

Während die Zahlen von Spaeth, Beythien, Juckenack und Paster-nack, sowie Lührig mit den unserigen im großen und ganzen gut übereinstimmen, zeigen die von Evers analysierten Säfte, welche zum Teil selbst hergestellt, zum Teil aus Fruchtpressereien geliefert sind, ganz erhebliche Abweichungen. Der Gehalt an Extrakt und Mineralstoffen nähert sich sehr den Produkten, welche man durch Ausziehen von Himbeerpreßrückständen erhält. Die Evers'sche Alkalität liegt bei Muttersäften sogar niedriger als bei den mitgeteilten Nachpressen. Die Alkalitätszahl — bei Säften, Syrupen und Nachpressen eine relativ konstante Größe —, auf deren Bedeutung ich bereits zuvor hingewiesen habe, beträgt sogar nur die Hälfte des normalen Wertes. Auf eine weitere Kritik der Evers'schen Arbeit einzugehen, kann ich mir versagen, da der Wert jener Analysen bald nach der Veröffentlichung von anderen Seiten genügend besprochen ist.

Während unsere Himbeersäfte und -syrupe der Herkunft No. 2—5 durchweg einen höheren Gehalt an Mineralstoffen zeigen, als in der Tabelle III als Durchschnitt ermittelt ist, fällt bei den Produkten unter No. 1 (große saftreiche Gartenbeeren von schwerem Zuckerrübenboden) der Aschengehalt mit der von Juckenack aufgestellten Grenzzahl (0,5 g in 100 g Succus) zum Teil zusammen. Die letzterem Werte entsprechende Alkalität (5,0) wird jedoch von unseren aschenarmen Säften und Syrupen überschritten.

Vor Abschluß dieser Mitteilung gelang es uns, reine Himbeersyrupe vom Jahrgang 1902 und 1904 zu erhalten, die aus Gartenfrüchten derselben Herkunft No. 1 am Ort der Produktion gekocht worden sind. Die darin von uns ermittelten Werte sind der Tabelle I beigefügt. Im Gegensatz zu allen anderen Proben gaben die aschenarmen Säfte und Syrupe der Herkunft No. 1 im Glührückstande und beim Auflösen desselben in salzsäurehaltigem Wasser nicht die durch einen Gehalt an Mangan hervorgerufene grüne bzw. rote Färbung. Wir werden uns im nächsten Sommer bemühen, durch erneute Probeentnahme in der betr. Gegend festzustellen, inwieweit klimatische Verhältnisse, Standort, Spielart, Düngung u. dergl. eine Wirkung auf die Mineralbestandteile der Himbeersäfte auszuüben vermögen. Da die Dürre im letzten Sommer sich fast auf ganz Deutschland erstreckt hat, so hätte sich dieser Faktor auch bei den Früchten aus anderen Gegenden bemerkbar machen müssen.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

F. W. Morse: Über Stickstoff-Bestimmung. (Proceedings of the 20. Annual Convention of the Official Agricultural Chemists. 1903. Herausgegeben von H. W. Wiley, Washington, Gouvernementsbuchhandlung 1904, 83—87.) — Die Bestimmung des ausnutzbaren organischen Stickstoffs kann mit Permanganatlösung in neutraler oder alkalischer Lösung ausgeführt werden. Die erstere Methode beruht darauf, daß die ungefähr 0,075 g Stickstoff enthaltende Substanz mit 125 ccm einer Permanganatlösung, welche 16 g Kaliumpermanganat im Liter enthält, 30 Minuten auf kochendem Wasserbade im bedeckten Becherglase erwärmt, dann mit 100 ccm kaltem Wasser versetzt und filtriert wird, sodaß das Filtrat etwa 400 ccm beträgt. Der

Stickstoff wird im Rückstand nach Kjeldahl verbrannt. Bei der zweiten Methode wird die Substanz im Kjeldahl-Kolben mit 100 ccm einer alkalischen Permanganatlösung, welche im Liter 16 g Übermangansaures Kali und 150 ccm Natriumhydroxyd enthält, 30 Minuten im Wasserbade unterhalb des Siedepunkts erhitzt und dann das Ammoniak in eine Vorlage überdestilliert. Verf. gibt nun an, daß die nach der alkalischen Permanganatmethode erhaltenen Werte verschieden sind, was zur Hauptsache auf die ungleichmäßige Temperatur des Wasserbades, auf die zur Destillation verwandte Zeit und auf die verschiedenen Mengen der abdestillierten Flüssigkeit zurückzuführen ist. Letzterer Fehler kann dadurch vermieden werden, daß man durch einen mit Hahn versehenen Trichter das abdestillierte Wasser ersetzt. Man kann auch mit 150 ccm der alkalischen Permanganatlösung 30 Minuten erhitzen und dann 100 ccm abdestillieren. Auf Grund zahlreicher Analysen, bei denen getrocknetes Blut und Baumwollsaatmehl das Ausgangsmaterial bildeten, kommt Verf. zu dem Schluß, daß nur die erstere Methode, bei welcher der ausnutzbare organische Stickstoff aus der Differenz von Gesamtstickstoff und des durch Permanganatlösung nicht gelösten Stickstoffs bestimmt wird, gute Werte liefert, während die durch direkte Destillation in alkalischer Lösung erhaltenen Bestimmungen bedeutend niedriger ausfallen. So wurde nach der ersten Methode im Blut 86,5%, im Baumwollsaatmehl 91,6%, nach der letzteren nur 63,4% bzw. 46,1% des Gesamtstickstoffs erhalten. *A. Behre.*

S. H. Sheib: Die elektrolytische Reduktion des Stickstoffs in Nitraten. (Proceedings of the 20. Annual Convention of the Official Agricultural Chemists. 1903. Herausgegeben von H. W. Wiley, Washington, Gouvernementsbuchhandlung 1904, 87—88.) — Verf. berichtet über eine Methode von Easton (Journ. Americ. Chem. Soc. 1903, 25, 1042) zur elektrolytischen Reduktion von Nitraten. Auf Grund verschiedener eigener Versuche ist er zu dem Resultat gekommen, daß diese Methode in ihrer ersten Form den Anforderungen nicht entspricht, die man an die Genauigkeit einer Methode stellen muß. Er ist den Ursachen nachgegangen und hat dabei gefunden, daß, wenn man den Säuregehalt und die Stromstärke vermindert, die Resultate besser werden. Die Methode erhält demnach folgendes Aussehen: 0,35—0,5 g Natriumnitrat und 1—2 g Kupfersulfat werden in Wasser gelöst, 20 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,062 hinzugefügt und auf 200—250 ccm verdünnt. Die Elektroden bestehen aus Platincylindeinern von 100 qcm Fläche, durch welche ein Strom von 0,15—0,3 Ampère Stärke mit einer Spannung von 2—3 Volt geleitet wird. Die Reduktion ist bei Zimmertemperatur über Nacht beendet. *A. Behre.*

F. von Konek und A. Zöhls: Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd. (Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 1093—1095.) — Nachdem es gelungen war, den Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und die Halogene organischer Körper mit Natriumperoxyd zu bestimmen, haben die Verff. versucht, auch deren Stickstoffgehalt mit diesem Reagens zu ermitteln. Versuche ergaben, daß der organisch gebundene Stickstoff bei der Verbrennung in Salzsäure übergeht, es gelang aber nicht bei allen organischen Substanzen (z. B. nicht beim Pyridin), den in ihnen enthaltenen Stickstoff vollständig zu Salpetersäure zu oxydieren. Dagegen gab die Verbrennung solcher Stoffe, welche weniger und aliphatisch gebundenen Stickstoff enthalten, richtige Zahlen. Besonders zur Stickstoffbestimmung in Mehlen erscheint das Verfahren nach der Ansicht der Verff. geeignet. Zur Ausführung der Bestimmung werden zweimal je 0,5 g Mehl getrocknet und in einem gut vernickelten Stahlcylinder mit etwa 18 g Natriumperoxyd und 1 g eines Gemisches aus Kaliumpersulfat und Weinsäure gemischt. Darauf wird der Cylinder wasserdicht verschraubt, in kaltes Wasser bis zur Zündröhre eingetaucht und das Gemisch mit Hilfe eines Stückchens rotglühenden Eisendrahtes zur Explosion gebracht. Hierbei

entweicht eine Staubwolke dem Zündrohre. Der in Wasser gelöste Inhalt beider Cylinder wird dann nach dem Verfahren von Devarda (Reduktion des Salpeters mit Aluminium-Kupfer-Legierung) weiter behandelt und das gebildete Ammoniak abdestilliert. Die erhaltenen Zahlen stimmten bei 6 Kontrollanalysen mit den nach dem Verfahren von Kjeldahl ermittelten überein. Die Verff. empfehlen ihr Verfahren bei der Mehlanalyse und behaupten, es sei schneller und billiger als das Kjeldahl'sche.

A. Hebebrand.

Geo W. Rolfe und **Chas. Field**: Einige Bemerkungen zu den Ablesungen am Laurent'schen Polarimeter. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, **26**, 986—990.) — Laurent verwendet bei seinem Polarimeter Chlornatriumlicht, welches durch einen Ausschnitt eines Kaliumdichromatkrystalles filtriert wird. Im Jahre 1890 behauptete Lippich (Zur Theorie der Halbschattenpolarimeter, Wiener Sitzber. **99**, 695), daß den Laurent'schen Messungen Fehler von 0,2% und mehr notwendig theoretisch anhafteten. Lippich benutzt zu seinen Messungen als Strahlenfilter des angewandten Natronlichtes Lösungen von Kaliumdichromat und Kupferchlorid. Verff. haben nun mit 2 Normal-Quarzplatten an einem Laurent'schen Polarimeter 2 Reihen von Rotationsmessungen ausgeführt, die eine mit dem Laurent'schen, die andere mit dem Lippich'schen Lichtfilter. Sie fanden hierbei, daß die von letzterem Autor festgestellten Differenzen nicht in Unvollkommenheiten des Laurent'schen Instrumentes ihre Ursache haben, sondern in der Art des angewandten Lichtes, wenigstens soweit die Differenzen mehr als 0,1% betragen. Die bequemere Handhabung des Laurent'schen Polarimeters, wie der Vorzug, den der Dichromatkrystallausschnitt gegenüber den leicht veränderlichen und viel Licht absorbierenden Lösungen des Lippich'schen Strahlenfilters bietet, macht den ersteren für allgemeine Laboratoriumszwecke geeigneter. Die von den Verff. erhaltenen Werte zeigen, daß die Ablesungen am Laurent'schen Apparat durch Erhöhung um 0,2% auf die normalen Werte für spektroskopisch reines Licht gebracht werden können. Rimbach, Landolt und andere haben nachgewiesen, daß der Lichtfaktor eines Quarzkeil-Saccharimeters mit der Art der polarisierten Substanz wechselt. Verff. heben deshalb noch besonders hervor, daß der Lichtfaktor eines Saccharimeters ein bestimmter Wert ist, und daß es wichtig ist, bei der Angabe von Rotationszahlen anzuführen 1. die Art des zur Ablesung benutzten Lichtes, 2. die Saccharimetrynormale der Skala des Quarzkeil-Instrumentes, 3. die Art der polarisierten Substanz und 4. die Temperatur, bei welcher die Vergleiche angestellt wurden.

C. A. Neufeld.

Harris E. Sawyer: Verschiedenheiten in der Einstellung von Ventzke-Saccharimetern. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, **26**, 990—995.) — Es scheint allgemein angenommen zu werden, daß die Ventzke'schen Saccharimeter immer so eingestellt sind, daß der mit 100^o bezeichnete Punkt der Skala die Drehung einer 200 mm langen Säule einer bei 17,5^o C hergestellten und polarisierten Lösung von 26,048 g Rohrzucker (Luftgewicht) in 100 Mohr'schen cem angibt. Rolfe (Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, **25**, 1007) hat indessen darauf hingewiesen, daß manche neueren Saccharimeter auf die etwas stärkere Zuckerlösung eingestellt sind, welche durch Auflösung des alten Normalgewichtes in 100 cem erhalten wird. Vergleiche des Verf.s, angestellt mit einer Anzahl von Saccharimetern von Schmidt und Haensch, lassen tatsächlich auf eine verschiedene Einstellung dieser Instrumente schließen. Die früheren Apparate scheinen auf wirkliche Kubikzentimeter eingestellt zu sein, diese Einstellung wurde dann zugunsten der gebräuchlicheren Mohr'schen Kubikzentimeter verlassen, um schließlich wieder derjenigen auf wirkliche Kubikzentimeter zu weichen. Da so unter Umständen eine Differenz von 0,23% verursacht wird, die bei saccharimetrischen Bestimmungen sehr ins Gewicht fallen kann, so ist dieser Tatsache bei Untersuchungen Aufmerksamkeit zu schenken.

C. A. Neufeld.

F. D. Fuller: Über Futter- und Nahrungsmittel-Analyse. (Proceedings of the 20. Annual Convention of the Official Agricultural Chemists. 1903. Herausgegeben von H. W. Wiley, Washington, Gouvernementsbuchhandlung, 1904, 35—43.) — Verf. berichtet über neue Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der Nahrungsmittel bzw. Abänderung älterer Methoden und deren Ergebnisse. Es handelt sich insbesondere um die Bestimmung des Ätherextraktes und der Rohfaser und zwar wurden zu den Versuchen Brennereitreber und Weizenkleie verwandt. Nach einem neueren Verfahren von Dormeyer wird die zu extrahierende Substanz mit einer Pepsinlösung 24 Stunden hindurch digeriert, der Rückstand abgesaugt und wie gewöhnlich im Soxhlet-Apparat vom Fett befreit, während das Filtrat ebenfalls mit Äther geschüttelt und der Rückstand vom Äther mit dem übrigen vereinigt wird. Diese Behandlung mit Pepsin soll deswegen nötig sein, weil ein Teil des Fettes an Protein gebunden ist und erst nach der Einwirkung des Fermentes frei wird. Diese bedeutend umständlichere Methode, die etwas höhere Werte gibt als die von Soxhlet, ist von verschiedenen Analytikern nachgeprüft worden und alle verwerfen dieselbe als zu umständlich. Mit Recht macht Verf. darauf aufmerksam, daß der nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnene Ätherextrakt bereits viel zu hoch ist, da er viele Nichtfettsubstanzen enthält und daß eigentlich nur der Auszug mit Petroläther fast reines Fett liefert. Nach dem Verf. liegt daher keine Veranlassung zur Abänderung des allgemein anerkannten Soxhlet'schen Verfahrens vor, jedenfalls aber nicht, bevor der nach Dormeyer gewonnene Ätherextrakt auf seine Bestandteile untersucht ist. — Zur Bestimmung der Rohfaser ist die alte Methode durch das neue König'sche Verfahren mit Glycerin-Schwefelsäure verdrängt worden. Letzteres hat allerdings den Vorteil, daß es die Pentosane zerstört, doch gibt es nach dem Verf. immer noch einen zu hohen Stickstoffgehalt in der Rohfaser. Es wird daher eine Abänderung dieses Verfahrens vorgeschlagen, und zwar so, daß man den Rückstand in einen Erlenmeyer-Kolben gibt und mit 200 ccm 1,25 % iger Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch am Rückflußkühler gelinde kocht. Der Rückstand wird durch einen Gooch-Tiegel oder durch einen Trichter mit Asbest filtriert, nachher getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Daß bei der Methode von König geringere Werte gefunden werden, ist nach Meinung des Verf. nicht allein darauf zurückzuführen, daß die Pentosane zerstört werden, sondern zu einem großen Teil auch auf die hydrolytische Wirkung der Schwefelsäure bei Anwesenheit von Glycerin und bei einer Temperatur von 131—133°. Zum Beleg seiner Behauptungen gibt Verf. zahlreiches Analysenmaterial an.

A. Behre.

H. D. Gibbs: Über die Verwendung von Bunsen-Brennern und Verbrennungsöfen ohne Leitungsgas. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 26, 760—764.) — Bei dem Mangel einer Gasleitung war Verf. genötigt, Gas für Bunsen-Brenner und Verbrennungsöfen in größerer Menge und unter genügendem Druck zu erzeugen. Er versuchte hierzu Gasolin, Ligroin, Kerosin, Methyl- und Äthylalkohol und Lösungsmittelrückstände in verschiedenen Apparaten mit wechselndem Erfolge. Von letzteren bewährte sich am besten ein Kupferkessel von etwa 4 l Inhalt als Siedegeß, von welchem die Dämpfe direkt in die Brenner hineingeleitet wurden. Gasolin mit dem Siedepunkt über 60°, Benzin über 80°, Ligroin über 100° und Kerosin über 140° brannten stets mit rußender Flamme, während die Anwendung niedriger siedender Petroleumanteile für den vorliegenden Zweck zu gefährlich erscheint. Am besten geeignet erwiesen sich der Methyl- und Äthylalkohol des Handels (95 % ig). Zu deren Vergasung ist sehr wenig Hitze nötig, es genügt bei dem erwähnten kupfernen Siedegeß eine gewöhnliche Spirituslampe. Ersteres wird mit einem Manometer verbunden. Die Flammengröße kann bei dem so erzeugten Gase leicht reguliert und durch den Grad des Siedens im Siedegeß konstant erhalten werden. Die nähere Anordnung des Apparats ergibt sich aus den beigefügten Abbildungen.

C. A. Newfeld.

Leslie Howard Ingham: Die elektrolytische Bestimmung von Salpetersäure mit einer rotierenden Anode. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1904 **26**, 1251—1255.)

A. C. Knyt: Verbessertes Geißler'scher Kohlensäurebestimmungsapparat zum Gebrauche in den Tropen. (Chem.-Ztg. 1903, **27**, 1086.)

A. Hesse: Neue Laboratoriumsapparate. (Titriergefäße mit weißem Boden, Extraktionsröhren.) (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 18.)

A. Kleine: Neue Laboratoriumsapparate. (Destillationskolben zur Arsenbestimmung, Lösungskolben zur Schwefelbestimmung.) (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 62.)

W. Bertram: Kochkolben mit kurzem, weitem, konischem Hals und aufgeschliffenem Kühlrohr. (Chem.-Ztg. 1904, **28**, 62.)

Ferd. Kryz: Neue Stative und Gestelle für chemische Zwecke. (Österr. Chem.-Ztg. 1903, **6**, 74—75.)

Forense Chemie.

R. C. Cowley und J. P. Catford: Die Bestimmung von Arsen. (Pharm. Journ. 1904, **73**, 897.) — Ein einige Zoll langes Stück feinen Kupferdrahtes, das durch Aufwickeln um eine Glasröhre spiralförmig gewunden ist, wird in 10 ccm der zu prüfenden, mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens Salzsäure versetzten Flüssigkeit in ein Reagensglas gebracht, das mit Hilfe einer Drahtschlinge aufrecht in einem Salzwasserbad steht. Die Kupferdrahtspirale soll vom Boden des Reagensglases bis über die Oberfläche der Flüssigkeit hinausreichen; das Reagensrohr muß so tief in das Salzwasserbad eintauchen, daß sein Inhalt tiefer liegt, als die Oberfläche des Bades. Letzteres wird etwa eine Stunde bis zu seinem Siedepunkt erhitzt, ohne es indessen aufwallen zu lassen und das vorstehende Ende des Kupferdrahtes dann in die Flüssigkeit gedrückt. Wenn es nach weiterem 15 Minuten langem Erhitzen blank bleibt, so ist alles Arsen aus der Flüssigkeit niedergeschlagen; der Draht wird dann in einer Schale, ohne ihn mit den Fingern zu berühren, abgewaschen und der darauf befindliche Niederschlag in 1 ccm bromwasserstoffhaltigem Bromwasser gelöst. Der blanke Draht wird herausgenommen und nötigenfalls nochmals in die Prüfungsflüssigkeit zurückgebracht, um sich zu überzeugen, daß alles Arsen daraus entfernt ist. Die Bromlösung, die das Arsen als Trioxyd enthält, wird mit 1 ccm Kalilauge gekocht, bis die hellgrünen Kupferverbindungen zersetzt sind. Hierbei oxydiert das intermediär entstehende Kupferoxyd das Arsentrioxyd und man erhält eine Kaliumarsenatlösung, die vom Kupferoxyd abfiltriert wird. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird nach dem Verdampfen mit Molybdänreagens auf Arsen geprüft; im Rest der Lösung wird nach Reduktion des Arsens zu Trioxyd dies mit $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung titriert. Eventuell können auch 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung auf etwa 150 ccm verdünnt und gegen eine Normalarsenlösung eingestellt werden. Je 3 ccm $\frac{1}{150}$ N.-Jodlösung entsprechen 0,001 g, 0,04 ccm = 0,000013 g Arsen, welche Menge als Grenze der Nachweisbarkeit zu betrachten ist. Zum Abmessen dient eine in $\frac{1}{100}$ ccm geteilte Pipette, über deren oberes Ende ein mit Klemmschraube versehenes Stück Gummischlauch geschoben ist. *C. Mai.*

C. Mai: Nachweis von Arsen in der Asche feuerbestatteter Leichen. (Zeitschr. analyt. Chem. 1904, **43**, 617—619.) — Das in einem Falle der gerichtlichen Praxis untersuchte Material bestand im wesentlichen aus mehr oder weniger gut erhaltenen Teilen des Skelettes, neben denen sich zahlreiche Knochenfragmente, pulverige Massen, vereinzelte Holzkohlenstücke sowie einige eiserne Nägel u. s. w. vorfanden. Zum Zwecke des Arsennachweises wurden die verschiedenen Aschenbestandteile zunächst möglichst getrennt und vor allem die Metallteile möglichst sorgfältig zu entfernen gesucht. In den durch Abschaben mit Glasscherben gereinigten