

thenen, sondern von bi- und polycyclischen Kohlenwasserstoffen herrührt.

Die oben beschriebene Formolitreaktion von Nastjukoff und die Ozonreaktion von Molinari werden von den Verff. auch als Untersuchungsmethoden für die Erdölprodukte in Vorschlag gebracht. Vielleicht wird in dieser Richtung auch die Wasserstoffreaktion von S. Fokin<sup>76)</sup> gute Dienste erweisen; nach den Untersuchungen dieses Autors wird Wasserstoff in Gegenwart von sogen. molekularem Platin von allen aliphatischen Doppelbindungen quantitativ addiert, von den aromatischen und alicyclischen Verbindungen dagegen gar nicht gebunden. Die auf 1 g Substanz absorbierten ccm H (bei 0° und 760 mm Hg gemessen) bezeichnet Fokin als die Wasserstoffzahl der Verbindung und findet theoretische H-Zahlen auch in denjenigen Fällen, in welchen die Bestimmung der Jodzahl versagt.

R. Kießling hat seine Verharzungsprobe für Schmieröle weiter ausgearbeitet<sup>77)</sup> und schreibt folgende Untersuchungsweise vor. Zur Harzbestimmung werden 50 g Öl mit 50 ccm einer wässrig-alkoholischen Natronlösung (aus 50 Gew. Teilen Alkohol + 50 Gew.-Teilen 7,5% NaOH), auf 80° erwärmt, 5 Minuten lang geschüttelt und die Harze aus der mit Salzsäure angesäuerten Lauge durch zweimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm Benzol extrahiert; die Bestimmung der koksartigen (?) Teile geschieht durch Fällung des Öls mit 500 ccm leichten Benzins. Beide Bestimmungen werden dann nach 50stündigem Erhitzen des Öls bei 150° und 250° wiederholt. Ein russisches Maschinenöl vom spez. Gew. 0,908 und Flammpunkt 215° (Brenken) ergab ursprünglich 0,210% Harz, nach 50stündigem Erhitzen bei 150°—0,637% Harz und 0,306% Koks; in einem pennsylvanischen Zylinderöl (Spez. Gew. 0,890; Flammpunkt 305°) fand Kießling ursprünglich 0,023% Harz, nach Erhitzen: 0,185% Harz und 0,020% Koks. Auch andere pennsylvanische Öle ergaben bei der Verharzungsprobe bessere Resultate als die russischen und besonders als die texasischen.

Eine hübsche Methode zur Unterscheidung des Erdölpechs (Destillationsrückstandes) von Naturasphalten beschreiben J. Marcusson und Eickmann<sup>78)</sup>. 10 g Pech werden in 15 ccm Benzol gelöst und mit 200 ccm Benzin (bis 80° siedend) versetzt, filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure gereinigt und das Benzin abdestilliert. Während nun dabei im Falle, daß ein Naturasphalt vorlag, ein bei 20° noch fließendes Öl zurückbleibt, ist der Rückstand vom Erdölpech infolge hohen Paraffingehalts salbenartig.

Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoff in Erdölen und Erdölprodukten schlägt Lidoff vor<sup>79)</sup>. Das Verfahren basiert auf Zersetzung der Substanz durch Glühen mit Magnesiumpulver und direkter Volummessung des dabei frei werdenden Wasserstoffs.

Bei der Untersuchung der Benzine mittels fraktionierter Destillation kann man nach Kießling<sup>80)</sup> die Abweichungen des Atmosphärendrucks vom Normaldrucke, welche  $\pm 5$  mm Hg nicht übersteigen, vernachlässigen; sind die Abweichungen größer, so müssen die Grenzen der Fraktionen um so viel verschoben werden, um wieviel Grade das Wasser bei gegebenem Drucke oberhalb oder unterhalb 100° siedet.

F. Schultz beschreibt<sup>81)</sup> ein für laufende Kontrolle ganz bequemes Schnellviscosimeter: eine 18—20 cm lange, mit einer empirischen Skala versehene Pipette; das Öl fließt aus der Pipette anfangs in einem ununterbrochenen Strahle aus; sobald aber sein Niveau bis zum gewissen Punkte gesunken ist, zerfällt der Strahl in einzelne Tropfen; dieser Punkt der Skala gibt das Maß für die Viscosität. Für Öle, deren Viscosität  $E_{20} = 30$  nicht übersteigt, soll der Methodenfehler nicht mehr als 0,5 betragen; bei Ölen mit größerer Viscosität wird der Einfluß der Temperatur zu groß.

Ein einfacher Dephlegmator für Naphthafraktionierungen, in Form des äußeren Mantels eines Liebig'schen Kühlers und mit Füllung aus Bleischrot, wird von V. Herr mit Erfolg benutzt<sup>82)</sup>.

Einen Martens-Pensky'schen Apparat mit elektrischer Heizung hat D. Hold e konstruiert<sup>83)</sup>.

Eine Modifikation des Kraemer-Sarnowschen Apparats zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Asphalten und Pechen, wobei der erweichte Asphalt statt des Quecksilbers durch Wasserdampf fortgedrängt wird, schlägt S. Thieberger vor<sup>84)</sup>.

Der Aufsatz von R. Kießling über die Wertbestimmung der Leuchterdöle<sup>85)</sup> ist in wenigen Worten schwer zu referieren, es sei daher auf das Referat in dieser Z. verwiesen.

## Über die Bestimmung des osmotischen Druckes.

Von Dr. J. KÖNIG und Dr. J. HASENBÄUMER.

Mitteilung der Landw. Versuchsstation Münster i. W.

(Eingeg. 25.3. 1909.)

(Schluß von S. 1018.)

Um die Brauchbarkeit des neuen osmotischen Verfahrens für die Bestimmung des Molekulargewichts noch weiter darzutun, haben wir dasselbe auch noch bei verschiedenen Zucker- und Dextrinarten geprüft. Die Stachyose, der bald die Molekularformel  $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3 H_2O$ , bald  $C_{36}H_{62}O_{31} \cdot 7 H_2O$  zugeschrieben wird, verdanken wir der Güte des Herrn Prof. Dr. E. Schulze in Zürich, der sie zuerst aus den Wurzeln der

<sup>80)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 695.

<sup>81)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 75.

<sup>82)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 13; diese Z. 21, 1662 (1908).

<sup>83)</sup> Petroleum 4, 14.

<sup>84)</sup> ibid. 3, 896.

<sup>85)</sup> Chem. Revue 1908, 212; diese Z. 22, 409 (1909).

<sup>75)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1140.

<sup>76)</sup> ibid. S. 700.

<sup>77)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 938.

<sup>78)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 965.

<sup>79)</sup> Neftjanoje Djelo 1908, Nr. 24.

Stachys tuberifera dargestellt hat, die Dextrinarten der Güte des Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner in München, aus seiner Restsammlung der bei dem Abbau der Stärke gewonnenen Präpa-

rate. Von der Stachyose wie den Dextrinen wurden gleiche Mengen Trockensubstanz für 11 mit der der Raffinose abgewogen. Die Ergebnisse waren folgende:

Verbindung . . . .	Glukose $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ $\frac{1}{50}$	Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ $\frac{1}{50}$	Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ $\frac{1}{50}$	Stachyose $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 8H_2O$ $\frac{1}{50}$	Säureachroodextrin I mit $\frac{1}{3}$ Achroodextrin II 0,36% Asche	Säureerythrodeextrin II 0,23% Asche	Diastatisches Achroodextrin 0,40% Asche	
Molekulargewicht .	180,12+18,01	342,22	504,32+90,10	504,32+54,56	?	?	?	
Abgewogen in 11 Oder Trockensubst.	3,963 g 3,602 g	6,844 g 6,844 g	11,888 g 10,086 g	11,188 g 10,086 g	11,330 g 10,086 g	11,200 g 10,086 g	11,250 g 10,086 g	
Ausgetretene Menge Öl <div><div></div><div>1. Tag</div><div>2. "</div><div>3. "</div><div>4. "</div><div>5. "</div><div>6. "</div><div>7. "</div><div>8. "</div><div>9. "</div><div>10. "</div><div>11. "</div></div>	Temperatur g	g	g	g	g	g	g	
	18,6	0,7400	0,7945	0,7185	0,7400	0,2410	—	—
	16,8	0,6555	0,6520	0,7245	0,6555	0,2210	—	—
	17,6	0,6940	0,7680	0,6965	0,6852	0,2375	0,0560	0,1355
	18,4	0,6550	0,6755	0,6920	0,7860	0,2360	0,1320	0,1535
	17,2	0,6685	0,7165	0,6600	0,6450	0,2448	0,0865	0,1055
	18,0	0,6940	0,6820	0,6730	0,6800	0,2567	0,0820	0,1070
	20,7	0,7252	0,7800	0,7345	0,7600	0,3050	0,1261	0,1590
	18,8	0,6418	0,5870	0,6550	0,6020	0,2440	0,0635	0,0800
	17,3	0,5830	0,6090	0,5650	0,5400	0,2380	0,0520	0,0845
	17,6	0,5900	0,6095	0,6045	0,6100	0,2660	0,0935	0,1195
	17,5	0,6000	0,5825	0,5955	0,6000	0,2520	0,0740	0,1120
Im ganzen Öl Oder Wasser Oder für 24 Stunden	18,0 7,2470 7,9717 0,725	7,4565 8,2021 0,746	7,3890 8,1279 0,739	7,3037 8,0341 0,730	2,7420 3,0162 0,274	0,7656 0,8422 0,094	1,0565 1,1621 0,129	
Reduziert auf 486,3 g Molekulargewicht <sup>18)</sup> . . . . .					0,264	0,091	0,124	

Hiernach ist die Stachyose ein wahres Trisaccharid wie die Raffinose. Für die drei Dextrine würde sich etwa folgende Molekularformel, auf Raffinose bezogen, berechnen:

1. Säureachroodextrin I +  $\frac{1}{3}$  Achroodextrin II  $\left\{ \begin{array}{l} 0,739 \\ 0,264 \end{array} \right. = 2,78 \text{ Raffinose} = 8,34 \text{ oder rund } (C_6H_{10}O_5)_8 \text{ bzw. } (C_{12}H_{20}O_{10})_4 \text{ 1252}$

C. J. Lintner<sup>19)</sup> findet für Säureachroodextrin I . . . . .  $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot H_2O$  979

2. Säure-Erythrodextrin IIa  $\left\{ \begin{array}{l} 0,739 \\ 0,091 \end{array} \right. = 8,12 \text{ Raffinose} = 24,36 \text{ oder rund } (C_6H_{10}O_5)_{24} \text{ bzw. } (C_{12}H_{20}O_{10})_{12} \text{ 3949}$

C. J. Lintner findet für Säureerythrodextrin IIa . . . . .  $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$  2918

3. Diastatisches Achroodextrin  $\left\{ \begin{array}{l} 0,739 \\ 0,124 \end{array} \right. = 5,96 \text{ Raffinose} = 17,88 \text{ oder rund } (C_6H_{10}O_5)_{18} \text{ bzw. } (C_{12}H_{20}O_{10})_9 \text{ 2898}$

C. J. Lintner findet für dieses Dextrin . . . . .  $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot H_2O$  1963

Mit Rücksicht auf diese Unterschiede in den von C. J. Lintner und uns gefundenen Ergebnissen — für Säureachroodextrin I kann allerdings keine Übereinstimmung erwartet werden, weil das von uns untersuchte nach Lintners Angaben noch  $\frac{1}{3}$  Achroodextrin II enthielt — haben wir die Bestimmungen noch öfters wiederholt, solange der Vorrat reichte, und dabei auch noch ein Erythrodextrin (Sre bezeichnet En I<sup>21)</sup>) hinzugezogen, welches uns C. J. Lintner nachträglich

zusandte, und für welches er selbst nach dem Raoult-Beckmannschen Verfahren ein Molekulargewicht von 3060 und 3220, im Mittel 3140, rund  $10(C_{12}H_{20}O_{10})$  fand.

Zu den einzelnen Versuchsreihen wurden jedesmal andere oder neu zubereitete, aber unter sich tunlichst übereinstimmende Osmometer verwendet. Die osmotische Wasseraufnahme wurde im Mittel von 7—10 Tagen gefunden:

Versuch	Mittlere Temperatur	Saccharose	Säureachroodextrin I mit $\frac{1}{3}$ Achroodextrin II	Säureerythrodextrin IIa	Erythrodextrin (Sre En I <sup>21)</sup> )	Diastatisches Achroodextrin
a	19,5°	0,769	—	—	0,128 <sup>20)</sup>	0,148 <sup>20)</sup>
b	19,7°	0,706	0,191 <sup>20)</sup>	0,101 <sup>20)</sup>	0,074 <sup>20)</sup>	— 21)

<sup>18)</sup> Ein Mol. Trisaccharid  $C_{18}H_{32}O_{16}$  (504,32) entspricht einem Dextrin  $C_{18}H_{30}O_{15}$  (486,3).

<sup>19)</sup> Berl. Berichte **26**, 2533 (1893) u. **28**, 1522 (1895). Das Molekulargewicht wurde nach dem kryoskopischen Verfahren (Raoult-Beckmann) bestimmt.

<sup>20)</sup> Diese Zahlen sind wie vorstehend reduziert.

<sup>21)</sup> In einem dritten, mit wenig durchlässigen Röhren angestellten Versuche wurde die osmotische Wasseraufnahme für Saccharose bei 18,1° mittlerer Temperatur zu 0,510 g, für diastatisches Achroodextrin zu 0,099 gefunden, woraus sich das Molekulargewicht zu 15,45  $(C_6H_{10}O_5)$  oder rund  $8(C_{12}H_{20}O_{10})$  berechnet.

Da die osmotische Wasseraufnahme äquimolekularer Mengen Saccharose (342,22) und Raffinose (504,32) gleich ist, so kann man aus diesen Zahlen direkt wie vorstehend das Molekulargewicht der Dextrine berechnen, und man erhält hiernach

Versuch a	—	—	—	—	10(C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> )	8(C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> )
„ b	—	—	6(C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> )	11(C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> )	14(C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> )	—

Die geringe Übereinstimmung der Werte besonders bei dem Erythro-dextrin (Sre En I<sup>1</sup>), die vermutlich auch von der Schwerlöslichkeit der Dextrine mit abhängen konnte, veranlaßte uns, die Versuche bei etwas höherer und stets konstanter Temperatur zu wiederholen. Zu dem Zweck haben wir ein größeres Wasserbad mittels einer elektrischen Wärmevorrichtung beständig auf 25° erwärmt und zur Einhaltung der Temperatur einen elektrischen Thermoregulator benutzt<sup>22)</sup>. Die Temperatur schwankte nach wiederholten Messungen zwischen 24,7—25,0°. Die einzelnen

Osmometer befanden sich in mit destilliertem Wasser gefüllten und mit passenden Zinkdeckeln bedeckten Bechergläsern, die in das größere Wasserbad gestellt wurden. Zu den Versuchen dienten wiederum, im Vergleich zu Saccharose und Raffinose, die vorstehenden Dextrinarten, von denen gleiche Mengen aschenfreie Trockensubstanz wie von der Raffinose angewendet wurden. Die Ergebnisse waren dieses Mal mit Übergehung der ersten Tage, in denen noch kein voller Temperaturausgleich angenommen werden konnte, folgende:

	Saccharose n 50	Raffinose n 50	Säureachroo- dextrin I + <sup>1</sup> / <sub>3</sub> Achroo- dextrin II	Erythro- dextrin I u. II β	Erythro- dextrin II α	Erythro- dextrin (Sre, En I <sup>1</sup> )
Abgewogen für 1 l	6,844 g	11,888 g	11,33 g	11,30 g	11,20 g	11,30 g
Aschenfreie Trockensubstanz	6,844 g	10,086 g	10,086 g	10,086 g	10,086 g	10,086 g
Ausgetretene Menge Öl	g	g	g	g	g	g
4. Tag .	0,7460	0,7685	0,2060	0,1555	—	0,0845
5. „ .	0,7520	0,7680	0,2190	0,1555	0,0735	0,0845
6. „ .	0,7650	0,7975	0,2410	0,1840	0,0985	0,1065
7. „ .	0,7525	0,7910	0,2510	0,1885	0,1035	0,0990
8. „ .	0,7525	0,7820	0,2450	0,1855	0,1130	0,0995
9. „ .	0,7515	0,7840	0,2630	0,1895	0,1145	0,0930
10. „ .	0,7490	0,7760	0,2665	0,1945	0,1225	0,0935
11. „ .	0,7190	0,7270	0,2570	0,1815	0,1055	0,0800
Im ganzen . . . .	5,9873	6,1940	1,9485	1,4345	(6 Tage) 0,6575	0,7355
Oder für 24 Stunden	0,7489	0,7743	0,2436	0,1793	0,1096	0,0915
Entsprechend Wasser	0,8232	0,8517	0,2679	0,1975	0,1208	0,1006
Dextrine reduziert auf 3C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,8375 <sup>23)</sup>		0,2582	0,1901	0,1164	0,0969

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht der Dextrine rund wie folgt:

—	—	5C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	7C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	11C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	13C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>
---	---	--	--	---	---

Eine Wiederholung dieses Versuchs bei ebenfalls 25° konstanter Temperatur ergab im Mittel folgende (bei den Dextrinen gleich reduzierte) Werte:

Wasseraufnahme .	—	0,8146	0,2629	—	0,1129	0,0942
Hiernach Molekular- gewicht (rund) .	—	—	5C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	—	11C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	13C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>

Man ersieht hieraus, daß bei Einhaltung einer konstanten Temperatur eine solche Übereinstimmung erzielt wird, wie sie für diese Art Untersuchungen wohl nur erwartet werden kann; auch

<sup>22)</sup> Die Vorrichtungen wurden von den „Ver-einigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“ in Berlin N., Scharnhorststr. 22, geliefert.

<sup>23)</sup> Die Unterschiede zwischen Saccharose und Raffinose müssen auf die Ungleichmäßigkeit der Osmometerwandung zurückgeführt werden, weshalb es richtig sein dürfte, aus beiden Werten das Mittel zu nehmen.

die Schwankungen in den Ergebnissen von Tag zu Tag sind geringer geworden; die allmähliche Abnahme bei Saccharose und Raffinose erklärt sich aus der eintretenden Verdünnung, die allmähliche Zunahme bei den Dextrinen aus ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser. Bei der vorstehenden Berechnung der Molekularformel haben wir die Zahlen abgerundet, also z. B. 9,3 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) = 5 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> gesetzt. Stellt man die in jedem Versuch wirklich berechneten Molekulargewichte zusammen, so ergeben sich folgende Werte:

Mittlere Temperatur während des Versuches	Säureachroodextrin I + $\frac{1}{3}$ Achroodextrin II	Erythroextrin II $\alpha$	Erythroextrin (SreEn 1 $^1$ )	Diastatisches Achroodextrin
18,0°	(1252)	(3949)	—	(2898)
19,5°	—	—	(3090)	2529
19,7°	1799	3404	(4639)	2504 <sup>24)</sup>
25,0°	1576	3496	4202	—
25,0°	1507	3511	4206	—
Mittel: <sup>25)</sup>	1629	3470	4204	2517
Eine Formel von verlangt	5C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> 1621	11C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> 3566	13C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> 4213	8C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> 2593

Diese Werte liegen sämtlich höher als die vorstehend von C. J. L i n t n e r angegebenen; für das Säureachroodextrin I konnte von vornherein keine Übereinstimmung erwartet werden, weil es, wie schon gesagt, noch  $\frac{1}{3}$  Achroodextrin II einschloß. Für die Unterschiede bei den übrigen Dextrinen könnte man die Ungenauigkeit des Verfahrens geltend machen. Indes fand C. J. L i n t n e r nach dem kryoskopischen Verfahren ähnliche Schwankungen, z. B. für das diastatische Achroodextrin 1800, 2100 und 1990, beim Achroodextrin 5600, 5760 und 6000 und beim Amylodextrin 17 000, 17 900 und 17 600 Molekulargewicht. Die Dextrine stehen zwischen den Krystalloiden und Kolloiden; man wird für sie bei vorstehenden Bestimmungen nie eine solche Übereinstimmung voraussetzen dürfen als bei den Krystalloiden. Auch enthielten die Dextrine noch geringe Mengen Mineralstoffe, die bei vorstehendem Verfahren vielleicht einen größeren Einfluß als beim kryoskopischen geäußert haben können.

Wir haben das Verfahren dann auch noch bei ganz konstanter Temperatur für verschiedene Salze angewendet, aber hierbei keine besseren Beziehungen wie früher gefunden; denn mit Erhöhung der Temperatur war die Diosmose naturgemäß gestiegen; nach 9 Tagen waren vom Chlorkalium z. B. 87,4%, vom Kaliumnitrat 83,3%, vom Kaliumsulfat 60,8%, vom Ammoniumsulfat 20,8%

diosmiert; die Chloride und danach die Nitrats diosmieren stets mehr als die Sulfate, und die Salze der fixen Alkalien immer mehr als die anderer Basen. Für diosmierende Salze, für die also die Membran nicht hemipermeabel ist, läßt sich das vorstehende Verfahren ebensowenig wie sonstige osmotische Verfahren anwenden, wenn man nicht gleichzeitig die Membranogene mit anwenden will.

Vielleicht aber läßt sich für diese Stoffe das Molekulargewicht in der Weise ermitteln, daß man mit Hilfe des vorstehenden Apparats den isotonschen Koeffizienten der Salze ermittelt. Füllt man z. B. das Osmometer innen mit einer nicht diosmierenden Substanz etwa  $\frac{n}{50}$  Saccharose, so soll theoretisch deren osmotischem Druck  $\frac{n}{100}$  Salpeterlösung das Gleichgewicht halten. Um dieses zu prüfen, haben wir 5 fast gleichdurchlässige Osmometer innen mit je  $\frac{n}{50}$  Saccharoselösung (6,844 g Saccharose in 1 l) gefüllt und diese in Außenlösungen gestellt, welche enthielten  $\frac{n}{100}$ ,  $\frac{n}{250}$ ,  $\frac{n}{500}$ ,  $\frac{n}{1000}$  Natronsalpeter oder destilliertes Wasser. Die Ergebnisse waren folgende:

Osmometer . . . . .	Nr. 1	2	3	4	5	
Innen-Flüssigkeit $\frac{n}{50}$ n. Saccharose . . . . .	6,844 g	6,844 g	6,844 g	6,844 g	6,844 g	
Außen-Flüssigkeit, . . . . .	destilliert.	$\frac{n}{1000}$	$\frac{n}{500}$	$\frac{n}{250}$	$\frac{n}{100}$	NaNO <sub>3</sub>
Oder Salpeter für 1 l . . . . .	0	0,085 g	0,170 g	0,340 g	0,850 g	„
Osmotische Wasseraufnahme für einen Tag im Mittel von 4 Tagen . . . . .	0,8741 g	0,7995 g	0,6692 g	0,5264 g	0	

Am 5. Tage trat eine Temperaturstörung bei diesem Versuch ein, weshalb er abgebrochen werden mußte. Bis dahin aber waren in keinem der Osmometer in der Innenflüssigkeit quantitativ bestimmbare Mengen Salpetersäure (oder Salpeter) nachweisbar.

Jedenfalls läßt sich aus diesem Versuch schließen, daß man nach dem vorstehenden Verfahren auch Molekulargewichtsbestimmungen von

diosmierenden Stoffen durchführen können. Man vergleicht zunächst in gleich durchlässigen Osmometern die osmotische Wasseraufnahme bestimmter Gewichtsmengen mit  $\frac{n}{50}$  Molekulargewicht, z. B. nicht diosmierender Saccharose, und kann aus den in den ersten Tagen, wo die Diosmose noch gering ist, aufgenommenen Wassermengen das Molekulargewicht annähernd be-

<sup>24)</sup> Die mittlere Temperatur bei diesem Versuch war 18,1°.

<sup>25)</sup> Mittel aus den am besten übereinstimmenden Werten.

rechnen. Darauf ermittelt man den isotonischen Wert, indem man in die Osmometer z. B.  $\frac{n}{50}$  Saccharoselösung gibt und diese in Lösungen des fraglichen Stoffes von wechselndem Gehalt stellt, bis man den Gleichgewichtszustand zweier Lösungen gefunden hat. Falls es sich in letzteren Lösungen um Salze handelt, wählt man zweckmäßig solche der alkalischen Erden, weil diese im allgemeinen weniger diosmieren als Alkalisalze.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit der Anwendung des Verfahrens liegt in der Beschaffung gut und gleich durchlässiger Tonzellen. Hat man diese aber einmal beschafft und sie in vorstehender Weise mit einer hemipermeablen Membran versehen, so lassen sich diese unter der oben angegebenen Aufbewahrungsweise mehrmals zu Versuchen benutzen, wie ebenso die Tonzellen, wenn sie unwirksam geworden sind, sich nach dem Entfernen der alten Membran und nach dem Auswaschen wiederholt mit einer neuen Membran versehen lassen. Bei nicht oder kaum diosmierenden Stoffen steht die mit diesen Osmometern gefundene osmotische

Wasseraufnahme im umgekehrten Verhältnis zur Größe des Molekulargewichts und im geraden Verhältnis zu der Anzahl der Ionen. Bei diosmierenden Stoffen kann man die Ermittlung des isotonischen Wertes hinzuziehen. Die Schwankungen in den Ergebnissen sind bei diesem Verfahren nicht größer als bei andern Verfahren zur Ermittlung des Molekulargewichts. Selbstverständlich kann es hierfür nur da in Anwendung kommen, wo die Bestimmung der Dampfdichte, der Erniedrigung des Gefrierpunkts und der Erhöhung des Siedepunkts versagen, oder wo osmotische Vorgänge überhaupt aufgeklärt werden sollen. Hierfür soll eine beständige Temperatur angewendet werden; aber eine konstante Temperatur von 25°, wie wir sie in den letzten Versuchen innehielten, empfiehlt sich nicht, weil der Leim in den Tonzellen trotz der Härtung mit Formalin durch das tagelange Hängen in Wasser von 25° allmählich anfängt aufzuweichen und dadurch die Ergebnisse beeinträchtigt. Wir werden daher die Versuche bei einer niedrigen, konstanten Temperatur von 18 oder 20° fortsetzen.

## Referate.

### I. 1. Allgemeines.

**H. Großmann.** Über den derzeitigen Stand der deutschen chemischen Literatur. (Sonderabdruck aus Chem. Industr. Weidmannsche Buchhdl.)

Das Schriftchen ist ein Apell an die chemische Industrie, unter Beiseitelassung der gewohnten Geheimniskrämerei das in ihren Archiven verborgene, wertvolle statistische Material zugänglich zu machen, natürlich nur soweit nationale oder internationale Konkurrenzrücksichten nicht im Wege stehen. Erst seit 1897 haben wir eine amtliche Produktionsstatistik, doch werden spezielle Angaben nicht gemacht. Amerika hat hingegen in seinen Zensusberichten ein ungleich wertvolleres Material. Einzelne Firmen und Interessentengruppen zeigen ja auch bei uns durch alljährliche Angaben ihrer Produktionsmengen Verständnis für diese Frage. Vorläufig ist also der Technologe und Volkswirtschaftler, der dieses Gebiet bearbeiten will, vor die undankbare Aufgabe gestellt, aus vielerlei Quellen das häufig unzulängliche oder veraltete Zahlenmaterial zusammenzutragen. Diese Quellen werden dann einzeln angeführt. Als solche verdienen auch Festschriften, Denkschriften, Geschäftsberichte u. dgl. Berücksichtigung. Natürlich muß der, welcher Erspreßliches leisten will, zugleich Nationalökonom und Chemiker sein. *Sf.* [R. 1662.]

**R. Zsigmondy.** Aus dem Gebiete der Kolloidchemie. (Österr. Chem. Ztg. 12, 100—102. 15./4. 1909. Auszug aus dem im österreichischen Ingenieur- und Architektenverein am 2./4. gehaltenen Vortrag.)

Über diesen Vortrag ist schon auf S. 860/61 dieses Jahrgangs eingehend berichtet worden.

*Sf.* [R. 1664.]

### 1. 3. Pharmazeutische Chemie.

**Ernst Beckmann (u. Bernh. Held).** Beiträge zur Beurteilung von Drogen. (Ar. d. Pharmacie 247, 110—120. 3./4. 1909. Leipzig.)

Das spezifische Gewicht eines Pflanzenauszuges gibt Aufschluß über die Extraktmenge desselben, die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung erlaubt festzustellen, wieviel Moleküle krystalloidischer Stoffe in diesem Extrakt vorhanden sind, oder welches mittlere Molekulargewicht das Extrakt besitzt. In analoger Weise lassen sich mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit, die im wesentlichen durch Salze, sowie deren Bestandteile, Säuren und Basen, nicht aber durch Kolloide und andere organische Stoffe bedingt wird, die in Lösung gegangenen Bestandteile näher charakterisieren. Weiterhin kann die sog. Zähigkeit oder innere Reibung für die Charakterisierung von Extraktlösungen herangezogen werden. Verf. führte erwähnte Bestimmungen an wässerigen Auszügen verschiedener Drogen, Rinden und Blättern aus. Der größeren Depression entspricht eine größere Leitfähigkeit, woraus hervorgeht, daß es im wesentlichen dieselben Substanzen — Salze — sind, welche Depression und Leitfähigkeit bedingen. Die Werte der inneren Reibung gehen mit den in der Lösung vorhandenen Extraktmengen durchaus nicht parallel, worin sich wiederum die Eigenart des Extraktes jeder Droge ausdrückt. Die kryoskopischen Werte von Roh- und Röstkaffee weichen nur wenig voneinander ab, und die Differenzen zwischen der Depression des Auszuges vor und nach der Bleifällung beider Sorten sind fast gleich groß. — Diejenigen von Souchong, Imperial- und Peccottee betragen 0,035; 0,028 und 0,038. Praktische Schlüsse lassen sich aus den letzt-