

100 *ccm* Milch werden, am besten in zwei Platinschalen, unter Glastrichtern auf dem Wasserbade eingetrocknet, im Lufttrockenschrank allmählich auf 150—180° erhitzt und dann möglichst in einer Quarzmuffel verascht. Die gänzlich weiss gebrannte Asche wird zweimal mit eisenfreier Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, mit etwa 40 *ccm* $\frac{1}{2}$ -normal-Salzsäure aufgenommen, in einen Erlenmeyerkolben übergeführt und, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, oxydiert. Nach völligem Erkalten spült man die Aschenlösung in einen Scheidetrichter, versetzt mit 2 *ccm* 5-prozentiger Cupferronlösung, mischt gut durch und lässt eine Viertelstunde stehen. Dann schüttelt man die Lösung zweimal mit etwa 25 *ccm* Chloroform aus, lässt die gelb bis grünlich gefärbte Chloroformschicht in einen 100 *ccm* fassenden, weithalsigen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas fließen und destilliert das Chloroform auf dem Wasserbade bis auf die letzten Spuren ab, was durch Neigen des Kölbchens leicht zu erreichen ist. Der Rückstand wird durch vorsichtiges Erhitzen des Kölbchens über freier Flamme völlig verascht. Das nun deutlich wahrnehmbare Ferrioxyd bringt man durch Erwärmen mit Salzsäure und etwas Salpetersäure in Lösung, raucht noch zweimal mit Salzsäure ab und bestimmt in der so erhaltenen Lösung das Ferriion direkt kolorimetrisch mittels Kaliumrhodanids.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Kalium schlagen E. A. Mischerlich, K. Celichowski und E. A. Fischer¹⁾ ein Verfahren vor, welches auf die auch von Adie und Wood²⁾, sowie von Drushel²⁾ benutzten Reaktionen zurückgreift, durch Anbringung einiger Modifikationen jedoch die Erzielung erheblich grösserer Genauigkeit gestattet. Die Verfasser haben ihr Verfahren im wesentlichen für die Untersuchung von sehr verdünnten Lösungen bestimmt, wie sie bei der Extraktion des Bodens mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser erhalten werden; doch lässt es sich naturgemäss auch für die Analyse irgend welcher anderen kaliumhaltigen Lösungen benutzen.

250 *ccm* der Bodenlösung werden in einem Becherglase nach Zusatz von ungefähr 5 *ccm* konzentrierter Salpetersäure und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) bis auf etwa 20 *ccm* eingeeengt, quantitativ in eine Platin- oder Quarzglasschale übergeführt und hier

1) Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen 76, 189.

2) Vergl. diese Zeitschrift 48, 53.

zur Trockne eingedampft. Dann wird, zur Zerstörung der organischen Stoffe, ganz kurz geglüht. Der Glührückstand wird mit einem Tropfen einer konzentrierten (kaliumfreien) Natriumkarbonatlösung und mit einigen Kubikzentimetern warmem Wasser aufgenommen und unter Umschwenken der Schale wieder zur Trockne gebracht. Sodann wird bis zum Schmelzen des Natriumkarbonates geglüht und, nach dem Erkalten, der Glührückstand mit verdünnter Salpetersäure annähernd neutralisiert. Ein Überschuss der Säure wird durch Abdampfen zur Trockne beseitigt. Der Rückstand, der freie Mineralsäure nicht mehr enthalten darf, wird mit 5 *ccm* heissem Wasser aufgenommen und mit 3 *ccm* einer 10-prozentigen Kobaltochlorid- und 5 *ccm* einer 10-prozentigen Natriumnitritlösung versetzt¹⁾. Diese Reaktionsmischung bringt man unter sehr häufigem Umschwenken (behufs Vermeiden von Krustenbildung) bei 80—90° langsam (in 2 bis 3 Stunden) zur völligen Trockne.

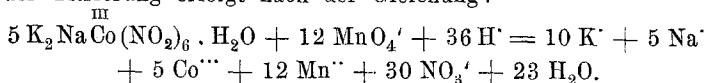
Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 3 *ccm* 10-prozentiger Essigsäure versetzt und das überschüssige Natriumkobaltnitrit unter Zerreiben mit einem Glaspistill in kurzer Zeit gelöst. Nach völliger Lösung der Krusten wird mit etwa 10 *ccm* Wasser verdünnt, und der ungelöste kristallinische Rückstand wird durch einen Porzellan-Gooch-tiegel, dessen Boden mit einem gehärteten Papierfilter²⁾ von 20 *mm* Durchmesser bedeckt ist, unter ständigem Saugen mit der Wasserluftpumpe abfiltriert. Schale und Tiegel werden dann sechsmal mit je etwa 3 *ccm* einer 2,5-prozentigen Natriumsulfatlösung ausgewaschen. Nunmehr werden die dem Niederschlage ungefähr entsprechenden Mengen $\frac{1}{50}$ -normal Kaliumpermanganatlösung (also für je 1 *mg* Kaliumion etwa 10 *ccm*) mit 100 *ccm* Wasser in einem Becherglase bis fast zum Sieden im Wasserbade erhitzt. In diese Flüssigkeit wird der Gooch-tiegel hineingelegt und sein Inhalt unter häufigem Umschwenken oxydiert. Sobald sich Braunstein abscheidet, gibt man tropfenweise etwa 2,5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzu. Ist der Niederschlag vollkommen gelöst, so nimmt man das Becherglas aus dem Wasserbade,

¹⁾ Wenn es sich um die Bestimmung etwas grösserer Kaliummengen handelt, werden diese Zusätze entsprechend vergrössert. Bei etwa 10 *mg* Kaliumion in der zu analysierenden Lösung benutzten die Verfasser zum Beispiel schon das fünffache der oben angegebenen Mengen.

²⁾ Diese Papierfilter erweisen sich bei der später folgenden Titrierung von geringerem Einfluss auf den Permanganatverbrauch als Asbest.

gibt einen Überschuss von $\frac{1}{50}$ -normal Oxalsäurelösung hinzu und titriert mittels $\frac{1}{50}$ -normal Kaliumpermanganatlösung zurück.

Der bei dem Verfahren entstehende gelbe Niederschlag ist Kaliumnatriumkobaltinitrit $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$, und der chemische Vorgang bei der Titrierung erfolgt nach der Gleichung:



Ein Kubikzentimeter $\frac{1}{50}$ -normal Kaliumpermanganatlösung entspricht demnach $\frac{1}{300}$ Millimol Kaliumion. Mit diesem theoretischen Wert sind die Analysenergebnisse auch zu berechnen; die dem entgegenstehenden Angaben von Drushel¹⁾ konnten nicht bestätigt werden. Die Methode ist von gleicher Genauigkeit wie das Platinchloridverfahren.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Arzneimitteln. Über die Prüfung von *Saccharum Lactis* berichtet O. Anselmino²⁾. Bei der Prüfung von Milchzucker hat man Rücksicht zu nehmen auf organische Verunreinigungen, auf Dextrin und andere Zuckerarten, namentlich Rohrzucker und auch Traubenzucker. Das D. A. B. V. setzt den Aschengehalt des Milchzuckers auf höchstens 0,25 % fest; auf Dextrin prüft man in der Weise, dass man den Milchzucker in dem gleichen Teile Wasser löst; diese Lösung muss klar und darf höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Zur Prüfung auf Rohrzucker mischt man, nach dem genannten Gesetzbuche, 0,5 g fein zerriebenen Milchzucker mit 10 ccm Schwefelsäure in einem mit Schwefelsäure gespülten Probierrohre; das Gemisch darf sich innerhalb einer Stunde höchstens gelblich aber nicht braun färben. Als sicherstes Mittel zum Nachweise von Rohrzucker (und Traubenzucker) im Milchzucker empfiehlt Anselmino die Vergärungsfähigkeit des Rohrzuckers mittels Bierhefe. In verschiedenen Lehr- und Handbüchern finden sich über die Vergärbarkeit von Milchzucker- und Rohrzuckerlösungen durch Hefe vielfach abweichende Angaben. Stone und Tollens³⁾ haben

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **48**, 54.

²⁾ Pharm. Zentralhalle **49**, 99.

³⁾ Annalen d. Chemie **294** 259 (1888).