferte, mit Jodwasserstoffsäure in der üblichen Weise behandelt, sowohl in der Jodecadmiumlösung als auch in der alkoholischen Silbernitratlösung weisse Niederschläge, die sich leicht in ganz verdünnter warmer Salpetersäure lösten. Es war somit weder Schwefelcadmium noch Jodsilber entstanden, und die erhaltenen Niederschläge waren die Mercaptide des Cadmiums, respective des Silbers. Demnach ist Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht auf Mercaptan ohne Einwirkung, dasselbe geht unzersetzt über.

In ähnlicher Weise wurden Kaliumsulfat und Schwefelsäure untersucht. Jedoch blieb hierbei der Kugelapparat ohne jede Füllung und anstatt der alkoholischen Silberlösung wurde ammoniakalische Kupferlösung zum Auffangen der entstehenden Dämpfe benutzt. Das gefällte Kupfersulfid wurde als Kupfersulfür zur Wägung gebracht und hieraus der Schwefel berechnet. Wurde die Substanz gleichzeitig unter Zusatz von rothem Phosphor mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so fand eine fast vollständige Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff statt, bei Abwesenheit des Phosphors dagegen wurde der grösste Theil des Schwefels als solcher abgeschieden.

Schwefelsaurer Baryt löste sich bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf.

Andererseits konnten die Verfasser den Nachweis führen, dass überhaupt schwefelhaltige Körper, wenn sie auch nur als Beimengung zu Methoxyl liefernden Substanzen vorhanden sind, störend bei der Bestimmung des Methoxyls wirken. Sie unterwarfen Nitro Eugenol unter Zusatz von rothem Phosphor und schwefelsaurem Kali der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und erhielten einen um 3 % zu niedrigen Werth an Methoxyl. Wurde dagegen der Zusatz von Kaliumsulfat weggelassen, jedoch der des rothen Phosphors beibehalten, so wurde fast die theoretische Ausbeute an Methoxyl erhalten. Aus diesem letzteren Versuche lässt sich entnehmen, dass der Zusatz von rothem Phosphor zu der zu untersuchenden Substanz nicht nur nicht schädlich wirkt, sondern im Gegentheil die ganze Operation glatter verlaufen lässt, da das störende Auftreten von Joddämpfen vermieden wird. Dieselben greifen nämlich im Verein mit der Jodwasserstoffsäure die Verschlusskorke an und können daher, wie die unten zu besprechenden Versuche derselben Verfasser gezeigt haben, auch zur Bildung von Jodmethyl Veranlassung geben. Wird dagegen durch den Zusatz von rothem Phosphor das Auftreten von Joddämpfen verhindert, so ist die jodfreie Jodwasserstoffsäure bei der am Ende des Kolbenhalses herrschenden Temperatur nicht mehr im Stande, die Korke anzugreifen.

Bei der Behandlung von paraphenolsulfosaurem Kali nach dem Zeisel'schen Verfahren machten die Verfasser die merkwürdige Beobachtung, dass neben Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff Phenol regenerirt wurde, ein Vorgang, der sich sonst nur durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure unter Druck erzielen lässt. Die Verfasser gedenken über diese Reaction weitere Studien anzustellen.

Zur Bestimmung des Lignins in Holzarten bedienen sich R. Benedikt und M. Bamberger*) des Zeisel'schen**) Verfahrens für Methoxylbestimmungen. Wie Benedikt und Grüssner***) die sogenannte «Methylzahl» für die Charakterisirung der Oele, Fette, Wachse etc. benutzen, so glauben auch die Verfasser durch die Bestimmung der »Methylzahl« in den verschiedenen Hölzern einen Rückschluss auf deren Lignin-Gehalt ziehen zu können.

Bestimmt man einerseits die Methylzahl direct mit Holz und extrahirt man andererseits das Holz zuerst mit Wasser, hierauf mit Alkohol,

*) Monatshefte f. Chemie **11**, 260.

) Diese Zeitschrift **29, 359.

***) Diese Zeitschrift **29**, 362.

alsdann mit Aether und bestimmt die Methylzahl der extrahirten Rückstände, so findet man, dass sowohl die extrahirten als auch die nicht extrahirten Holzarten gleiche Werthe liefern. Es lässt sich daher annehmen, dass die in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Bestandtheile des Holzes wie Vanillin, Coniferin, Coniferylalkohol etc. bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure kein Methyl abspalten und nur die unter dem Namen »Lignin« zusammengefassten Bestandtheile des Holzes an der Methylzahl betheiligt sind. Vorläufig hat die Bestimmung der Methylzahl der Holzarten einen nur relativen Werth, da man den entsprechenden Werth des reinen Lignins nicht kennt und man deshalb den Ligningehalt nicht direct erfährt. Wenn dagegen durch mehrfache Versuche für die einzelnen Holzarten die »Methylzahl« festgestellt ist, so wird deren Bestimmung zur Charakterisirung und Werthmessung der Hölzer gute Dienste leisten.

Die Verfasser wenden auch für die Holzarten das von Benedikt und Grüssner modificirte Zeisel'sche Verfahren an; nur ist es nothwendig, die Kühltemperatur auf 80—90° zu halten, da neben Methyljodid auch geringe Mengen höherer Alkyljodide übergehen. Auch ist es vortheilhaft, die Versuche mit getrockneten Hölzern vorzunehmen. Dass in der That der grösste Theil der übergehenden Jodide Methyljodid ist, haben die Verfasser nachgewiesen.

Schulze*) hat den Ligningehalt verschiedener vegetabilischer Producte aus dem Gewichtsverlust berechnet, den dieselben bei der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erleiden. Nach Schulze ist der Ligningehalt des Eichenholzes 54,1%, dessen Methylzahl würde von Benedikt und Bamberger zu 28,6 gefunden, demnach wurde die Methylzahl des reinen Lignins 52,9 sein. Die Verfasser haben nun unter Zugrundelegung dieser Zahl den Ligningehalt verschiedener Hölzer aus den gefundenen Methylzahlen berechnet und die erhaltenen Werthe mit den von Schulze gefundenen verglichen. Hierbei zeigte sich eine gewisse Uebereinstimmung, so dass die oben geäusserte Vermuthung über die Brauchbarkeit der Methode auch hierdurch eine Bestätigung findet.

Die Verfasser heben hervor, dass sich durch die Bestimmung der Methylzahl der Kohlen Anhaltspunkte für den Grad der vorgeschrittenen Carbonisirung gewinnen lassen. So hat zum Beispiel ein Lignit von Wolfsberg (No. 52 der unten folgenden Tabelle) eine gleiche Methylzahl

*) Chem. Centralbl. 1857, S. 321.

wie Holz, 24,4, Braunkohle aus Grünlass ergab nur 2,7, dagegen lieferte Steinkohle kein Methyljodid.

E. Meissl glaubt, dass die Methoxylbestimmung sich auch bei der Untersuchung der Rohfaser in Futtermitteln wird verwerthen lassen.

Die Verfasser haben eine grosse Anzahl von Holzarten und anderen vegetabilischen Producten auf ihre »Methylzahl« untersucht. Die Tabelle Seite 639 und 640 enthält die gefundenen Resultate. Aus derselben lässt sich entnehmen, dass reine Cellulose, reine Baumwolle, sowie Filtrirpapier kein Methyl abspalten.

Dieselbe Holzgattung liefert fast gleiche Methylzahlen. Das Holz aus der Nähe der Stammesachse ist reicher an Lignin als die jüngeren Jahresringe (vergl. No. 19 und 20), der Ast meist reicher als der Stamm (No. 13 und 14).

Eine specielle Anwendung findet in Verbindung mit der mikroskopischen Untersuchung die Bestimmung der Methylzahl namentlich auch zur Untersuchung der Papiersorten auf ihren Gehalt an Holzschliff. Die Verfasser haben in einer besonderen Abhandlung*) über diesen Gegenstand gezeigt, dass die zur Fabrikation gewöhnlich benutzten Holzarten fast gleiche Methylzahlen haben. So fanden sie

	Methylzahl
für Fichte	22,6
« Rothföhre	22,5
« Tanne	24,5
« Aspe	22,6

Da bei den von ihnen untersuchten Papieren gewöhnlich Fichte oder Aspe zur Darstellung des Holzschliffes verwandt wurde, so legten sie bei der Berechnung des Holzschliffgehaltes die Methylzahl 22,6 zu Grunde. Finden andere Hölzer, die durch mikroskopische Prüfung erkannt werden können, Verwendung, so muss natürlich deren Methylzahl genommen werden.

Die mitgetheilten Untersuchungen verschiedener Papiersorten, deren Holzschliffgehalt zwischen 10 und 70 % schwankte, zeigen eine für derartige Bestimmungen durchaus befriedigende Uebereinstimmung zwischen dem gefundenen und in der That vorhandenen Holzschliff.

Die Bestimmung wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

*) Chemiker-Zeitung 15, 221.

No.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				lufttrocken	bei 100° getrocknet
1	Ahorn, Stamm	<i>Acer pseudoplatanus</i> L.	10,38	27,5	30,6
2	Ahorn, Stamm, extrahirt .	„ „ „	—	—	30,5
3	Ahorn, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	6,78	28,5	30,6
4	Akazie, Holzschliff vom Ast	<i>Robinia pseudoacacia</i> L.	9,73	21,4	23,7
5	Akazie, Holzschliff vom Ast, extrahirt	„ „ „	7,99	22,6	24,5
6	Birke, Stamm, dreijährig .	<i>Betula alba</i> L.	16,04	21,6	25,7
7	Birnbäum, Stamm . . .	<i>Pyrus communis</i> L.	10,18	28,8	32,1
8	Eiche, Stamm	<i>Quercus pedunculata</i> Ehrh.	10,02	25,8	28,6
9	Eiche, Stamm	„ „ „	8,49	24,1	26,3
10	Erle, Stamm	<i>Alnus glutinosa</i> Gärt.	9,08	26,3	28,9
11	Esche, Stamm	<i>Fraxinus excelsior</i> L.	8,56	24,8	27,1
12	Esche, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	10,06	24,2	26,9
13	Esche, Holzschliff vom Stamm, extrahirt . . .	„ „ „	10,36	23,9	26,6
14	Esche, Holzschliff vom Ast	„ „ „	10,32	27,1	30,2
15	Esche, Holzschliff vom Ast, extrahirt	„ „ „	7,29	27,0	29,1
16	Fichte, Stamm	<i>Abies excelsa</i> D. C.	7,72	19,9	21,5
17	Fichte, Stamm	„ „ „	10,34	20,2	22,5
18	Fichte, Stamm	„ „ „	9,72	21,6	23,9
19	Fichte,*) aus dem Centrum des Stammes	„ „ „	12,06	22,7	25,9
20	Fichte,*) aus den jüngsten Jahresringen	„ „ „	10,49	20,8	23,2
21	Fichte, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	11,04	21,0	23,6
22	Föhre, Holzschliff vom Stamm	<i>Pinus sylvestris</i> L.	9,62	20,4	22,5
23	Kiefer, Stamm	<i>Pinus Laricio</i> Poir.	10,08	18,6	20,5
24	Kiefer, Stamm	„ „ „	8,65	19,4	21,2
25	Kirschbaum, Stamm . .	<i>Prunus avium</i> L.	9,28	21,6	23,8
26	Lärche, Stamm	<i>Larix europaea</i> D. C.	11,21	17,7	19,9

*) Siebzugjährig.

No.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				Lufttrocken	bei 100° getrocknet
27	Lärche, Stamm	<i>Larix europaea</i> D. C.	9,31	24,3	26,8
28	Linde, Stamm	<i>Tilia parvifolia</i> Ehrh.	7,50	23,7	25,6
29	Mahagoni, Stamm . . .	<i>Swietenia Mahagony</i> L.	9,46	24,1	26,6
30	Nussbaum, Stamm . . .	<i>Juglans regia</i> L.	9,32	20,6	22,7
31	Nussbaum, Holzschliff vom Stamm	" " "	6,70	25,1	26,9
32	Pappel, Holzschliff vom Stamm	<i>Populus alba</i> L.	6,73	24,2	25,9
33	Rothbuche, Stamm . .	<i>Fagus sylvatica</i> L.	9,82	27,3	30,2
34	Rothbuche, Stamm . .	" " "	7,40	24,3	26,2
35	Rothbuche, Holzschliff vom Stamm	" " "	9,65	24,4	27,0
36	Rüster, Stamm	<i>Ulmus campestris</i> L.	10,29	26,2	29,2
37	Rüster, Holzschliff vom Ast, extrahirt	" " "	8,42	25,2	27,5
38	Tanne, Stamm	<i>Abies pectinata</i> D. C.	8,40	22,5	24,5
39	Weide, Stamm	<i>Salix alba</i> L.	7,67	21,4	23,1
40	Weissbuche, Stamm . .	<i>Carpinus Betulus</i> L.	8,87	24,3	26,6
41	Schwedisches Filtrirpapier	—	—	0,0	0,0
42	Baumwolle (Brunns'sche)	—	—	0,0	0,0
43	Sulfitcellulose	—	8,01	3,2	3,4
44	Flachs, ungebleicht . .	<i>Linum usitatissimum</i> L.	—	0,0	0,0
45	Hanf, ungebleicht . . .	<i>Cannabis sativa</i> L.	8,99	2,7	2,9
46	Chinagras, ungebleicht .	<i>Böhmia nivea</i> Gaud.	8,55	0,6	0,7
47	Jute, ungebleicht . . .	<i>Corchorus capsularis</i>	10,06	16,8	18,7
48	Kork	<i>Quercus suber</i> L.	4,47	23,0	24,0
49	Kork	" " "	4,50	23,6	24,7
50	Nusschalen	<i>Juglans regia</i> L.	9,34	33,9	37,4
51	Holzgummi nach Wheeler und Tollens	—	—	—	13,2
52	Lignit, Wolfsberg . . .	—	9,71	22,1	24,4
53	Braunkohle, Grünlass bei Elbogen	—	2,97	2,6	2,7
54	Steinkohle, England . .	—	0	0,0	0,0

Zur Erlangung grösserer Genauigkeit wurden 1,5—2 g Substanz verwandt und mit 30 cc Jodwasserstoffsäure von 1,70 spezifischem Gewicht behandelt. Um das Angegriffenwerden der Korke zu verhindern, wurde etwas rother Phosphor in den Entwicklungskolben gebracht. *) Der geringe Schwefelgehalt der Papiere, welcher von der Leimung herrühren kann, übt keinen Einfluss auf die Resultate aus; dagegen bewirkt die Anwesenheit von grösseren Mengen schwefelhaltiger Substanz, dass die Resultate zu niedrig werden. Es lassen sich deshalb Papiere, die Gyps oder Schwerspath enthalten, nicht nach dieser Methode auf Holzschliff untersuchen.

Die erhaltenen Resultate stimmten relativ gut mit den Fabriksangaben überein.

IV. Spezielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirtschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Zur Untersuchung des chinesischen Thees hat P. Dvorkovitch**) Methoden ausgearbeitet. Behufs Bestimmung des Theins werden 10 g Thee sorgfältig gemahlen und mit 200 cc siedenden Wassers übergossen. 5 Minuten darauf wird die Flüssigkeit decantirt. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Dann wird der Thee zweimal mit 200 cc Wasser gekocht, so dass sich das Wasser schliesslich nicht oder nur schwach färbt. Der so erhaltene wässrige Auszug wird auf 1 l gebracht. Ein Theil dieses Auszuges wird dreimal mit Petroläther gewaschen, um die im Thee enthaltene braune Substanz zu entfernen. Von der mit Petroläther gewaschenen Lösung werden 600 g, entsprechend 6 g Thee, mit 100 cc einer Lösung von 4 g Baryt gemischt und sofort von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Vom Filtrat werden 583 g, entsprechend 5 g Thee, mit 100 g einer Kochsalzlösung (20 g Kochsalz

*) Vergl. dieses Referat oben S. 636.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24, 1945.