

L. Berczeller: Zur physikalischen Chemie der Zellmembranen. (Biochem. Zeitschr. 1917, 84, 59—74.)

Emil Henser und Alfons Haug: Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh. (Zeitschr. angew. Chem. 1918, 31, I, 99—100 u. 103—104, ferner 166—168 u. 172—176.)

J. Böeseken, J. C. v. d. Berg und A. H. Kerstjens: Einige Beobachtungen betreffend die Acetylierung und die Acetolyse der Cellulose und der Stärke mit Hilfe von Essigsäureanhydrid. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1916, 35, 320—345; Chem. Zentralbl. 1916, II, 173.)

R. Kobert: Über Klassifikation, technische und sonstige Bedeutung der Saponine. (Chem. Ind. 1916, 39, 120—125; Chem. Zentralbl. 1916, II, 275.)

E. Abderhalden und E. Eichwald: Synthese von optisch-aktiver Glycerylphosphorsäure. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1918, 51, 1308—1312.)

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

E. Rothlin: Über die Methodik der Viscositätsbestimmung bei organischen Kolloiden. (Biochem. Zeitschr. 1919, 98, 31—91.) — Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Verf. zu folgenden Schlüssen: 1. Die Dämpfungsmethode ergibt bei der Bestimmung der inneren Reibung besonders bei hydrophilen gallertbildenden Kolloiden unregelmäßigere Ergebnisse als das Transpirationsverfahren, dessen experimentelle und theoretische Grundlagen einfacher sind. 2. Die hydrophilen Emulsionskolloide verhalten sich beim Strömen durch kapillare Röhren grundsätzlich verschieden; die einen folgen dem allgemeinen Strömungsgesetze, wie Casein, Gummi arabicum, die anderen, besonders die gallertbildenden Emulsoide, zeigen ein abweichendes Verhalten. Hierher gehören Lösungen von Gelatine, Eierklar, unlösliche Stärke, Agar-Agar und Seife. Die Abweichung vom Poisenille'schen Strömungsgesetz macht sich mit abnehmendem Druckgefälle immer stärker bemerkbar. Die relativen Werte des Strömungswiderstandes, bezw. die Produktzahlen $p \times t$ (Druck \times Ausflußzeit) bleiben nicht konstant, sondern wachsen progressiv mit der Abnahme des Druckgefälles bezw. der Durchflußgeschwindigkeit, zufolge einer Disproportionalität zwischen dem treibenden Drucke und dem Strömungswiderstand. 3. Man kann aber bei diesen Emulsoiden regelmäßig zwei Druckgebiete mit verschiedenen Strömungsverhältnissen unterscheiden. In einem „oberen“ Druckbereiche hat das Poisenille'sche Strömungsgesetz entweder volle oder relative Gültigkeit, man arbeitet hier unter optimalen Messungsverhältnissen für die Bestimmung der inneren Reibung; in einem „unteren“ bezw. „kritischen“ Druckgebiete hat dieses Gesetz keine Gültigkeit, die Bedingungen für eine genaue Messung gestalten sich um so ungünstiger, je niedriger das angewandte Druckgefälle ist. 4. Dieses besondere Verhalten gewisser hydrophiler Kolloide ist auf das Vorhandensein von elastischen bezw. Kohäsionskräften zurückzuführen, die den relativen Strömungswiderstand vor allem bei niederem Druckgefälle stark erhöhen. Die Verschiebungselastizität ist eine Eigenschaft, die den gallertbildenden Kolloiden eigen und für den festen Aggregatzustand kennzeichnend ist. 5. Die Viscosimetrie mißt somit bei den genannten gallertbildenden Kolloiden, je nach dem angewandten Verfahren Widerstandskräfte, die nur im „oberen“ Druckgebiete allein auf Reibungskräfte zu beziehen sind, im „unteren“ Druckgebiete dagegen besteht der Strömungswiderstand aus Reibungs- und Kohäsionskräften. 6. Die viscosimetrischen Studien, die bisher ohne Berücksichtigung dieser Abweichung gewisser hydrophiler Kolloide mit dem Prinzip des Ostwald'schen Viscosimeters ausgeführt wurden, sind revisionsbedürftig. 7. Die Technik der Viscositätsbestimmungen muß den Strömungsbedingungen gewisser, biologisch wichtiger Kolloide angemessen sein, wenn übereinstimmende und vergleichbare Werte erhalten werden sollen. Die Anforderungen eines einwandfreien Verfahrens bei diesen Kolloiden sind erfüllt, wenn neben den allgemeinen Bedingungen wie Röhrendimensionen usw. auch der Druck-

faktor angemessen berücksichtigt wird. Diese Druckbedingungen können in verschiedener Weise realisiert werden. Entweder wird der Apparat mit einem künstlichen Drucksystem versehen und der treibende Druck kann verändert und an einem Manometer abgelesen werden, oder man arbeitet mit einem bestimmten Druck ohne Manometer unter der bekannten Voraussetzung, daß man sich für die zu untersuchende Lösung im „oberen“ Druckbereiche befindet, wo das Poisenille'sche Gesetz gilt. Diese Anforderungen können beim Hess'schen Viscosimeter bequem erfüllt werden.

Max Müller.

Hans Fischer: Notiz zur Pregl'schen Mikro-Stickstoffbestimmung. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1918, 51, 1322—1325.) — Von Pregl ist in seinem 1917 bei Springer erschienenen Buche: „Die quantitative organische Mikroanalyse“ seine Stickstoffbestimmungsmethode geschildert worden. Mit diesem Verfahren gelingt es leicht, noch bei Anwendung von 5 mg und weniger Substanz genaue Ergebnisse zu erzielen. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, einfach die übliche Dumas'sche Makromethode in verkleinertem Maßstabe zur Stickstoffbestimmung zu benutzen; ein solches Verfahren ist zuerst von Dubsky angegeben worden. Auch Verf. hat, bevor die Dubsky'schen Veröffentlichungen erschienen, einen „Mikro-Dumas“ angewandt unter Benutzung von Natriumbicarbonat als Kohlendioxidquelle und mit endständiger Kupferspirale, ähnlich wie es Dubsky angibt. Beim systematischen Durchprüfen von Substanzen von besonders schwer verbrennlichem Charakter wurden jedoch die nach dieser Methode erzielten Ergebnisse unsicher, sodaß Verf. sich zum Vergleich genau an die Pregl'sche Originalmethode hielt. Fast augenblicklich hörten nun die schwankenden Ergebnisse auf, sodaß Verf. fortan nur noch nach den Pregl'schen Angaben analysiert. Als Beweis für den Wert der Pregl'sche Methode gegenüber dem alten Verfahren teilt Verf. eine Anzahl Beleganalysen mit, die mit Substanz ausgeführt wurden. Verf. macht dann noch auf den Vorteil aufmerksam, 3—7 mg den die Pregl'sche Methode auch für den qualitativen Nachweis von Stickstoff besitzt. Die Lassaigue'sche Probe ist nicht so empfindlich, wie allgemein angenommen wird. Beim 2,4-Dimethyl-5-acetyl-3-carbäthoxy-pyrrol ist z. B. mit 3 mg Substanz (bei Anwendung von Kalium) der Nachweis des Stickstoffs noch sehr unsicher, und erst nach 24 Stunden ist das Ergebnis verwertbar. Ähnliche Ergebnisse geben zahlreiche stickstoffhaltige Verbindungen. Diese Gewichtsmenge von 3 mg genügt jedoch vollkommen, um nach Pregl bereits innerhalb einer Stunde in eindeutiger Weise den Stickstoffgehalt festzustellen und zwar gleich quantitativ. Auch bei noch verunreinigten Körpern weiß man dann aus der festgestellten Menge sofort, ob der gefundene Stickstoff in dem Körper selbst oder in einer Verunreinigung enthalten ist. *Max Müller.*

W. Strecker: Über die Bestimmung von Nitraten und Nitriten. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1918, 51, 997—1004.) — Die Reaktion zwischen Nitraten und Ferrosalz, die nach der Gleichung: $\text{NO}_3' + 3\text{Fe}'' + 4\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe}''' + \text{NO}$ verläuft, ist zuerst von Schlösing zur Bestimmung des Gehaltes von Salpeterproben benutzt und von verschiedenen anderen Forschern, so von Reichardt, Schulze, Tiemann, Koninck, Blyth, Davidson abgeändert zur Ausführung empfohlen worden. Ferner hat Spiegel (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1890, 23, 1361) vorgeschlagen, die Luft aus dem zu benutzenden Apparat durch Kohlendioxyd zu verdrängen und auch die letzten Anteile des Stickoxyds durch Kohlendioxyd überzutreiben. Auf diesen Spiegel'schen Vorschlag greift Verf. zurück; er ist bei seinen Versuchen bemüht, einmal die Kohlendioxydmenge, die während der Bestimmung zur Anwendung kommt, zu verringern und andererseits einen Apparat zusammenzustellen, der leichter als ein Kipp'scher Apparat luftfreies Kohlendioxyd liefert. (Der Apparat ist im Original abgebildet.) In derselben Weise, wie das aus Nitraten mit Ferrosalzen

entwickelte Stickoxyd, läßt sich mit Hilfe der vom Verf. angegebenen Versuchsanordnung auch der Stickstoff bestimmen, der aus Nitriten bei der Umsetzung mit Chlorammonium entsteht. Die Reaktion ist: $\text{NO}_2' + \text{NH}_4' = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. Da durch die Gegenwart von Chlorammonium die Reaktion zwischen Ferrosalz und Nitrat nicht gestört wird, so ist eine Bestimmung von Nitraten und Nitriten nebeneinander leicht in der Weise auszuführen, daß man zunächst das Nitrit in neutraler Lösung mit Chlorammonium zersetzt und den entwickelten Stickstoff mißt, worauf man das Nitrat mit Ferrosalz in Gegenwart von Salzsäure in Stickoxyd überführt, das gleichfalls gemessen wird. Die Methode, deren Handhabung genau beschrieben wird, liefert brauchbare Ergebnisse; ferner kann, wie die angegebenen Beleganalysen zeigen, aus dem gemessenen Stickoxyd-Volumen direkt die Berechnung des Gehalts an Nitrat-Ion erfolgen, da das Stickoxyd bei ausreichendem Zusatz von Salzsäure beim Kochen völlig ausgetrieben wird, auch ohne daß die Lösung unter vermindertem Druck stehen gelassen wird. Es ist daher auch nicht erforderlich, zuerst mit einer Normalvergleichslösung von bekanntem Nitratgehalt die Gasvolumina zu ermitteln, die bestimmten Nitratmengen entsprechen, um bei unbekanntem Proben umgekehrt aus dem gefundenen Gasvolumen die vorhandene Nitratmenge zu berechnen.

Max Müller.

C. Lange: Über die Jod-Stärkereaktion und ihre Verwendung für eine colorimetrische Eiweißbestimmung bei Immunitätsprozessen. (Biochem. Zeitschr. 1919, 95, 46—84.) — Ausgangspunkt der Untersuchungen war der Versuch einer Fermentbindung, die analog einer Komplementbindung als Indikator für die Reaktion zwischen Antigen und Immunkörper bzw. bei der Wassermann-Reaktion zwischen Luesserum und Extrakt verwendet werden sollte. Es wurden auch diastatische Fermente verschiedener Abstammung geprüft. Hierbei wurde die Wohl-gemuth'sche Jodstärkereaktion benutzt, und es zeigte sich beim Vergleich von normalen und präzipitierenden Seren in Mischung mit dem dazu gehörigen Antigen, wenn man Diastase, dann Stärke und zum Schluß Jod zugab, stets bei Vorhandensein des Immunserums gegenüber den Mischungen mit Normalserum deutlich schwächere blaue Färbung. Es ergab sich, daß dieselbe Differenz auftritt bei Serummischungen mit Antigen und Ptyalin vor wie nach der Verdauung der Stärke; sie wird noch erheblich verstärkt, wenn man zuerst Jod und dann nach einiger Zeit Stärke zugibt. Der Unterschied zwischen Normal- und Immunserum ist bedingt durch den verschiedenen Gehalt an Eiweißkörpern; die Methode läßt sich daher zur quantitativen Bestimmung von Eiweiß verwenden. Ausführliche Erläuterungen zur Jodstärkereaktion faßt Verf. folgendermaßen zusammen: Die Jodstärke verdankt ihre Entstehung nicht einer chemischen Verbindung oder einer festen Lösung von Jod in Stärke, sondern sie ist eine Adsorptionsverbindung, bei der ganz verschiedene Proportionen vorkommen können, entstanden aus der gegenseitigen Ausfällung oder sonstiger Löslichkeitsbeeinflussung der beiden kolloidalen Lösungen Jod und Stärke. Die Intensität der Blaufärbung des elektronegativen Kolloidkomplexes Jodstärke ist, wo es sich nicht um chemische Bindung des Jods handelt, abhängig vom Quellungsstande; chemisch indifferente Körper wirken im Sinne hyotroper Reihen in der erweiterten Fassung. Zur Bestimmung der jodbindenden Fähigkeit von Serum oder Cerebrospinalflüssigkeit wird zu gleichen Mengen Serum in einer Verdünnung von $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung in fallender Menge in möglichst enger Reihe gegeben, die Mischungen auf gleiches Volum gebracht, 30 Minuten bei 40° gehalten und dann 0,5 ccm einer 1%igen Lösung von löslicher Stärke (täglich neu hergestellt, auf 40° erwärmt) zugegeben. Man bekommt eine abfallende Reihe von blauen Farbtönen; der Grenzwert, bei dem keine Blaufärbung mehr erzielt ist, wird bestimmt. Für den Vergleich stellt man sich aus der jeweils verwendeten Stärkelösung durch Zugabe genau abgestufter Jodmengen unter denselben Bedingungen eine Skala verschiedener Blaufärbungen her. Bei der Untersuchung

von Cerebrospinalflüssigkeit muß man zur Materialersparnis mit einem Einzelversuch auszukommen suchen. Wegen des geringen Eiweißgehaltes (0,2^{0/00}) fällt die Verdünnung weg. 0,5 ccm werden mit passender Menge $\frac{1}{200}$ N.-Jodlösung versetzt, je nach dem Ausfall einer vorher angestellten anderen Eiweißreaktion, sodaß nach 30 Minuten bei 40° noch eine Blaufärbung besteht. Auch auf die Standardisierung von Bakterienvaccinen hat sich das Verfahren übertragen lassen. Es wird darauf hingewiesen, daß das Jodbindungsvermögen der Eiweißkörper im weitesten Maße vom Grade des Eiweißabbaues unabhängig zu sein scheint; die Jodstärkereaktion kann auch in Fällen benützt werden, wo ein eiweißaufschließendes Verfahren vorangegangen ist; eine Spaltung des Eiweißes dabei ist für die jodometrische Bestimmung gleichgültig, nur muß der Einfluß der zur Aufschließung verwendeten Körper berücksichtigt werden, was ja durch gleichbleibende Versuchsanordnung erreicht werden kann. *G. Sonntag.*

C. A. Rojahn: Die Beeinflussung der quantitativen Glycerinbestimmung nach der Zeisel'schen Isopropyljodidmethode durch die Anwesenheit von Trimethylenglykol. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1919, 52, 1454—1460.) — Reinstes Trimethylenglykol gibt unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen des Zeisel'schen Verfahrens keine Jodsilberabscheidung; bei Gemischen von Glycerin und Trimethylenglykol wurden jedoch stets Zahlen erhalten, die höher lagen als die des benutzten Glycerins. Bei destilliertem 100^{0/0}-igem Fettglycerin sind die Jodidwerte vielleicht infolge der Gegenwart von Polyglycerinen niedriger (bis zu 6^{0/0}) als bei dem durch Verseifen des Triacetins erhaltenen. Es wurde daher besonders sorgfältig hergestelltes reinstes Triacetin, das, im Jodidapparat untersucht, tatsächlich einem 100^{0/0} igen Glycerin entsprach, mit wechselnden Mengen Trimethylenglykol versetzt und nach dem Zeisel'schen Verfahren untersucht. Es ergab sich, daß das aus Trimethylenglykol entstehende Dijodpropan (das bei längerer oder stärkerer Einwirkung und bei größeren Mengen durch Reduktion Propan gibt) fast quantitativ übergeht. Das Isopropyljodidverfahren ist deshalb zur Bestimmung des Glycerins bei Gegenwart von Trimethylen in den Schlempen des Gärungsglycerins (Protol-Glycerin) nicht brauchbar. *G. Sonntag.*

R. Willstätter und G. Schudel: Bestimmung von Traubenzucker mit Hypojodit. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1918, 51, 780—781.) — Die Reaktion von Glykose mit Hypojodit verläuft mit großer Geschwindigkeit und glatt mit $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen und bei Anwendung von Jod und Natronlauge in dem Verhältnis entsprechend der Gleichung: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COH} + \text{J}_2 + 3 \text{NaOH} = \text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COONa} + 2 \text{NaJ} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Glykoselösung wird mit dem Anderthalb- bis Vierfachen der erforderlichen Menge Jod in $\frac{1}{10}$ N.-Lösung versetzt; man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln das Anderthalbfache von $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zutropfen und 12—15 Minuten lang, bei sehr geringer Zuckermenge 20 Minuten, stehen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert mit Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück. Bei der Konzentration von 1^{0/0} Glykose und 100 mg war der größte Fehler 0,1 mg, der durchschnittliche betrug einige hundertstel Prozent der Substanz; bei 0,1^{0/0}-iger Glykose und Mengen von 10 mg blieb der Fehler unter 1,5^{0/0}. Unter den Versuchsbedingungen verbrauchen weder Saccharose noch Fructose Hypojodit. Das Verfahren ist daher zur Bestimmung von Aldosen neben Fructose oder Saccharose geeignet. *G. Sonntag.*

K. Zabblinsky: Zur maßanalytischen Bestimmung von Glykose mittels Hypojodit. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1919, [N. F.] 56, 159 bis 165.) — Die Nachprüfung des Willstätter'schen Verfahrens (vergl. das vorstehende Referat) ergab, daß das Verfahren in der analytischen Praxis der Unter-

suchung von Zuckerfabrikprodukten nicht zu verwenden ist, da 1. die Erlangung günstiger Resultate von der zugesetzten Natronlaugenmenge abhängt, die in einem ganz bestimmten Verhältnis zur vorhandenen Zuckermenge stehen muß, 2. vorhandene Saccharose von Jod ebenfalls angegriffen wird und die gefundene Glykosezahl deshalb zu hoch ausfällt, 3. bei Anwesenheit von Nichtzuckerstoffen das Verfahren auch bei Abwesenheit von Saccharose versagt, z. B. bei Melasse.

G. Sonntag.

A. Herzfeld und G. Lenart: Die Bestimmung von Fructose neben Aldosen. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1918, [N. F.] 55, 227—234.) — Daß in einem Gemisch von Aldosen und Ketosen beim Stehen in Bromlösung die Aldosen innerhalb 7 Tagen ziemlich glatt zu den Aldonsäuren oxydiert werden, während die Ketosen nur unerheblich von Brom angegriffen werden, ist neuerdings von Atkins bestätigt worden, der ferner beobachtete, daß bei Gegenwart von Schwefelsäure die Zerstörung der Aldosen schon in 42 Stunden erfolgt. Versuche der Verff. mit Brennereimaische, Rohrzucker und Saccharose zeigten, daß die Bromierung des Rohrzuckers in dem gewünschten Sinne erfolgt; sodann wurde festgestellt, daß das Vorhandensein von Bleiessig und von Agenzien, die die vorhandene Saccharose in Invertzucker verwandeln, die Oxydation beschleunigen. Es wird folgendes Verfahren empfohlen: Eine etwa 1 g Fructose enthaltende Menge der Substanz wird, wenn nötig mit Wasser digeriert, vorsichtig mit Bleiessig geklärt, auf 100 aufgefüllt und filtriert. 50 ccm der Lösung werden nach Clerget-Herzfeld invertiert, abgekühlt und in einer Flasche mit Glasstopfen mit etwa 1 ccm Brom versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wird der Bromüberschuß durch Erwärmen in offener Schale verjagt, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und auf 100 ccm aufgefüllt. In 25 ccm wird das Reduktionsvermögen mit Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt und der Gehalt an Fructose nach der Tabelle von Hönig und Jesser berechnet.

G. Sonntag.

G. Lenart: Zur Bestimmung von Fructose neben Aldosen. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1918, [N. F.] 55, 335—346.) — Verf. untersuchte den Einfluß des Bleiessigzusatzes auf Polarisation und Reduktionsvermögen der durch Brom oxydierten und wieder entbromten Rohrzucker- und Saccharoselösungen. Da das Bleisalz anscheinend bei der Oxydation durch Brom katalytische Wirkung ausübt, wurden die Untersuchungen noch auf andere Katalysatoren (Kupfersulfat, Eisenchlorid, Jod, Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadinat, Nickelnitrat, Chromsulfat, gefällten Schwefel) ausgedehnt und Glykose, Raffinose und Fructose herangezogen. Dabei erwies sich gefällter Schwefel als am wirksamsten. Für Fructose enthaltende Polyosen empfiehlt es sich, vor der Bromierung zu hydrolysieren. Die Oxydation von Dextrin mit Brom blieb selbst nach 7 Tagen unvollständig.

G. Sonntag.

Hugo Krause: Neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1919, 52, 426—432.) — Das Verfahren beruht auf der Überführung der Oxalsäure in Kohlenoxyd nach der Gleichung $C_2H_4O_2 = CO + CO_2 + H_2O$. Die Zerlegung wird bewirkt durch Essigsäureanhydrid. Die Zersetzung der Oxalsäure ist schon bei wenig über Zimmertemperatur bemerkbar, bei etwa 50° schon ziemlich lebhaft und bei 100° stürmisch. Von Wichtigkeit für die Anwendung ist, daß bei Temperaturen bis 100° nur Oxalsäure und — jedoch viel langsamer — Ameisensäure mit Essigsäureanhydrid Kohlenoxyd entwickelt, dagegen unterbleibt die Bildung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung auf Milchsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Die zu untersuchende Substanz muß in fester Form vorliegen bzw. durch Eindampfen sich von größeren Mengen Wasser befreien lassen. Je nach der Art der zu untersuchenden Substanz

kommen drei verschiedene Arten der Ausführung in Betracht. I. Freie Oxalsäure. Man wägt soviel Substanz, wie etwa 0,1—0,3 g Oxalsäure entspricht, in einem weiten Reagensglas ab, das durch einen mit Zu- und Ableitungsrohr für Gas versehenen Gummistopfen verschlossen werden kann. Das Zuleitungsrohr reicht tief in das Glas hinein, das Ableitungsrohr endet unmittelbar unter dem Stopfen, durch dessen dritte Bohrung das spitz ausgezogene Abflußrohr eines kleinen Tropftrichters geht. Durch das Reagensglas wird Kohlensäure, die einem Kipp'schen Apparat luftfrei entnommen und durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure flüchtig getrocknet wird, geleitet; das Gasableitungsrohr steht mit einem mit 50%iger Kalilauge gefüllten Schiff'schen Azotometer in Verbindung. Nachdem alle Luft verdrängt ist, wird der Kohlensäurestrom so weit gemäßigt, daß etwa 1 Blase in der Sekunde die Waschflasche durchstreicht und dann 5 ccm Essigsäureanhydrid zu der Substanz durch den Tropftrichter gegeben. Das Abflußrohr des Trichters bleibt natürlich immer mit Anhydrid gefüllt. Hierauf senkt man das Reagensglas in ein mit 50—60 ccm warmem Wasser gefülltes Becherglas und bringt das Wasser rasch zum gelinden Sieden. Nach beendeter Kohlenoxydentwicklung erhitzt man noch 5 Minuten und verdrängt dann durch einen lebhafteren Kohlensäurestrom das Kohlenoxyd aus dem Reagensglas, das dabei im siedenden Wasser bleibt. Aus dem Volumen des Kohlenoxyds kann sein Gewicht und daraus nach obiger Gleichung das Gewicht der Oxalsäure berechnet werden. — II. Wasserlösliche Oxalate. Die Substanz, entsprechend 0,1—0,3 g Oxalsäure, wird in einem Überschuß von etwa 15%iger Salzsäure warm gelöst und in dem Reagensglas im kochenden Wasserbade soweit eingedampft, daß eine noch feuchte Krystallmasse als Rückstand bleibt. Zweckmäßig sorgt man durch häufiges Schütteln gegen Ende des Eindampfens dafür, daß die Ausscheidung in fein verteilter Form oder als dünner Belag an den Gefäßwandungen erfolgt. Nach dem Erkalten verdrängt man die Luft wieder durch Kohlensäure, läßt 5—6 ccm Anhydrid zufließen und verfährt genau wie bei I. Die völlige Zersetzung erforderte beim Ammoniumsalz 30 Minuten, beim neutralen Kaliumsalz 1 Stunde. — III. Unlösliche Oxalate, wie z. B. die Calciumverbindung, können leicht zersetzt werden bei Anwendung eines Gemisches von 4,5 ccm Anhydrid und 0,5 ccm konc. Schwefelsäure. Das Gemisch bewirkt im kochenden Wasserbade die Zersetzung des Calciumsalzes in etwa 15—20 Minuten; anfangs tritt fast völlige Auflösung ein, dann scheidet sich der gebildete Gips voluminös aus, der durch häufiges Schütteln bald feinkörnig wird. Der „Oxalsäurewert“ des Gemisches muß in einem blinden Versuch ermittelt und von der durch die Analyse gefundenen Menge Oxalsäure abgezogen werden. Diese Methode III ist nicht mehr allgemein anwendbar, da auch Äpfelsäure und Milchsäure Kohlenoxyd abgeben. Am Schluß gibt Verf. in einer Tabelle eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse. *Max Müller.*

Erwin Ott: Bemerkung zur Abhandlung des Herrn Hugo Krause über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1919, 52, 752—753.) — Verf. weist darauf hin, daß die Reaktion zwischen Oxalsäure und Essigsäureanhydrid in der qualitativ und quantitativ genau gleichen Form der Ausführung von ihm bereits im Jahre 1913 in Liebig's Annalen (1913, 401, 177) veröffentlicht worden ist. *Max Müller.*

Hugo Krause: Neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure. (Erwiderung an Herrn Erwin Ott.) (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1919, 52, 1222—1233.) — Verf. weist darauf hin, daß Ott seinen Versuch mit schwefelsäurehaltigem Essigsäureanhydrid angestellt hat, für diese Reaktion nehme er mit Recht die Priorität in Anspruch. Er irre aber, wenn er ihm (Krause) die Behauptung unterlege, daß die Zerlegung der Oxalsäure durch schwefelsäurehaltiges Anhydrid neu

sei; er habe vielmehr nur gesagt, daß die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxalsäure anscheinend in der Literatur bisher unerwähnt sei, auch habe er für sein quantitatives Verfahren in erster Linie die Anwendung von reinem Anhydrid empfohlen.

Max Müller.

L. Dienes: Studien zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Ca-, Mg- und P-Mengen in tierischen Substanzen. (Biochem. Zeitschr. 1919, **95**, 131—145.) — Verf. hat volumetrische Verfahren angewendet, wobei möglichst kleine Volumen und sehr verdünnte Titrierflüssigkeiten benutzt wurden ($1/100$ N.-Permanganat, $1/30$ N.-Salzsäure). Zum Überführen von kleinen Flüssigkeitsmengen dienen Capillarröhrchen, die zum Teil oberhalb der Capillare zu einer Kugel aufgeblasen und mit 10—12 cm langem Gummischlauch und kleinem Gummiballon versehen sind. Zur Calciumbestimmung wird die Lösung, auf 1 ccm nicht mehr als 0,5 mg Ca, in ein 6,5 cm langes, 0,8—0,9 cm breites, 3,5 ccm fassendes Röhrchen aus durchsichtigem Quarz übergeführt, wenn der Ca-Gehalt unter 0,1 mg ist, in ein 2,5 cm langes, 0,4—0,5 cm breites Röhrchen. Die Lösung wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und soviel 20⁰/o-ige Ammoniumchloridlösung zugesetzt, daß die Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniumoxalat 1⁰/o Ammoniumchlorid enthält. Das Röhrchen wird dann auf dem Wasserbade erhitzt und soviel $1/25$ N.-Ammoniumoxalatlösung zugesetzt, daß die Flüssigkeit in 1 ccm 0,15—0,25 mg Ammoniumoxalat im Überschuß enthält. Nach wenigen Minuten wird das Röhrchen aus dem Wasserbade genommen und nach $3\frac{1}{2}$ bis 5 Stunden stark zentrifugiert. Dann wird das Röhrchen gewogen, die klare Flüssigkeit abpipettiert und das Röhrchen wieder gewogen. Dem Inhalt des Röhrchens wird Schwefelsäure zugesetzt, auf 60⁰ erwärmt und dann mit Permanganat titriert. Die Berechnung geschieht nach folgender Formel: Die zur Oxydation des Calciumoxalats nötige Permanganatmenge ist $= a - \frac{A - a}{B} b$, wobei A die gesamten dem zur Analyse ver-

wendeten Ammoniumoxalat entsprechenden ccm Permanganatlösung bedeutet, a die bei der Titration verbrauchten ccm, B das Gewicht der gesamten Flüssigkeit und b das Gewicht der mit dem Ca-Niederschlag zurückbleibenden Flüssigkeit. — Für die Bestimmung des Magnesiums gab Ausfällen mit Natronlauge oder Bariumhydroxyd und Titrierung des Magnesiumhydroxyds keine gut übereinstimmenden Werte. Durch Tritrieren des Magnesiums mit Seifenlösung (Phenolphthalein-alkalischer Natriumoleatlösung, von der 1 ccm 0,1—0,05 mg Magnesium entspricht) wurden nur bei sehr kleinen Mengen, unter 0,1 mg, gute Ergebnisse erzielt. Für die Phosphor- und die Magnesiumbestimmung lieferte das Ausfällen als Magnesiumammoniumphosphat und Bestimmen des Phosphors in dem Niederschlag gute Ergebnisse; die Phosphorsäure wurde nach zweimaligem Ausfällen mit Ammoniummolybdat nach Woy durch Titrieren mit $1/10$ N.-Natronlauge nach Treadwell (Lehrb. d. anat. Chem. **2**. 7. Aufl. 371) bestimmt. — Bei der Analyse der tierischen Organe und des Blutes muß man Calcium und Magnesium neben den organischen Substanzen von Eisen und Phosphor trennen. Die mit Hilfe von 1 Tropfen Salzsäure hergestellte Aschenlösung (1—2 ccm) wird im Quarzröhrchen mit 0,2—0,4 ccm konc. Ammoniumacetatlösung und dann tropfenweise mit soviel Eisenchloridlösung versetzt, bis die Flüssigkeit sich stark färbt. Dann wird im Wasserbade erhitzt, bis das Eisen sich abgeschieden hat, abgekühlt und zentrifugiert, gewogen, die klare Flüssigkeit in einen Quarz- oder Platintiegel abpipettiert und das Röhrchen zurückgewogen. Die Lösung wird eingedampft, die Ammoniumsalze werden verjagt, Kohle wird bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt. Der Rückstand wird in 1 Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung zum Ausfällen des Calciums mit 0,2—0,3 ccm Wasser in das Quarzröhrchen gebracht. Die von dem Calciumoxalat abgenommene Flüssigkeit wird abgedampft und die Ammoniumsalze werden verjagt. G. Sonntag.

H. Kleinmann: Über die Bestimmung der Phosphorsäure. (Biochem. Zeitschr. 1919, **99**, 19—44, 45—94, 95—114, 115—149 und 150—189.) — Wegen der Einzelheiten muß auf die umfangreiche Abhandlung selbst verwiesen werden, hier können nur einige der zusammenfassenden Ergebnisse mitgeteilt werden. Serumforschung und praktische Medizin sind an der Bestimmung kleiner Mengen von Phosphat interessiert. Es sind Untersuchungen über den Einfluß der Serumbestandteile angestellt und Beiträge zur Technik der Magnesiafällung gegeben. Alle Serumbestandteile, Harnstoff, Aminosäuren, Kochsalz, Enteweißungsmittel, Pikrinsäure und Trichloressigsäure hindern die Magnesiafällung nicht, verunreinigen sie aber so, daß sie direkt zur Bestimmung nicht zu verwenden ist. Das Serum besitzt keine fällungshindernden Stoffe. Weiter wurden Untersuchungen über die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats bei kalter und heißer Fällung angestellt. Die Filtrate von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Fällungen von 0,1—1 mg P_2O_5 werden mit Hilfe der Strychnin-Molybdänverbindung nephelometrisch untersucht. Es ergibt sich bei Anwendung von Platingeräten bei Mengen von 0,1—1 mg P_2O_5 ein Gehalt des Filtrats von 0,003—0,006 mg P_2O_5 . Diese Mengen reichen zur Erklärung des Restphosphors im Serum (Feigl) nicht aus, sie machen aber eine Phosphorsäurebestimmung durch Colorimetrie des Ammoniaks im Ammoniummagnesiumphosphat unmöglich. Für klinische Zwecke (Phosphatbestimmung im Harn) ist die ältere Uranyltitration den neueren Vorschlägen (Silberphosphatbildung) durchaus überlegen. Als äußerst ratsam wird die Anwendung der Vanadincolorimetrie empfohlen, die zwischen 50 und 1 mg P_2O_5 gute Resultate liefert und sehr handlich ist. Von gewichtsanalytischen Verfahren wurde die Raper'sche Bleimolybdatbestimmung geprüft; sie liefert stets um 1—2% zu hohe Werte und ist als nicht geeignet zu bezeichnen. Es wurden Studien über die Colorimetrie des Molybdäns vorgenommen, das Schmidt und Haensche Colorimeter als weitaus brauchbarstes Instrument bezeichnet, genaue Vorschriften zum colorimetrischen Arbeiten gegeben, die Methode der Molybdänreduktion zu Molybdänblau mit Hydrazinsulfat geprüft und als ungeeignet erkannt, da Farbtiefe und Molybdänkonzentration nicht proportional sind. Auch die Färbung der Molybdate mit Tannin und Phenolen ist für colorimetrische Zwecke unbrauchbar. Als geeignet erwies sich die Molybdän-Ferrocyankalium-Colorimetrie zur Bestimmung des Phosphorsäure-Molybdänkomplexes. Ihre Grenzen sind 0,1—1,0 mg P_2O_5 im Komplex. Sodann wurde die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks im Phosphorsäure-Molybdänkomplex untersucht. In ammoniumnitratthaltiger Lösung wird Ammoniumnitrat mitgerissen, in salzsaurer Lösung mit Calciumnitratzusatz scheint die Fällung brauchbar, doch ist die Bestimmung nicht ganz zuverlässig und kann noch nicht empfohlen werden. Von volumetrischen Verfahren wurde die Titration des Phosphorsäure-Molybdänkomplexes nach Neumann-Gregersen geprüft, die Angaben Heubner's über den Umrechnungsfaktor bestätigt; bei Ersatz des Waschwassers durch 50%-igen Alkohol gibt die Anwendung des theoretischen Faktors richtige Resultate. Die Taylor- und Miller'sche Zentrifugenmethodik wird abgelehnt, sowie ihre Behauptung eines zu hohen Molybdängehaltes im Komplex als Ursache zu hoher Resultate. Weiter folgt Darstellung einer Technik, die bis zu 1 mg P_2O_5 exakte Resultate liefert. Unterhalb 1 mg P_2O_5 sind mittels des Mikro-Neumann keine richtigen Resultate mehr erzielbar, vermutlich wegen Mitreißen von Ammoniumnitrat. Die Mikrovolumetrie (Hamburger) wird auf den Phosphorsäure-Molybdänkomplex übertragen. Es gelingt bei Gegenwart von Alkohol die Fällung mit gleicher Krystallgröße bei verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen. Die Höhe der Niederschlagsäule wird vollkommen proportional dem Phosphorsäuregehalt gefunden. Zusatz verschiedener fremder Stoffe stört die Bestimmungsform nicht, deren Reichweite durch die Größe von 2,5—0,25 mg P_2O_5 begrenzt ist. — Darstellung der Entwicklung der Nephelometrie: Verf. hat mit der Firma Schmidt und Haensch ein neues Nephelometer konstruiert. Die

Untersuchungen damit ergaben vollkommene Proportionalität zwischen Trübung und Konzentration. In Versuchen, Trübungen gleicher Teilchengröße durch Fällung zu erhalten (Chlorsilber) wird der Einfluß von Temperatur, Konzentration, Einlaufzeit, Rührgeschwindigkeit, Zeit der Entwicklung festgestellt. Die günstigsten Ergebnisse werden bei schnellster Vermischung erhalten. Das Gesetz der Proportionalität wird bestätigt, doch erweist sich Chlorsilber ebensowenig wie Quecksilberchlorür als geeignetes Trübungsmittel. Das Instrument ist äußerst geeignet für alle nephelometrischen Untersuchungen, sowie für alle Trübungsmessungen zu kolloidchemischen Zwecken. Geprüft werden als Phosphorsäurereagens die Strychnin-Molybdänverbindung und andere Reagenzien. Das Reagens nach Pouget-Chouchak liefert äußerst empfindliche Trübungen bis zu 0,0005 mg P_2O_5 in 25 ccm. Die Trübungen sind völlig proportional der Phosphorsäurekonzentration. Acetate, Carbonate, Nitrite müssen vor der Phosphatbestimmung entfernt werden. Ein optimales salzsaures Reagens wurde hergestellt und genaue Vorschrift zur Darstellung gegeben. Es ist haltbar und bis zu 0,001 mg P_2O_5 in 25 ccm empfindlich. Die Nephelometrie der Phosphorsäure mit Hilfe des Strychnin-Molybdänreagens nach Pouget-Chouchak und mittels des neuen Nephelometers ist als ganz vorzügliche Mikrobestimmungsform zu empfehlen: Anwendungsbereich zwischen 0,1 und 0,0005 mg P_2O_5 , durchschnittlicher Versuchsfehler 0,5%. Für gewöhnlich wird man wohl das Arbeiten mit dem abgeänderten, salzsauren Reagens vorziehen, das haltbar ist und Messungen bis zu 0,001 mg P_2O_5 gestattet. *G. Sonntag.*

Henry Stanley Raper: Die gravimetrische Bestimmung kleiner Phosphormengen. (Biochem. Journ. 8, 649—655; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1191.) — Die Methode beruht auf der Anwendung des Brearley und Ibbotson'schen Verfahrens zur Phosphorbestimmung in Stahl (Analysis of Steel Works Material, S. 55). Die organische Substanz wird im Kjeldahl-Kolben mit Salpetersäure und Schwefelsäure verbrannt, sodaß der Phosphor als Phosphorsäure vorhanden ist. Es wird mit Ammonnitrat und Ammoniak versetzt und der Phosphor als Phosphorammoniummolybdat bei 80° gefällt. Dies wird wieder gelöst und der Phosphor von neuem gefällt, wieder gelöst und in Gegenwart von konc. Salzsäure das Molybdän mit Bleiacetat als Bleimolybdat in der Siedehitze gefällt. 1 mg Niederschlag \times 0,0069 = Phosphor in mg; 1 mg Niederschlag \times 0,0159 = P_2O_5 in mg. *P. Neumann.*

W. Ostwald: Atomgewichte für 1918. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1918, 51, 8.)

H. Thoms: Über Gleit-Dialyse. II. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1918, 51, 42—45.)

S. L. Malowan: Schmelzpunktbestimmung mittels elektrischer Heizung. (Zeitschr. angew. Chem. 1919, 32, I, 16.)

A. Bau: Die Bestimmung der Oxalsäure. (Wochenschr. Brauerei 1919, 36, 285—289, 293—297, 301—305, 309—312, 319—321, 327—329, 337—339, 345—347 u. 359—360.) — Vergl. Z. 1920, 40, 50—66.)

Milch und Käse.

A. Szili: Untersuchungen über die Reaktion der Frauenmilch. (Biochem. Zeitschr. 1917, 84, 194—200.) — Verf. hat eine Anzahl Frauenmilchproben auf H^+ - und HO^+ -Ionengehalt durch Messung der elektromotorischen Kraft nach der Kompensationsmethode untersucht. Er hatte dabei Gelegenheit zu ermitteln, wie der H^+ -Ionengehalt der Milch sich im Laufe der Laktationsperiode verändert. Außer der H^+ -Ionenkonzentration wurde auch das Basenbindungsvermögen durch Titrieren mit $\frac{1}{50}$ N-Natronlauge bestimmt. (Indikator: Phenolphthalein.) Die H^+ -Ionenkonzentration der Milch vom 1. bis 7. Tage war im Mittel $0,75 \times 10^{-7}$. Die Milch besitzt demnach einen H^+ -Ionengehalt, der dem des destillierten Wassers gleichkommt; in den späteren Tagen der Laktationsperiode war dieser Wert etwas niedriger. Das Basenbindungs-