

Koststickstoff unverdaut entführt worden ist, | im Auftreten des Darmstickstoffs u. a. erklären  
Unregelmäßigkeiten sich aus Unregelmäßigkeiten | lassen.

Periode	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kakao . . . . .	0	100	100	0	35	35	35	100 g
Kakao mit Öl in % . . . . .	0	34,2	15,2	0	34,2	15,2	16,8	34,2%
Kakaoeiweißstickstoff . . . . .	0	3,82	4,54	0	1,34	1,59	1,52	3,81 g
Verdaulicher Kosteweißstickstoff . . . . .	(13,10)	9,84	8,75	(8,75)	11,82	11,58	11,64	9,43 g
Verdauter Stickstoff . . . . .	(12,35)	9,49	8,44	(10,92)	11,20	10,65	10,28	10,31 g
Verdauter Stickstoff aus Kakao . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,88 = 23,09%
Differenz . . . . .	—	0,35	0,31	—	0,62	0,93	1,36	—
Unverdaulicher Kosteweißstickstoff . . . . .	(2,27)	2,11	2,07	(2,07)	2,21	2,20	2,20	2,14 g
Kakao stickstoff . . . . .	—	3,82	4,54	—	1,34	1,59	1,52	3,81 g
Sa. . . . .	(2,27)	5,93	6,61	(2,07)	3,55	3,79	3,72	5,95 g
Unverdauter Stickstoff . . . . .	(2,70)	6,77	7,38	(2,18)	3,81	4,10	4,46	5,67 g
Differenz . . . . .	—	0,84	0,77	—	0,26	0,31	0,74	—

Hier wird also das Eiweiß nur in der VIII. Periode verdaut, und zwar da auch nur zu 23,09%. Es scheint, diese Ausnützung ist lediglich dadurch erreicht, daß mit den 100 g Kakao gleichzeitig (ausnahmsweise) eine so große Quantität Käse (140 g) genommen worden ist, welcher zur Verdauung beigetragen hat.

Die Zahlen des Harnstickstoffs (verdauten Stickstoffs) lehnen sich denen des verdaulichen Koststickstoffs (aus Käse, Wurst und Brot) dicht an, sie sind nicht sehr verschieden von ihnen, in allen Perioden aber, mit Ausnahme der Periode VIII, kleiner! Man muß also aus dieser Differenz schließen, daß der Harnstickstoff ganz wesentlich von den löslichen Stickstoffkörpern der Kost herrührt, und daß der fehlende Teil vom Kakaopulver mechanisch fortgerissen, mit in den Kot entführt worden ist (welcher ja auch ein Plus von Stickstoff enthält). Es ist nicht anzunehmen, daß das weit verschlossene liegende Kakaoeiweiß angegriffen wird, bevor nicht das weit löslichere (und schon teilweise verdaute) Eiweiß des Käses, auch das der Wurst und des Brotes aufgezehrt ist. Sollte aber selbst in diesen Mengen Harnstickstoffs etwas Kakaostickstoff enthalten sein, so könnte dies nur einen unwesentlichen geringen Teil betragen, nicht ausreichend, das vom Kakao verursachte Defizit zu decken. Der Kakao entführt also nicht nur einen Teil des löslichen Kosteweißes mechanisch, sondern er verhält sich nach der Neumannschen Versuchsanstellung auch so, als ob sein gesamter Eiweißgehalt unverdaulich wäre, was doch, wenn wir die Eiweißausnutzung unserer Bäckereiprodukte in Betracht ziehen, sehr unwahrscheinlich ist.

Auch aus diesen Gründen muß einstweilen, bis neuere Untersuchungen ausgeführt sind, auf die alten Calorienzahlen und auf die denselben zugrunde liegenden Ausnützungswerte als bessere

Maße der Bewertung des Kakaos zurückgegriffen werden.

Zur Beurteilung des Kakaos als Genußmittel vermag allerdings eine zahlenmäßige Aufstellung des Wertes noch nicht stattzufinden, und wir haben uns lediglich an Echtheit, Güte, Reinheit und den Handelswert der Sorten desselben zu halten. Auch Neumanns Versuch liefert zur Bewertung des Kakaos als Genußmittel keinen Beitrag. Daß er infolge des Theobromingenusses an Kopfschmerzen erkrankte, rührt daher, daß er den Kakao in zu großen Quantitäten genossen hat. Das Theobromin ist in seiner Wirkung auf das Nervensystem etwa nur halb so stark als das Coffein. Eine Dosis von 1,5 g pro Tag dürfte kaum die Grenzen des Zutraglichen überschreiten; bei mehrtäglichem Gebrauch ist sie, wie es sich auch zeigte, nicht zu ertragen. Der 30% Öl enthaltende Kakao birgt etwa 2,3% Theobromin, ein Gehalt, welcher bei einem täglichen Genuß von 25—30 g Kakao nicht in Betracht kommt, d. h. in seiner Anreizung der Nerven nicht nachteilig, sondern nur angenehm anregend zu wirken vermag.

## Prüfungsbestimmungen für Zähigkeitsmesser nach Engler.

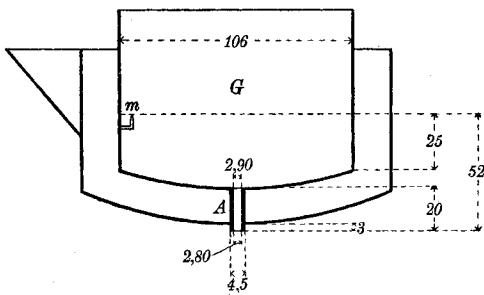
Gemäß einer Vereinbarung zwischen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg, dem Königlich Preussischen Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde-West und der Großherzoglich Badischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe gelten für die Prüfung von Englerschen Zähigkeitsmessern vom 1. April 1907 ab die nachfolgenden Bestimmungen.

Die Prüfung der Apparate erstreckt sich

1. auf die Abmessungen,
2. auf die Bestimmung der Ausflußzeit mit Wasser (Wasserwert).

## 1. Abmessungen und deren Fehlergrenzen.

Siehe Figur.



## a) Für das innen vergoldete Gefäß G:

	Fehlergrenze
Weite (innerer Durchmesser) . . . . .	106 mm $\pm$ 1,0 mm
Höhe des zylindrischen Teils unterhalb der Markenspitzen m . . . . .	25 „ $\pm$ 1,0 „
Höhe der Markenspitzen über der unteren Röhrenmündung . . . . .	52 „ $\pm$ 0,5 „

## b) Für das Ausflußröhrchen A:

Länge . . . . .	20 mm $\pm$ 0,10 „
Weite (innerer Durchmesser) oben . . . . .	2,90 „ $\pm$ 0,02 „
unten . . . . .	2,80 „ $\pm$ 0,02 „
der aus dem äußeren Gefäß unten hervorragende Teil des Röhrchens, Höhe . . . . .	3,0 „ $\pm$ 0,3 „
Breite . . . . .	4,5 „ $\pm$ 0,2 „

Das Ausflußröhrchen kann entweder ganz aus Platin hergestellt oder bloß mit einer genügend starken Platineinlage versehen sein. Die Innenwand des Röhrchens muß glatt und darf nicht wellig sein.

## 2. Bestimmung der Ausflußzeit mit Wasser (Wasserwert).

Die Bestimmung des Wasserwerts geschieht durch Ermittlung der Zeitdauer, welche 200 ccm destilliertes Wasser von 20° C gebrauchen, um aus dem bis zu den Markenspitzen gefüllten Gefäß auszufließen.

Zu diesem Behufe wird das innere Gefäß und das Ausflußröhrchen mit Äthyläther oder Petroläther, dann wiederholt mit Weingeist und zuletzt mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Hierauf wird der Zähigkeitsmesser so aufgestellt, daß die drei Markenspitzen in einer Horizontalebene liegen. Sodann wird ein Verschlußstift eingesetzt, der nur zur Prüfung des Apparats mit Wasser dient und vorher nie mit Öl in Berührung gekommen sein darf. Man füllt den Meßkolben bis nahe an den Rand mit destilliertem Wasser von 20° und gießt es in das innere Gefäß, welches dadurch bis etwas über die Markenspitzen gefüllt wird. Mittels des äußern Wasserbades hält man die Temperatur des Wassers im inneren Gefäß auf 20°. Als dann füllt man durch wiederholtes Lüften des Verschlußstiftes das Ausflußröhrchen ganz mit Wasser und benetzt die Fläche der unteren Mündung gehörig, so daß ein Tropfen hängen bleibt, der die ganze Fläche bedeckt. Um den Wasserstand auf

die Markenspitzen genau einzustellen, wird der Wasserüberschuß mittels einer kleinen Pipette bis zu den Markenspitzen abgesaugt. Nachdem der Apparat so zur Messung vorbereitet ist, zieht man den Verschlußstift ganz heraus und beobachtet mit einer Sekundenuhr oder einem Chronographen bei völlig ruhiger Wasseroberfläche die Anzahl Sekunden, welche vergehen, bis der Meßkolben genau bis zur Marke 200 ccm gefüllt ist. Der Versuch wird mehrfach wiederholt. Sobald drei höchstens 0,5 Sekunden voneinander abweichende Ergebnisse vorliegen, und die Werte nicht fortschreitend abnehmen, gilt die erste Versuchsreihe als beendet. Hierauf erfolgt nochmalige Reinigung des Apparats und Wiederholung der Versuchsreihe. Ergibt sich nun Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ersten Reihe, so ist von weiteren Versuchen Abstand zu nehmen, andernfalls sind sie bis zur Erzielung konstanter Ausflußzeiten fortzusetzen. Aus den 6 Werten der letzten beiden Versuchsreihen wird der mittlere Wert für die Ausflußzeit des Wassers gebildet und auf 0,2 Sekunden abgerundet im Prüfungsschein angegeben. Bei richtig gebauten Apparaten liegt die Ausflußzeit zwischen 50 und 52 Sekunden.

Genaue Bestimmungen müssen in einem Arbeitsraum von nahezu 20° ausgeführt werden.

Die zum Apparat gehörigen Thermometer müssen nach den Prüfungsbestimmungen für Thermometer vom 25./1. 1898 (Zentralblatt für das deutsche Reich Nr. 6 vom 11./2. 1898) geprüft sein. Als Meßkolben sind nach den Eichvorschriften für chemische Meßgeräte vom 2./8. 1904 (Mitteilungen der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission 2. Reihe Nr. 17 vom 10./8. 1904) auf A u s g u ß geeichte Kolben zu verwenden. Die Meßkolben sollen nur eine Marke bei 200 ccm haben, der Gesamthohl soll mindestens 260 ccm bei geeigneter Höhe (höchstens 23 cm) betragen. Vor jedesmaligem Gebrauch läßt man sie 1 Minute austropfen.

## 3. Prüfungsbescheinigung und Gebühren.

Die Zähigkeitsmesser, welche bei der Prüfung den vorstehenden Bestimmungen entsprechen, erhalten als Kennzeichen der vollzogenen Prüfung auf den Mantel des äußeren und des inneren Gefäßes sowie auf den Deckel seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

P T R, Reichsadler und Jahreszahl,

seitens der Großherzoglich Badischen Prüfungs- und Versuchsanstalt



und laufende Nummer.

Außerdem erhalten sie einen Prüfungsschein, in dem die Prüfungsergebnisse bezüglich der unter 1) angegebenen Abmessungen und der nach 2) bestimmten Ausflußzeit verzeichnet sind.

Die Gebühren für die Prüfung eines Zähigkeitsmessers (Bestimmung der Abmessungen und der Ausflußzeit) betragen 5 M.

Die Gebühren für die Prüfung der beigegebenen Thermometer berechnen sich nach den Prüfungsbestimmungen für Thermometer vom 25./1. 1898, diejenigen für den Meßkolben nach den oben angegebenen Eichvorschriften.

Die Gebühren betragen

für ein Thermometer bis	+50 °	0,60 M.
" " "	+200 °	1,30 M.
" " "	+300 °	2,20 M.

für einen Meßkolben mit Marke bei 200 ccm und Gehaltinhalt von mindestens 260 ccm 0,40 M.

Charlottenburg, den 1. April 1907.

## Eine neue Methode zur Bestimmung des Nickels.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von O. BRUNCK.

(Eingeg. den 7./5. 1907.)

Das Dimethylglyoxim ist von L. Tschugaeff<sup>1)</sup> als analytisches Reagens auf Nickel empfohlen und von K. Kraut<sup>2)</sup> zum qualitativen Nachweis minimaler Nickelmengen in Aschen benutzt worden. Dasselbe ist nach meinen Versuchen auch ein ausgezeichnetes Mittel zur quantitativen Bestimmung des Nickels und zu seiner Trennung von anderen Metallen, insbesondere von Kobalt. Versetzt man eine neutrale Nickelsalzlösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, so entsteht ein hochroter, krystalliner Niederschlag, dessen Menge sich zusehends vermehrt. Doch ist die Fällung infolge der lösenden Wirkung der bei der Reaktion frei werdenden Säure unvollständig; neutralisiert man diese aber mit Ammoniak, so läßt sich im Filtrate kein Nickel mehr nachweisen. Der Niederschlag ist sehr voluminös, läßt sich aber leicht filtrieren und auswaschen. Er enthält kein Krystallwasser und kann, da er erst bei 250° unzersetzt sublimiert, bei einer 100° übersteigenden Temperatur rasch getrocknet werden. Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_4H_{14}N_4O_4Ni$  und enthält 20,31% Ni. Der Umrechnungsfaktor ist also sehr günstig. Die mit einer Wägung samt dem Filter verbundenen Unzuträglichkeiten vermeidet man durch Anwendung eines Neubauer-Tiegels.

Kobalt wird unter diesen Bedingungen nicht gefällt; bei längerem Stehen scheidet sich aus der

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 144, 1905.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. **19**, 1793, 1906.

Lösung mitunter ein grüner, nicht näher untersuchter Niederschlag aus, der sich aber in heißem Wasser wieder löst. In stärkerer Konzentration wirken Kobaltsalze etwas lösend auf das Nickel-Dimethylglyoxim. Man verdünnt daher vor der Fällung so weit, daß in 100 ccm nicht mehr als 0,1 g Co enthalten ist. Daraus ergibt sich für die Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Co folgende Arbeitsweise:

Die neutrale oder schwach saure, entsprechend verdünnte Lösung wird heiß mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylglyoxim versetzt. Ein größerer Überschuß stört zwar nicht; doch wird man ihn mit Rücksicht auf den vorläufig noch etwas hohen Preis des Reagenses tunlichst vermeiden. Dann gibt man tropfenweise Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit ganz schwach danach riecht. Der Niederschlag wird noch heiß durch einen Neubauer-Tiegel filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, worauf man  $\frac{3}{4}$  Stunde bei 110—120° trocknet. Die ganze Analyse erfordert nicht mehr als eine Stunde Zeit. Sollen Nickel und Kobalt bestimmt werden, so ermittelt man die Summe beider Metalle durch Elektrolyse, löst in Salpetersäure, dampft mit Salzsäure ein und fällt Nickel in der beschriebenen Weise. Das Kobalt erhält man aus der Differenz.

Die nachstehenden Beleganalysen wurden mit Lösungen der Chloride beider Metalle ausgeführt, deren Gehalt durch Elektrolyse genau ermittelt war.

Nr.	Angewandt		Gefunden		Differenz
	Ni	Co	$C_4H_{14}N_4O_4$ Ni	entspr. Ni	
1	0,0405	—	0,1995	0,0405	+ 0
2	0,0476	—	0,2337	0,0475	— 0,0001
3	0,1014	—	0,4988	0,1013	— 0,0001
4	0,0476	0,0852	0,2348	0,0477	+ 0,0001
5	0,0476	0,1293	0,2337	0,0475	— 0,0001
6	0,0476	0,1704	0,2336	0,0475	— 0,0001
7	0,0810	0,2145	0,3980	0,0808	— 0,0002
8	0,1014	0,0852	0,4980	0,1012	— 0,0002

In ganz ähnlicher Weise läßt sich auch die praktisch wichtige Trennung des Nickels von Zink bewirken. Die Versuche werden auch auf andere Metalle ausgedehnt. Über dieselben wird später ausführlich berichtet werden.

Freiberg i. S., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

## Referate.

### 1. 3. Pharmazeutische Chemie.

**Verfahren zur Herstellung klarbleibender Tinkturen.** (Nr. 179 611. Kl. 30h. Vom 4./8. 1905 ab. Kolberger Anstalten für Exterikultur Wilh. Anhalt, G. m. b. H. in Kolberg.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung klarbleibender Tinkturen aus alkoholischen Auszügen von Vegetabilien, dadurch gekennzeichnet, daß die

mit Wasser verdünnten weingeistigen Auszüge mit einer heißen Lösung eines anorganischen Salzes der Borsäure (z. B. Natriumtetraborat) behandelt werden. *Wiegand.*

**Verfahren zur Herstellung von quecksilberhaltigen Salben und Ölen.** (Nr. 175 671. Kl. 30h. Vom 3./5. 1905 ab. Kirchhoff & Neirath in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von quecksilberhaltigen Salben und Ölen, dadurch ge-