

Eine neue Methode des Nachweises und der Bestimmung der Buttersäure gründet H. Denigès¹⁾ auf die von Dakin angegebene Überführung in Azetessigsäure mittels Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart eines Eisensalzes als Katalysator und deren Charakterisierung mit Nitroprussidnatrium. Durch Vergleich der erhaltenen Färbung mit Lösungen von bekanntem Gehalt oder mit einer hiernach geeichten Fuchsin skala lässt sich eine Bestimmung der Buttersäure ermöglichen. Unter Umschütteln setzt man zu 5 *ccm* der buttersäurehaltigen Lösung 5 *ccm* Wasserstoffsperoxydlösung von 0,01 Vol. % für je 0,01 *g* Buttersäure und 1 *ccm* einer Ferroammoniumsulfatlösung, welche in 100 *ccm* 5 *g* Ferroammoniumsulfat und 10 *ccm* 10 Vol. %ige Schwefelsäure enthält, erwärmt 5 Minuten in einem Wasserbad von 68—70° und gibt 6 Tropfen Natronlauge hinzu; nach völligem Erkalten wird filtriert und zu 5—6 *ccm* des Filtrates 3 Tropfen Natronlauge und 3 Tropfen einer 5 %igen Nitroprussidnatriumlösung zugesetzt; man schüttelt gut um und übersättigt mit mindestens 0,5 *ccm* Eisessig; je nach der vorhandenen Menge Buttersäure tritt alsdann eine rosa bis intensive rote Färbung auf. Von käuflicher Buttersäure verdünnt man einen Tropfen mit 5 *ccm* Wasser, gibt 5 *ccm* 5—6 Vol. %iges Wasserstoffsperoxyd hinzu und verfährt weiter, wie oben angegeben. Liegen kompliziertere Gemische vor, so muss die Buttersäure vorher durch Destillation oder durch Extraktion mit Äther abgeschieden werden. Auf diese Weise konnten mit 0,05 % Wasserstoffsperoxyd bis zu 0,05 *g* Buttersäure im Liter nachgewiesen werden.

A. Oswald.

Die Bestimmung der Valerianate haben H. D. Richmond und W. T. T. Ainsworth²⁾ nach einem Verfahren ausgeführt, welches auf der Flüchtigkeit der Valeriansäure mit Wasserdämpfen aus der mit saurem Natriumsulfat angesäuerten Lösung beruht.

In einen Kolben von 300 *ccm* Inhalt wägt man $\frac{1}{500}$ Molekül ab, setzt bei Alkalisalzen 2,5 *ccm* n-H₂SO₄ — bei anderen Salzen 3,5 *ccm* n-Säure und 1 *ccm* n-NaOH — zu und verdünnt auf 100 *ccm*. Man destilliert nun 90 *ccm* ab und titriert das Destillat bei Gegenwart von Phenolphthalein mit n-NaOH. Bei der Untersuchung von Menthylvalerianat verseift man 2 *g* mit 10 *ccm* n-alkoholischer KOH 1 Std. lang und titriert den Überschuss mit n-NaHSO₄ zurück; hierauf schüttelt man die Flüssigkeit mit 15 *ccm*, dann dreimal mit je 10 *ccm* Chloroform aus und prüft die auf 50 *ccm* gebrachten vereinigten Chloroformauszüge im Polarimeter. Die Valeriansäure wird in der wässrigen Flüssigkeit nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmt.

A. Oswald.

Die bekannte Pasteursche Methode zur Bestimmung der Bernsteinsäure neben anderen bei der Gärung entstehenden Säuren hat

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. 23, 27; durch Chem. Zentrbl. 89, I, 1073 (1918).
²⁾ Pharmaceutical Journ. [4] 49, 83; durch Chem. Zentrbl. 90, IV, 895 (1919).

Egerton Charles Grey¹⁾ nachgeprüft und schlägt zur Vermeidung der bisherigen Fehler folgende Form der Ausführung vor: Zunächst werden die flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, worauf die im Destillationsrückstand verbliebenen Säuren mit Äther ausgezogen und so isoliert werden. Ihre wässrige Lösung wird alsdann heiss (aber nicht kochend) mit Kalziumkarbonat neutralisiert, schliesslich gibt man dann noch Kalkwasser bis zur Phenolphthaleinfärbung hinzu. In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Lösung wird der Gesamtkalk durch Fällung als Oxalat und Titrieren des Niederschlags mit Permanganat bestimmt. Der Permanganatverbrauch entspricht dann der Menge der ursprünglich vorhandenen Säuren. Von einem anderen Teil der Lösung verdampft man langsam soviel Wasser, dass nach Ersetzen desselben durch 96 Vol.-%igen Alkohol die Flüssigkeit 85 Vol.-% Alkohol enthält. Von dem sich abscheidenden kristallinischen Niederschlag wird abfiltriert und im Filtrat nach Wegkochen des Alkohols der Kalk bestimmt. Der gefundene Kalkwert wird vom Gesamtkalk abgezogen. Die Differenz entspricht der vorhandenen Bernsteinsäure. Zum Schluss der Arbeit wird gezeigt, dass beim Eindampfen einer schwach alkalischen Lösung der Kalziumsalze der hier in Betracht kommenden Säuren Verluste an Milchsäure und Bernsteinsäure eintreten und dass eine Fällung von bernsteinsaurem Kalk durch 85-%igen Alkohol durch Gegenwart von Pepton verhindert wird. Dobriner.

Zum Nachweis kleiner Glycerinmengen liefert H. Wolff²⁾ einige Beiträge.

Eine Prüfung von verschiedenen Glykolpräparaten ergab, dass die Reaktion von Denigès³⁾, nach welcher das durch Bromwasser erhaltene Oxydationsprodukt mit einer Reihe von Reagenzien charakteristische Färbungen gibt, fast mit gleicher Intensität mit Glykol und Glycerin eintritt.

Bei unreinem technischen Glykol können bei der Akroleinprobe ebenfalls stark riechende Stoffe entstehen, und sind daher Verwechslungen nicht völlig ausgeschlossen, wenn man sich nur auf diese Geruchsprobe verlassen will. In solchen Fällen wird man vorteilhaft die Refraktion zu Hilfe nehmen können. Das Glycerin bzw. Glykol lässt sich, wie bei Glycerinbestimmungen im Wein, isolieren; mit der im Wassertrockenschrank getrockneten kleinen Flüssigkeitsmenge ist die Refraktion leicht zu bestimmen. Liegt dieselbe ausgedrückt in Graden des Zeisschen Butterrefraktometers über 15, so ist die Gegenwart von Glycerin neben Glykol anzunehmen. Liegt die Refraktion über 55, so ist die ausschliessliche Anwesenheit von Glycerin wahrscheinlich, während die Gegenwart von Glykol sehr wahrscheinlich ist, wenn die Refraktion unter 15 liegt.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. de France [4] 21, 136 (1917); durch Chem. Zentrbl. 88, II, 647 (1917). — ²⁾ Chem. Ztg. 41, 89/90, 608 (1917), — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 49, 699 (1910), und 50, 305 (1911).