

c) Als Nahrungsmittel für Schwindsüchtige.

In den letzten Jahren ist eine Anzahl sehr bekannter medizinischer Autoritäten für die Verabreichung großer Quantitäten von Lävulose gegen Schwindsucht im ersten und zweiten Grade eingetreten. Nach Ausspruch dieser Autoritäten wirkt die Lävulose in dieser Krankheit fast wie ein Specicum. Eine Heilung dieses traurigen Leidens ist in einer Reihe von Fällen dadurch erfolgt, daß man täglich einige Unzen Lävulose mit der Nahrung vermischt.

Ohne Zweifel wird die Verwendung von Lävulose für diesen besonderen medizinischen Zweck allgemein und besser bekannt werden, als sie jetzt ist, sobald Lävulose annähernd zum Preise des gewöhnlichen Zuckers hergestellt wird. Schwindsucht und tuberkulöse Leiden befallen wie bekannt den siebenten Teil der Bevölkerung der meisten Länder in Europa. Lävulose, einmal billig hergestellt, wird der Zucker sein, den die Schwindsüchtigen ausschließlich gebrauchen werden.

d) Als Nahrungsmittel für Säuglinge.

Viele medizinische Autoritäten haben während der letzten Dekade zu Lävulose geraten und solche an Säuglinge verabreicht, da Lävulose nicht die abführende Wirkung der Lactose hat. Medizinische Autoritäten haben ferner festgestellt, daß Lävulose ein ausgezeichnetes Mittel ist, um die Ernährung von Säuglingen, die an zehrenden Krankheiten leiden, zu verbessern. Lävulose trägt zum Körperbau der jungen Kinder bei, besonders solcher, welche nicht recht gedeihen wollen. Statt des Milchzuckers bewirkt die Lävulose regelmäßig eine Erhöhung des Gewichts von 300—400 g per Woche.

Prof. Fürrst sagt, daß Lävulose für die Ernährung junger Kinder dem Milchzucker vorzuziehen ist, weil sie süßer ist und keine abführende Wirkung besitzt. Lävulose ist auch eine ausgezeichnete Nahrung für Kinder, besonders jene, welche lungenleidend sind und an Skrofeln leiden.

Prof. Crisafi bestätigt diese Angabe.

2. In der Industrie.

a) In der Fabrikation von Canditen, Bonbons usw., wo sie das Auskristallisieren der Saccharose und das Trüben der klaren Ware verhindert.

b) In den Brauereien, wo sie die Glucose und den Invertzucker mit Vorteil ersetzen kann.

c) In der Fabrikation von Marmeladen, Gelés und konservierter Früchte, wo die Lävulose ein Auskristallisieren der Saccharose verhindert, ein Blindwerden, Trübwerden und Erstarren der Ware unmöglich macht.

d) In der Fabrikation von künstlichem Honig, da die Lävulose den Hauptbestandteil des natürlichen Honigs bildet. Der künstliche Honig, aus Lävulose hergestellt, bleibt klar und erstarrt nicht zu einer festen Masse.

e) In der Fabrikation von Champagner und zur Verbesserung der Weine, da die Lävulose hier gegenüber der Saccharose viele Vorteile bietet.

f) In der Fabrikation künstlicher versüßter Wässer da die Lävulose letzteren einen angenehmen Geschmack verleiht.

Das Inulin selbst könnte zum Brotbacken anstatt Weizen und Roggen verwendet werden.

Inulin gibt bei der Verdauung Lävulose anstatt Dextrose. Deshalb könnte das Inulinbrot ein ausgezeichnetes Brot für Diabetiker bilden.

Zur Praxis der kryometrischen¹⁾ Bestimmungen.

Von Dr. techn. PODA.

(Eingeg. den 13./4. 1908.)

Durch die Feststellung der Beziehung zwischen Gefrierpunkt und molekularer Konzentration der Lösungen, welche ihren Ausdruck in dem bekannten Raoul - van't Hoff schen Satze findet, haben die kryometrischen Methoden auch in der Praxis immer größere Bedeutung bekommen und immer ausgedehntere Anwendung gefunden. Es sei u. a. an die Untersuchung der Mineralwässer erinnert, wo seit langer Zeit die Bestimmung des Gefrierpunktes herangezogen wird zur Ermittlung der molekularen Konzentration, an die Anwendung der Kryometrie bei der Bestimmung des osmotischen Drucks von physiologischen Flüssigkeiten des Organismus, und weiter an die kryometrischen Bestimmungen der Milch zum Nachweis von Fälschungen.

Unter den verschiedenen Apparaten, die in der Praxis zu diesem Zwecke angewendet wurden, hat sich der bekannte Apparat von Beckmann infolge seiner einfachen Konstruktion und Billigkeit sowie Einfachheit der Methode, welche die Bestimmung mit geringen Substanzmengen ermöglicht, in der Praxis am meisten eingebürgert. Er ist für die Bedürfnisse der Laboratoriumspraxis ausgearbeitet worden und eignet sich hauptsächlich für rasche Bestimmungen mit geringer Substanzmenge, die keine große Genauigkeit verlangen, wie z. B. bei den Molekulargewichtsbestimmungen, wo es nur darauf ankommt; zwischen den verschiedenen Vielfachen das richtige Molekulargewicht zu wählen. Mit ihm läßt sich jedoch, nach Angabe des Autors²⁾, keine größere Genauigkeit als 0,010—0,005° erreichen, bei verd. Lösungen, wie z. B. bei Mineralwässern, kann infolgedessen der Fehler 10% und darüber betragen.

Für die genaue Kryometrie findet man allerdings in der Literatur eine große Anzahl von verschiedenen Apparaten und Methoden beschrieben, bei welchen die Fehler entweder durch besondere Konstruktion und Arbeitsweise eliminiert oder in Rechnung gebracht werden können. Hier sei u. a. der Apparat von Beckmann für genaue Bestimmungen³⁾ mit mechanischer oder elektro-

¹⁾ Die Gefrierpunktbestimmungsapparate werden kurz Kryoskope genannt. Da es sich doch hier um Apparate zu quantitativen Messungen handelt, so ist die Bezeichnung Kryometer zutreffender, gerade so wie u. a. im Gegensatz zu den Elektroskopen die Apparate für elektrische quantitative Messungen Elektrometer genannt werden.

²⁾ Z. physikal. Chem. 44, 181 (1903).

³⁾ Ernst Beckmann, Beiträge z. Bestimm. von Molekulargrößen; Z. physikal. Chem. 44, 161.

motorischer Rührung erwähnt, das Präzisionskryoskop von R a o u l t⁴⁾ mit Ätherkühlung und mechanisch betriebenem Rotationsrührer und die vielen anderen Apparate, die von mehreren Autoren zu wissenschaftlichen Forschungen verwendet wurden. Diese sind jedoch entweder kompliziert und kostspielig oder verbrauchen eine größere Substanzmenge oder endlich erfordern sie für exakte Resultate große Aufmerksamkeit, Übung und längere Zeit; sie fanden infolgedessen nur bei wissenschaftlichen Studien Anwendung, wo die erwähnten Momente wenig in Betracht kommen.

Um den Bedürfnissen der analytischen Praxis nach einer raschen, einfachen und zuverlässigen kryometrischen Methode nachzukommen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung bei der Untersuchung von Mineralwasser an der Quelle, wo bei möglichst großer Genauigkeit ein leicht transportabler und rasch arbeitender Apparat erforderlich ist, bin ich auf die Konstruktion nachstehenden Apparats gekommen.

Eine nähere Prüfung der mit ihm erhaltenen Resultate hat ergeben, daß sie recht gut mit denen der Präzisionskryoskope übereinstimmen; der Apparat bietet jedoch vor diesen den Vorteil

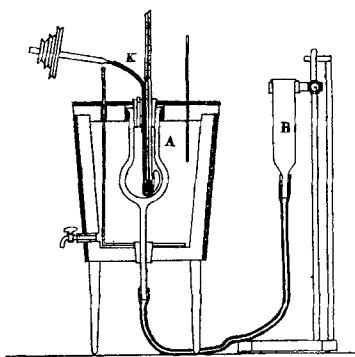


Fig. 1.

einer einfacheren und rascheren Arbeitsweise bei Anwendung relativ geringer Substanzmengen. Es sei mir daher gestattet, an dieser Stelle kurz darüber zu berichten.

Wie aus obenstehender Figur I zu entnehmen ist, zeichnet sich der Apparat durch zwei wesentliche Merkmale aus:

1. Die Isolierung. Das eigentliche Gefriergefäß A (Fig. 2) besteht aus einem doppelwandigen, weithalsigen Rundkolben aus starkem Glase, der innere Raum faßt bis zum Halse etwas über 80 cm. An der äußeren Wand ist unten eine starkwandige Röhre angesetzt, die mittels Druckschlauch (1 m) mit einem Niveaugefäß B verbunden ist. Zwischen innerem und äußerer Wand befindet sich ein etwa 5 mm starker Zwischenraum, welcher nach Bedarf durch Heben des Niveaugefäßes mit Quecksilber gefüllt werden kann⁵⁾; hierdurch wird eine gute Wärmeleitung zwischen Kältebad und Gefrier-

flüssigkeit hergestellt; durch Senken wird evakuiert und dadurch die Einwirkung des Kältebades plötzlich ausgeschaltet.

2. Der Rührer. Auf das Gefriergefäß wird ein dreimal durchbohrter Stopfen aus Kork aufgesetzt. In die zentrale Bohrung (1), durch welche der Rührer geht, ist zum Zweck besserer Beweglichkeit eine Metallhülse eingetrieben; durch die zweite (2) Bohrung wird das Beckmannsche Thermometer eingesteckt, eine dritte (3) etwas größere und verschließbare Öffnung dient zum Hineinlassen von Lösung, Substanz oder Eisstücken.

Der Rotationsrührer R, ein in seinem oberen Teil aus Nickel, in seinem unteren aus Platin hergestellter Draht ist unten abgeplattet, aufgebogen und etwa wie eine Schiffsschraube verbogen; er rotiert leicht um seine Achse, ohne Thermometer oder Glaswand zu streifen. Das Betreiben des Rührers geschieht am besten mit einem Motor (Elektromotor, Heißluftmotor oder Wasserturbine). Die Kupplung besorgt einfach ein starkwandiger Kautschukschlauch K mit enger Öffnung, der einerseits über den herausragenden Rührdraht und andererseits über die schräggestellte Metallwelle aufgezogen wird. Die Verbindung kann ebenfalls durch eine Stahldrahtspirale geschehen. Diese Winkelkupplung bietet den Vorteil, daß der Rührer infolge der elastischen Spannung des Verbindungsstückes in unregelmäßige Rotationsbewegungen gerät, und dadurch ein besseres Durchmischen der Flüssigkeit erreicht wird, welches noch durch die exzentrische Lage des Thermometers und durch die windschiefe Form des Rührers befördert wird.

Steht kein Motor zur Verfügung, so kann der Rührer durch die Hand betrieben werden, indem der Kautschukschlauch, oder die Drahtspirale in schräger Lage zwischen Daumen und Zeigefinger hin und zurückgedreht wird.

Um den Apparat für den Gebrauch herzurichten, stellt man ihn zuerst leer fertig zusammen, gießt vorsichtig in das Niveaugefäß, bei umgestürztem Gefriergefäß, nach und nach Quecksilber und sorgt durch leichtes Klopfen und durch Auftreiben der Luftblasen dafür, daß der Isolierraum, der Schlauch und ein Teil des Niveaugefäßes sich vollständig damit füllt. Der Gefrierapparat wird nun aufgerichtet und das Niveaugefäß am Stativ in einer solchen Höhe angeschraubt, daß das Quecksilber im Isolierraum gerade so hoch wie das äußere Kühlwasser zu stehen kommt. Darauf wird das Kühlwasser mit Kältemischung gefüllt und der Stopfen mit Thermometer und Rührer aufgesetzt. Mit einer gebogenen Pipette läßt man nun die Flüssigkeit in das Gefriergefäß einfließen, welches gerade bis zum Halse damit gefüllt wird, so daß der aufgebogene Teil des Rührers ganz bedeckt bleibt, darauf wird der Rührer in Bewegung gesetzt. Die Temperatur

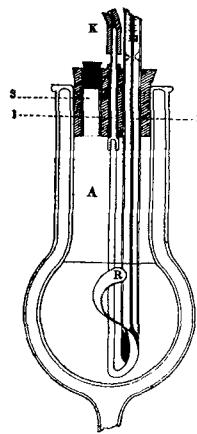


Fig. 2.

⁴⁾ F. M. R a o u l t, La Cryoscopie de Précision, Ann. Chim. 16, 1899.

⁵⁾ Das Prinzip der Anwendung von Quecksilber als wärmeleitendem Mittel ist schon von M. C. Dekhuyzen in seinem neulich patentierten Kryoskop benutzt worden. Vgl. d. Z. 1908, 746.

sinkt zuerst rasch, später etwas langsamer, ist nun die gewünschte Unterkühlung erreicht (was bei einer Badtemperatur von -3° innerhalb 5 Minuten geschehen ist), so senkt man das Niveaustativ so weit, bis der Isolierraum entleert ist, und das Quecksilberniveau in der aus dem Bade herausstehenden Röhre sichtbar ist. Die Einwirkung des Kältebades ist dadurch unterbrochen, die Temperatur des Gefrierbades geht nun noch etwa $0,1^{\circ}$ zurück und bleibt konstant (Überkaltungstemperatur S). Ohne den Rührer auszuschalten, leitet man in der üblichen Weise durch Einwerfen von Eissplitterchen das Gefrieren ein. Der Quecksilberfaden steigt rapid, erreicht aber schon nach anderthalb Minuten eine Maximalhöhe, die er während einer halben Stunde unverändert behält. Diese Maximaltemperatur gilt als scheinbare Gefriertemperatur C' , aus welcher der wahre Gefrierpunkt C berechnet werden kann.

Zur Wiederholung des Versuches, um die Richtigkeit des Resultates zu kontrollieren, hebt man das Niveaustativ auf die frühere Höhe. Das Quecksilber, welches sich inzwischen etwas erwärmt hat, bringt das von früherem Versuche ausgeschiedene Eis zum Schmelzen. Die Temperatur steigt um einige Grade, um gleich darauf wieder zu fallen; jetzt kann der Versuch in der erwähnten Weise wieder weitergeführt werden. Bei Einhaltung derselben Überkaltungstemperatur stimmen die Resultate vollkommen überein.

Ich führe zum Schluß einige Resultate an, die ich mit einem Elektrolyt und einem Nichtelektrolyt in verschiedener Verdünnung und mit verschiedener Überkaltungstemperatur erhalten habe.

Die Menge des durch das Gefrieren ausgeschiedenen Eises und die dadurch verursachte Konzentration der Lösung wurde in bekannter Weise mit Hilfe der Raoult'schen Formel⁵⁾ in Rechnung gebracht:

$$C = C'(1 - KS)$$

wobei die Konstante aus der Gleichung

$$K = (1 + \frac{r}{R}) \frac{1}{80}$$

für denselben Apparat ein für allemal berechnet wurde.

Bei meinem Apparat fand ich als Mittel von drei Bestimmungen (Mischungsmethode) als Wärmekapazität des Apparates $r = 9,30$, als Wärmekapazität der Lösung wurde ihr Volumen angenommen $R = 80$, eine Annahme, die bei sehr verd. Lösungen berechtigt ist. Aus diesen Werten berechnet sich $K = 0,0145$.

Der zweite Teil der Raoult'schen Formel, welcher auf die Eisausscheidung während des Gefrierens sich bezieht, gibt eine Korrektion kleiner als 0,001, ist daher im Vergleich zu der ersten zu vernachlässigen.

Den Fehler endlich, der durch die Einwirkung der Umgebung verursacht wird und nach Nernst und Begg⁶⁾ mit der Abkühlungsgeschwindigkeit, d. h. mit dem Abstand der Gefrier- von der Konvergenztemperatur wächst, und mit der Erwärmungsgeschwindigkeit, d. h. mit der Geschwindigkeit, mit welcher sich das Temperatur-

gleichgewicht einstellt, abnimmt, suchte ich einerseits durch die gute Isolierung, andererseits durch die Ausscheidung größerer Mengen Eis (größere Überkaltungen) und durch rasches und inniges Mischen auf einen möglicht kleinen Betrag herabzusetzen. Bei der getroffenen Anordnung kann man, ohne die Resultate zu beeinflussen, eine große Rührgeschwindigkeit einsetzen. Durch besondere Versuche konnte, selbst nach 22 Minuten langem Rühren mit einer Geschwindigkeit von 250 Touren pro Minute, keine Erwärmung konstatiert werden.

Elektrolyt (KCl).

m (1000 η) Mol im Liter Wasser	Bad- tempe- ratur	Über- kaltung S	C'	C	α gefun- den bei 0°	$\alpha =$ $100 \cdot \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ bei 18°
0,0102	-1,8	0,80	0,039	0,038	105	93,5
0,0220	-2,4	0,70 0,90	0,089 0,090	0,088 0,089	103 101	91,1
0,0534	-3,4	0,60 0,65	0,194 0,193	0,192 0,191	95 96	88,0
0,0671	-2,0	0,31 0,72	0,236 0,236	0,235 0,234	91 90	87,3
0,0954	-2,0	0,56 0,73	0,331 0,332	0,328 0,328	86,4 86,4	85,8
0,1230	-2,0	0,67 0,82	0,426 0,428	0,422 0,421	85,5 85,0	84,9
0,1797	-2,2	0,485 0,881	0,613 0,617	0,610 0,609	83,5 83,0	83,5
0,3018	-2,2	0,484 0,639	1,014 1,019	1,007 1,009	79,5 80,0	80,8

Nichtelektrolyt (Rohrzucker).

m (1000 η) Mol im Liter Wasser	Bad- tempe- ratur	Über- kaltung S	C'	C	$\frac{C}{m}$ gefunden	Kon- stante $0,02 \frac{T^2}{u}$
0,0095	-1,0	0,72 0,90	0,019 0,019	0,018 0,018	19,0 19,0	18,5
0,0166	-2,2	0,90 0,80	0,031 0,033	0,030 0,032	18,3 19,3	18,5
0,0245	-1,40	0,83 0,93	0,046 0,049	0,046 0,048	18,8 19,6	18,5
0,0430	-1,40	0,74 0,70	0,083 0,081	0,081 0,080	18,8 18,6	18,5
0,1196	-1,70	0,67 0,67	0,226 0,227	0,222 0,223	18,5 18,6	18,5
0,2200	-2,00	0,51 0,63	0,416 0,419	0,413 0,414	18,7 18,8	18,5
0,3589	-1,80	0,48 0,64	0,687 0,689	0,682 0,682	19,0 19,0	18,5

Der Grad der Überkaltung mußte jedoch etwas nach der Konzentration der Lösung gerichtet werden. Bei reinem Wasser (0-Punktbestimmung) und bei sehr verd. Lösungen, wo sich Eis in größeren zusammenhängenden Krystallen ausscheidet, die sich schwer verteilen lassen, war eine größere Überkaltung (etwa 1°), d. h. eine Ausscheidung größerer Eisquantitäten notwendig. Der Fehler durch die Konzentrationsänderung fällt hier nicht oder nur wenig in Betracht. Bei konzentrierteren Lösungen

⁵⁾ F. M. Raoult, Kryoscopie 1901.

⁶⁾ Z. physikal. Chem. 15, 681 (1894).

dagegen, wo bekanntlich das Eis in feinverteiltem Zustande ausfällt und infolge seiner größeren Oberflächen das Gleichgewicht rascher einsetzt, erreicht man dieselbe Wirkung durch die Ausscheidung einer kleineren Eismenge. Es war daher günstiger, mit kleineren Überkältingen ($0,5^{\circ}$) zu arbeiten, um die Korrektur für die Konzentrationsänderung auf einen kleinen Betrag zu reduzieren.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die aus den Kohlrausch'schen Zahlen durch Interpolation berechneten Dissoziationsgrade für 18° und die Raoult-van't Hoff'sche Konstante eingetragen. Die Übereinstimmung mit den ermittelten Werten, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Dissoziation bei niedriger Temperatur etwas größer ist, ist bei nicht sehr verd. Lösungen eine zufriedenstellende.

Bei stark verd. Lösungen fällt jedenfalls die Wirkung der Strahlung noch zu viel ins Gewicht. Bei Anwendung eines Apparates mit größeren Dimensionen und beim Arbeiten bei einer der Gefriertemperatur näherliegenden Konvergenztemperatur dürfte jedoch in dieser Richtung eine Besserung noch erreichbar sein.

Zur Geschichte des Cellarius-Turills.

Von Dr. THEODOR MEYER.

(Eingeg. d. 21.4. 1908.)

Die Besprechung, welche Dr. R. Cellarius in dieser Zeitschrift 21, 104 (1908) dem bekannten neuen Absorptions- und Kühlgefäß widmet, auf welches ihm und Lehmann in Muskau im Jahre 1899 das D. R. P. 106 023 erteilt wurde, kann ich nicht ohne Ergänzung passieren lassen. Denn der Leser muß aus dem Cellarius'schen Artikel, da dieser mit näheren Angaben zurückhält, und der Apparat nach Cellarius benannt worden ist, den Eindruck gewinnen, daß Cellarius der alleinige Erfinder desselben, so wie er heute vorliegt und von ihm beschrieben ist, sei. Es liegt mir fern, sein Verdienst schmäler zu wollen, indessen bin ich auch nicht gewillt, zuzugeben, daß mein bescheidener Anteil daran einfach ignoriert werde, wie es von Cellarius's Seite geschehen ist.

Mit Recht unterscheidet Cellarius zwei Formen des Turills. Form I ist der Gegenstand des genannten Patents und entspricht der darin gegebenen Beschreibung. Sie läßt sich nicht für Wasserkühlung verwenden.

Hierfür ist speziell Form II geeignet, an deren Konstruktion und Einführung Cellarius nur insofern Anteil hat, als die Idee dazu der durch das D. R. P. 106 023 gegebenen, die Form I betreffenden Anregung entsprungen ist. Ich habe diese neue Form, welche in Fig. 1 und 2 dargestellt ist, im Jahre 1901 konstruiert, weil ich für die Kondensation bzw. Absorption der konz. Salzsäuredämpfe des von mir ausgearbeiteten Oehler'schen Verfahrens¹⁾ ein mit wirksamer

Kühlung versehenes Turill dringend benötigte. Die neue Kühlabsorptionsbatterie, welche ganz der von Cellarius auf Seite 104 und 105 seiner Abhandlung gegebenen Beschreibung entspricht, bewährte sich für diesen Zweck vorzüglich, und sie wurde in der K. Oehler'schen Fabrik in größerem Maße eingeführt. Hieraus wohl hauptsächlich nahmen dann die deutschen Ton- und Steinzeugwerke in Charlottenburg Veranlassung, die Lehmann'sche Fabrik in Muskau, welche die Fabrikation bis dahin allein in Händen hatte, in ihren Besitz zu bringen und die Fabrikation mit besseren Mitteln

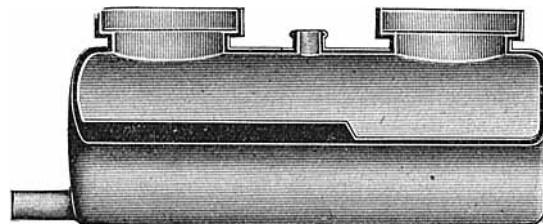


Fig. 1.

und geschulterten Arbeitskräften erfolgreich aufzunehmen.

Cellarius erwähnt nun noch eine III. Form, welche für solche Fälle Anwendung finden soll, wo es sich nicht um Absorption, sondern um eine möglichst wirksame, meist mit Abscheidung von Kondensat verbundene Kühlung von Gasen handelt; sie besteht, wie Figur 3 veranschaulicht, darin, Form II auf den Rücken zu legen und die Stutzen entsprechend verändert anzuordnen. Da in diesem Falle kein Flüssigkeitsstrom durch die Batterie zirkulieren soll, so sind die am tiefsten Punkt eines jeden Gefäßes angeordneten Stutzen

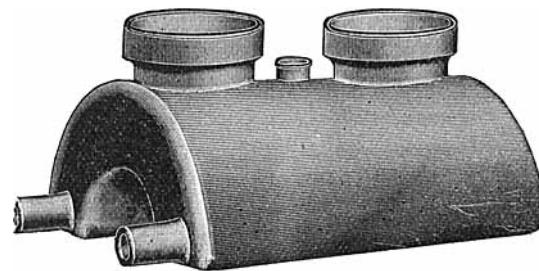


Fig. 2.

nicht untereinander verbunden, sie dienen lediglich zur Ableitung von abgeschiedenem Kondensat.

Auch an der Konstruktion dieses Apparates hat Cellarius keinen Anteil; sie ist das Verdienst von Dr. C. Uebel in Darmstadt. Ihre erste Einführung aber erfolgte gleichfalls in der Fabrik von K. Oehler in Offenbach. Mit entschiedenem Vorteil habe ich diesen bequem handlichen Apparat dort verwendet 1. zur Vorkühlung der heißen Salzsäuregase des Oehler'schen Verfahrens, 2. zur Nachkühlung der Salpetersäure-

¹⁾ Th. Meyer, Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure. Halle 1906, S. 61. — Chem.-Ztg. 1906, 104.