

nischer Natur enthalte. Dieses Sol dreht, in ein starkes Magnetfeld gebracht, die Polarisationssebene des Lichtes, dessen Strahlen in der Richtung der Kraftlinien des Magnetfeldes liegen, und zeigt magnetischen Dichroismus. Die Erscheinung tritt nur in heterogenen Gebilden auf und ist durch die Orientierung der kleinen Teilchen bedingt. Hieraus folgt aber, daß die Teilchen nicht nach allen Dimensionen gleich beschaffen sind, und es ist auf eine krystallinische Struktur derselben zu schließen.

Vielleicht die stärkste Stütze der Krystallinitätstheorie der Hydrosolteilchen liefern aber Zsigmondy'sche Untersuchungen. Dieser Forscher konnte nachweisen, daß in einer Lösung, welche in sehr starker Verdünnung ein schwach alkalisches Gold- oder Silbersalz und ein Reduktionsmittel, z. B. Formaldehyd, enthält, in der aber innerhalb längerer Zeit keine Metallhydrosolbildung erfolgt, sofort der Reduktionsprozeß eingeleitet wird, wenn schon fertig gebildetes Goldhydrosol zugefügt wird. Dabei wird das entstehende Sol um so stärker getrübt, es entstehen mithin um so größere Teilchen, je geringere Mengen Goldsol zum Reduktionsgemisch zugefügt wurden. Es wirken also die zugebrachten Goldteilchen als Keime und nur an ihnen scheidet sich das entstehende metallische Gold ab. In dem Vorgang muß man demnach ein vollkommenes Analogon zu der Erscheinung der Einleitung der Krystallisation in einer übersättigten Lösung oder überkalteten Schmelze durch eingebrachte Krystallkeime erblicken.

In der Kürze der mir zu Gebote stehenden Zeit konnte von einer erschöpfenden Behandlung des im Laufe von kaum einem Jahrzehnt geradezu lawinenhaft angewachsenen Gebietes der Kolloidchemie keine Rede sein. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, einige Kapitel, namentlich das der Elektrolytwirkung herauszuheben, die schon eine einigermaßen sichere theoretische Grundlage gewonnen haben. Es wird aber vielleicht aus meinem Vortrage hervorgegangen sein, ein wie weites Arbeitsfeld in fast jeder Richtung die Kolloidchemie noch darbietet, und sollte einer oder der andere von Ihnen durch meine Worte eine Anregung zur Weiterarbeit empfangen haben, so würde ich reichlich belohnt sein. [A. 181.]

## Über Anwendungen der arsenigen Säure in der Maßanalyse.

### I. Mitteilung.

#### Dextrosebestimmung, insbesondere im Harn, nach der Arsenjodmethode.

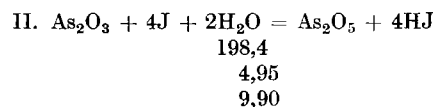
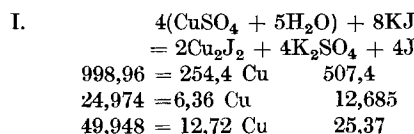
Von F. M. LITTERSCHEID und J. BORNEMANN<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 7./9. 1909.)

Die große Genauigkeit und Schnelligkeit der jodometrischen Methoden, die unterstützt durch die außerordentlich empfindliche und leicht erkennbare Jodstärkefärbung als Indicator immer

mehr Eingang in die Praxis gefunden haben, hat uns veranlaßt, auf eine früher von dem einen von uns veröffentlichte neue Anwendung<sup>2)</sup> der jodometrischen Messung zurückzugreifen. Es handelte sich dort um die maßanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium unter Zuhilfenahme der arsenigen Säure auf indirektem Wege. Die Möglichkeit, Kupfer außerordentlich genau maßanalytisch mit Jodkalium und arseniger Säure zu bestimmen ließ uns die Prüfung der Anwendbarkeit dieser Methode auf die quantitative Bestimmung der Zuckerarten aussichtsreich erscheinen. Die Methode schien auch von vornherein insofern besondere Vorteile zu bieten, als die nötigen Lösungen von Kupfersulfat und arseniger Säure leicht und mit großer Genauigkeit herstellbar und lange unverändert haltbar sind. Andererseits stellt die zur Verwendung kommende Lösung der arsenigen Säure gleichzeitig eine äußerst bequeme Standardlösung dar, die mit Vorteil zur Einstellung der erforderlichen  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung benutzt werden kann. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Das durch die zuckerhaltige Lösung aus alkalischer Kupferoxydsalzlösung ausgeschiedene Kupferoxydul sowie das noch unverändert in Lösung befindliche überschüssige Kupferoxydsalz werden in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von arseniger Säure durch Jodkalium quantitativ in Kupferjodür übergeführt, während das bei der Einwirkung von Kupferoxydsalz auf Jodkalium in essigsaurer Lösung frei werdende Jod gleichzeitig die in der Lösung vorhandene arsenige Säure partiell oxydiert. Der Überschuß der letzteren wird jodometrisch ermittelt.



Vorstehendes Formelbild illustriert den in Frage kommenden Reaktionsverlauf und die obwaltenden Gewichtsverhältnisse.

Um nun die Verwendbarkeit der Methode für Zuckerbestimmungen zu prüfen, stellten wir uns Traubenzuckerlösungen von bekannten verschiedenen Gehalten her und untersuchten, ob wir die wirklichen Gehalte der Lösung an Zucker mit Hilfe der neuen Methode auch wiederfinden konnten. Die Kupferlösung, mit der wir zuerst zu arbeiten versuchten, enthielt 24,974 CuSO<sub>4</sub> 5 aq. (entsprechend 6,36 g Cu), die Arsenigsäurelösung 4,95 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem Liter, entsprechend der früher für die Kupferbestimmung (l. c.) angegebenen Konzentration. Es stellte sich indessen alsbald heraus, daß bei dieser Konzentration nur genaue Werte erhalten werden, wenn die angewandte Traubenzuckerlösung weniger als 0,5% Traubenzucker ent-

<sup>1)</sup> Mitteilung aus dem städt. Untersuchungsamte in Hamm (Westf.).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1909 Nr. 29; Litterscheid. Zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium.

hält. Bei höherer Konzentration der Traubenzuckerlösung reichte der vorhandene geringe Überschuß an Kupfersalz nicht nur nicht aus, sondern es trat auch stets eine Gelbfärbung der zu titrierenden Flüssigkeit auf, die die Schärfe der Endreaktion ungünstig beeinflusste. Die Analyseergebnisse wurden jedoch für Traubenzuckerlösungen unter 1% ganz vorzüglich, als wir Kupfersulfat- und Arsenigsäurelösungen in der doppelten Konzentration, als sie zuerst benutzt wurde, anwandten, nämlich 49,948 g  $\text{CuSO}_4$  5 aq. und 9,9 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  pro Liter. Zur Erzielung quantitativer Reduktionsbedingungen fanden bei allen Versuchen die übliche Seignettesalzlösung (346 g Seignettesalz werden in 800 g Wasser gelöst, dazu 200 ccm Natronlauge, die 516 g NaOH im Liter enthält, gegeben, dann wird zu einem Liter aufgefüllt). Die Arsenigsäurelösung wurde in derselben Weise aus 9,9 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  hergestellt, wie es an anderer Stelle<sup>3)</sup> beschrieben ist, jedoch mit dem Unterschiede, daß statt 20 g nur 10 g Natriumbicarbonat zur Übersättigung Verwendung fanden. Die Einstellung der  $1/10$ -n. Jodlösung soll unter denselben Bedingungen erfolgen, unter denen der maßanalytische Versuch selbst verläuft. Hierzu eignet sich daher am besten die Arsenigsäurelösung (9,9 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  1000 ccm), von der man 10—20 ccm mit 400—500 ccm Wasser verdünnt, mit 5 g Natriumbicarbonat versetzt und nach Hinzufügen von Stärkelösung mit der einzustellenden  $1/10$ -n. Jodlösung titriert. Die  $1/10$ -n. Jodlösung ist normal, wenn für 10 ccm arsenige Säurelösung der angegebenen Konzentration 20 ccm Jodlösung verbraucht werden. Die Arbeitsweise ist die folgende:

Zuerst werden 50 ccm Kupfersulfatlösung (49,948 : 1000), dann 20 ccm der üblichen Seignettesalzlösung in ein Maßkölbchen von 200 ccm pipettiert und zum Sieden erhitzt, darauf gibt man 25 ccm der zu untersuchenden (höchstens 1%) Traubenzuckerlösung hinzu und erhält die Flüssigkeit vom beginnenden Sieden ab genau 2 Minuten im Sieden, am besten unter gelindem Umschwenken des Kölbchens, um Siedeverzüge zu vermeiden. Zu der heißen Flüssigkeit läßt man 50 ccm  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung (9,9  $\text{As}_2\text{O}_3$  : Liter) und dann 30 ccm Essigsäure von ca. 96% (Vorsichtig:  $\text{CO}_2$ -Entwicklung!) zufließen. Nunmehr wird mit fließendem Wasser sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Abkühlung werden nach und nach in ca. 6—8 Portionen 7 g jodsäurefreies Jodkalium unter Umschütteln und jedesmaligem Abwarten der eingetretenen Lösung und des Verschwindens der Jodfärbung zugesetzt. Hierbei geht sowohl das Kupferoxydul, als auch das noch unveränderte Kupferoxydsalz quantitativ in Kupferjodür über. Das öftere Umschwenken befördert die grobkristallinische Abscheidung des Jodürs und ist daher auf die leichte Filtrierbarkeit von gutem Einfluß. Nach Beendigung des Jodkaliumzusatzes füllt man zu 200 ccm auf und schüttelt während 10 Minuten — in dieser Zeit ist die Reaktion spätestens beendet — noch einige Male um. Der Niederschlag weist nach dieser Zeit die typisch schwach-rötliche Färbung des reinen Kupfer-

jodürs auf. Nun filtriert man durch ein 2—3faches Filter in ein trockenes Gefäß (oder zweckmäßigerweise in einen 100 ccm Maßkolben bis zur Marke). Es empfiehlt sich, das zurest Durchfließende (ca. 10 ccm) wegen der Adsorption des Filters nicht zu sammeln. 100 ccm des Filtrates werden in ein Becherglas oder Erlentmeyerkolben von 1 l Fassungsvermögen gebracht und ohne Rücksicht auf eine gelegentlich eintretende geringe Ausscheidung von Weinstein nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein mit 25%iger Natronlauge versetzt, bis die Essigsäure nur noch in geringer Menge vorwaltet. Nachdem nunmehr der Rest der freien Essigsäure mit Natriumbicarbonat abgestumpft ist, werden noch etwa 5 g Natriumbicarbonat zugegeben. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit auf 400—500 ccm wird nach Zusatz frischer Stärkelösung mit  $1/10$ -n. Jodlösung titriert. Die Titration ist beendet, wenn die Jodstärkefärbung mindestens zwei Minuten bestehen bleibt. Wenn man den Überschuß an freier Essigsäure mit (pyridinfreiem) Ammoniak so weit fortnimmt, daß eben noch freie Essigsäure in geringen Mengen vorwaltet, kann man die Titration des mit Wasser auf ca. 400 bis 500 ccm verdünnten aliquoten Teiles auch in dieser schwach essigsauren Lösung mit derselben Genauigkeit durchführen wie in bicarbonatalkalischer. Die Begründung für diese Tatsache ist bereits in der früheren Veröffentlichung über die Kupferbestimmung nach der Arsenjodmethode (l. c.) niedergelegt worden. Zum Verständnis der Berechnung des Traubenzuckergehaltes seien folgende Erwägungen angestellt: Kupfersalz und arsenige Säure sind bei allen Versuchen, wie sich bereits auch aus den oben aufgestellten Reaktionsgleichungen und den dort angegebenen Gewichtsmengen ersehen läßt, stets in äquivalenten Mengen, nämlich entsprechend je 50 ccm der Lösungen, zur Verwendung gelangt, so daß also 50 ccm der Kupferlösung bei Gegenwart von Jodkalium eben genau die in 50 ccm der arsenigen Säurelösung vorhandene Menge von  $\text{As}_2\text{O}_3$  restlos oxydieren. Wird also durch die Traubenzuckerreduktion ein Teil des Kupferoxydsalzes der oxydierenden Wirkung auf die vorhandene arsenige Säure entzogen, so bleibt am Schlusse der Reaktion ebensoviel an arseniger Säure, wie dem gebildeten Kupferoxydul entspricht, unverändert. Da nun 1 ccm der  $1/10$ -n. Jodlösung (12,685 g Jod : 1000 ccm) 0,5 ccm der arsenigen Säurelösung (9,9 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  : 1000 ccm) entspricht, wird durch jeden Kubikzentimeter Jodlösung bei der Titration des aliquoten Teiles des Reaktionsgemisches auch die entsprechende Menge an Kupfer, nämlich je 0,006 36 g, angezeigt, die durch den Traubenzucker in die Oxydulsalzform übergeführt ist.

Aus den bei der Rücktitration des aliquoten Teiles (100 ccm) verbrauchten Kubikzentimetern  $1/10$ -n. Jodlösung läßt sich demnach die für diesen Teil sich ergebende Menge an durch Traubenzucker reduziertem Kupfer durch einfache Multiplikation mit 0,006 36 berechnen. Anfänglich entnahmen wir aus der Allihn'schen Dextrose-tabelle den diesem berechneten Kupferwert entsprechenden Traubenzuckerwert. Dieser mußte dann noch zunächst verdoppelt werden, um den Betrag zu erhalten, der bei der Titration des gesamten

<sup>3)</sup> l. c. Chem.-Ztg. 1909, Nr. 29.

Reaktionsgemisches (200 ccm = 25 ccm angewendete Traubenzuckerlösung) gefunden worden wäre. Für 100 ccm Traubenzuckerlösung war dann noch mit 4 zu multiplizieren. Oder in anderen Worten; der in der Allihn'schen Tabelle abgelesene Wert für Dextrose wurde mit 8 multipliziert, um die in 100 ccm der zur Reduktion angewendeten Traubenzuckerlösung enthaltene Traubenzuckermenge zu finden. Die derart in zahlreichen Versuchen festgestellten Ergebnisse waren im Vergleich mit den tatsächlich vorhandenen Mengen Traubenzucker zwar schon bei bestimmten Prozentgehalten recht zufriedenstellend; es ergab sich aber, daß für die Erzielung genauester Werte die Verarbeitung der von uns auf empirischem Wege gefundenen Dextrosewerte (Vergleich der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung mit der tatsächlich in den Versuchen angewendeten Dextrosemenge) zu einer neuen, nur für unsere Methode gültigen Dextrosetabelle erforderlich war.

Bekanntlich wird jetzt allgemein angenommen, daß der Traubenzucker bei der Einwirkung auf alkalische Kupferlösung kein stöchiometrisch fixierbares Reduktionsvermögen ausübt, daß vielmehr nur bei Innehaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen und bei gleichzeitiger Anwendung ganz bestimmter Konzentrationen der Kupfersalz- und Traubenzuckerlösung sich auf empirischem Wege praktisch verwertbare Reduktionsbeträge festlegen lassen, die also nur für die besondere jeweilige Versuchstellung Geltung besitzen. Unsere mannigfaltigen Versuche haben auf diesem durch die bisherigen Erfahrungen vorgezeichneten Wege zu der oben niedergelegten Versuchsbasis geführt, auf der bei Innehaltung der beschriebenen Sonderbedingungen für Traubenzuckerlösungen bis 1% ein konstantes Reduktionsverhältnis zwischen Traubenzucker und alkalischer Kupferlösung erzielt wird. Unter den von uns näher angegebenen Bedingungen werden durch je 0,006 36 g in die Oxydulstufe übergeführtes Kupfer ( $0,006\ 36\ \text{Cu} = 0,5\ \text{ccm}$  der Kupfersulfatlösung 49,948 : 1000 ccm oder entsprechend dem Verbrauche von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in der skizzierten Versuchsanordnung) 0,003 27 g Traubenzucker angezeigt.

Die nachstehende Tabelle gibt zunächst (Spalte 2) die Mengen Traubenzucker an, die entsprechend dem Verbrauche an  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung für 100 ccm Filtrat (=  $\frac{1}{2}$  des gesamten Reaktionsgemisches) sich für das gesamte Reaktionsgemisch (200 ccm = 25 ccm der verwendeten Traubenzuckerlösung) berechnen. In Spalte 3 findet man den Traubenzuckerwert, der sich für 100 ccm der im Versuche verwendeten Traubenzuckerlösung berechnet. Hat man also von vornherein höchstens 1% Traubenzuckerlösungen (25 ccm) zur Bestimmung verwendet, so ergibt der dem Verbrauche an  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (für den aliquoten Teil 100 ccm) in Spalte 3 entsprechende Dextrosewert den Gehalt an Dextrose in 100 ccm der ursprünglichen Zuckerlösung direkt an. Hatte man jedoch die zu untersuchende Traubenzuckerlösung, um sie auf höchstens 1% zu bringen, verdünnt, so ist natürlich der in Spalte 3 abgelesene Dextrosewert noch entsprechend zu erhöhen.

1	2	3
Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Jod- lösung für $\frac{1}{2}$ Ge- samtvolumen = 100 ccm Filtrat ccm	Dextrose in 25 ccm der angewandten Traubenzucker- lösung mg	Dextrose in 100 ccm der angewandten Traubenzucker- lösung mg
1,0	6,5	26,1
2,0	13,0	52,3
3,0	19,6	78,4
4,0	26,1	104,6
5,0	32,7	130,8
6,0	39,2	156,9
7,0	45,7	183,1
8,0	52,3	209,2
9,0	58,8	235,4
10,0	65,4	261,6
11,0	71,9	287,7
12,0	78,4	313,9
13,0	85,0	340,0
14,0	91,5	366,2
15,0	98,1	392,4
16,0	104,6	418,5
17,0	111,1	444,7
18,0	117,7	470,8
19,0	124,2	497,0
20,0	130,8	523,2
21,0	137,3	549,3
22,0	143,8	575,5
23,0	150,4	601,6
24,0	156,9	627,8
25,0	163,5	654,0
26,0	170,0	680,1
27,0	176,5	706,3
28,0	183,1	732,4
29,0	189,6	788,6
30,0	196,2	784,8
31,0	202,7	810,9
32,0	209,2	837,1
33,0	215,8	863,2
34,0	222,3	889,4
35,0	228,9	915,6
36,0	235,4	941,7
37,0	241,9	967,9
38,0	248,5	994,0
39,0	255,0	1020,2
40,0	261,6	1046,4

Für die Dezimalen sind die Werte folgender Interpolierungstabelle einzusetzen, nämlich:

0,1	0,6	2,6
0,2	1,3	5,2
0,3	1,9	7,8
0,4	2,6	10,4
0,5	3,2	13,0
0,6	3,9	15,6
0,7	3,3	18,3
0,8	5,2	20,9
0,9	5,8	23,5

Um dem interessierten Praktiker eine bequeme Nachprüfung der Arsenjodmethode zu ermöglichen, schien es zweckmäßig zu sein, zu untersuchen, ob sie auch bei Verwendung der üblichen Fehling'schen Lösung zufriedenstellende Resultate liefert.

Die arsenige Säurelösung mußte naturgemäß dem Kupfergehalte der Fehling'schen Lösung (69,278 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  : 1000 ccm) angepaßt werden. Es wurden daher 13,732 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in der oben mitgeteilten Weise zu 1 l Wasser gelöst.

Die Versuchsanordnung wurde in Anlehnung an die Methode der gewichtsanalytischen Dextrosebestimmung wie folgt gewählt: Es wurden im 200 ccm-Maßkolben

30 ccm Fehling I  
30 „ „ II

zum Sieden erhitzt, sodann (ohne weitere Verdünnung) 25 ccm Traubenzuckerlösung (von höchstens 1%) zugefügt und die Mischung 2 Minuten lang im Sieden erhalten. Im übrigen wurde nach Zusatz von 30 ccm der arsenigen Säurelösung (13,732 g : 1000 ccm) und von 40 ccm Essigsäure (von ca. 96%) und 8 g Jodkalium, wie oben bei den anderen Versuchen beschrieben ist, verfahren. Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, daß unter den gewählten Bedingungen genau 1%ige Traubenzuckerlösungen nach der Reduktion noch erhebliche Mengen unveränderten Traubenzuckers enthielten, die sich auf weiteren Kupfersalzzusatz zum Nachweis bringen ließen. Übrigens zeigten Versuche, die unter Einhaltung der für die gewichtsanalytische Bestimmung vorgeschriebenen Verhältnisse [nämlich je 30 ccm Fehling'scher Lösung I und II, der Verdünnung mit 60 ccm Wasser und unter Anwendung von 25 ccm 1%iger Traubenzuckerlösung] ausgeführt wurden, daß auch auf diese Weise keine quantitative vollständige Reduktionswirkung zu erzielen ist, daß sich also auch hier im Filtrate vom abgeschiedenen Kupferoxydul nach weiterem Zusatz von Kupfersalzlösung Traubenzucker nachweisen läßt.

Mit der Jodarsenmethode wurden unter Benutzung obiger Verhältnisse und der Allihn'schen Tabelle entsprechend dem vorstehenden Befunde nur bei Traubenzuckerlösungen unter 0,75% zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Da indessen sich sehr oft infolge der größeren Konzentration zusammen mit dem Kupferjodür auch erhebliche Mengen Weinstein abschieden, die das gesuchte Resultat natürlich etwas verschlechterten, müssen wir von der Verwendung der Fehling'schen Lösung bei der Ausführung der Arsenjodmethode abraten; die kleine Mühe der Herstellung der Kupfersulfatlösung und arsenigen Säurelösung in der von uns oben angegebenen Konzentration wird durch die Genauigkeit der sich mit diesen bei Verwendung der von uns ausgearbeiteten Spezialtabelle ergebenden Resultate völlig aufgewogen.

Die Bestimmung der Dextrose im Harn nach der Arsenjodmethode zeitigt äußerst scharfe Resultate. Im allgemeinen wird man in der Praxis zwar nur dann die bequemere polarimetrische Bestimmung des Traubenzuckers im Harn als unzulänglich verwerfen, wenn neben Traubenzucker die Gegenwart anderer optisch aktiver und nicht ohne weiteres zu eliminierender Stoffe vermutet wird. Oft wird aber die Notwendigkeit vorhanden sein, das Ergebnis einer polarimetrischen Dextrosebestimmung mit dem einer exakten gewichts- oder maßanalytischen zu vergleichen, um die Gegenwart anderer optisch aktiver Stoffe, insbesondere der

linksdrehenden  $\beta$ -Oxyisobuttersäure, erkennen zu können. Ob in der Tat aus der polarimetrischen Feststellung bei Gegenwart von  $\beta$ -Oxyisobuttersäure in Traubenzuckerhaltigem Harn und aus dem Ergebnis der Traubenzuckerbestimmung nach der Arsenjodmethode (unter Berücksichtigung des sich aus dem maßanalytischen Ergebnis berechnenden Polarisationswerte) ein mehr oder weniger sicherer Schluß auf die im Harn neben Traubenzucker tatsächlich vorhandenen Mengen an  $\beta$ -Oxyisobuttersäure gezogen werden kann, sollen spätere Untersuchungen zeigen.

Vor der Ausführung der Bestimmung der Dextrose im Harn ist in üblicher Weise auf Eiweiß (Entfernung mit Salpetersäure) und Schwefelwasserstoff (Entfernung durch Schütteln mit fein verteiltem Bleiweiß) Rücksicht zu nehmen. Hochgestellte und dunkle Harn sind durch Behandlung mit wenig Blutkohle zu entfärben.

Der auf den Traubenzuckergehalt zu untersuchende Harn muß, falls sein Gehalt an diesem nicht unter 1% liegt, auf eine entsprechende Verdünnung gebracht werden. Meist wird man ja bereits polarimetrisch über den ungefähren oder wahrscheinlichen Gehalt des zu prüfenden Harnes an Traubenzucker orientiert sein, anderenfalls läßt sich die nachstehende Vorprüfung ohne besondere Mühe zur Feststellung verwerten, ob der Harn unter 1% Traubenzucker enthält oder nicht. Zu diesem Zwecke bringt man genau je 5 ccm der Komponenten der üblichen Fehling'schen Lösung und ungefähr 40 ccm Wasser in ein Kölbchen, erhitzt zum Sieden und setzt 4,7—4,8 ccm (also etwas weniger als eine 5 ccm-Pipette faßt), des betreffenden Harnes zu, siedet 2 Minuten lang und filtriert, falls die überstehende Flüssigkeit nicht noch deutliche Blaufärbung zeigt, durch ein vierfaches kleines Filter, welches man vorher vollständig angesetzt und sorgfältig den Trichterwandungen angelegt hat. Das Filter wird stets nur zur Hälfte mit der Flüssigkeit beschickt. Einen Teil des Filtrates prüft man nach der Übersättigung durch Essigsäure mit einigen Tropfen frischer Ferrocyaniumlösung auf Kupfer. Ebenso gut und schnell kann man die Prüfung auf etwa noch vorhandenes unreduziertes Kupfersalz bei einiger Übung und Vorsicht in der Weise ausführen, daß man von der siedend heißen Flüssigkeit ca. 2 Tropfen auf eine dreifache Schicht Filtrierpapier aufbringt, und, wenn die Flüssigkeit farblos auf der Rückseite durchgedrungen ist, diese Stelle der Rückseite mit einem Tropfen Schwefelwasserstoffwasser oder mit einem Tropfen essigsäurehaltiger frischer Ferrocyaniumlösung in Berührung bringt. Fällt die Kupferreaktion noch deutlich positiv aus, so enthält der Harn weniger als 1% Traubenzucker und kann direkt nach der Arsenjodmethode untersucht werden. Bei Harnen bis zu einem Traubenzuckergehalt von 1—5% genügt eine fünffache Verdünnung. Will man feststellen, ob der zu untersuchende Harn mehr als 1%, aber weniger als 5% Traubenzucker enthält, so stellt man die oben skizzierte Vorprüfung auch noch in gleicher Weise unter Verwendung von nur 2,3 ccm Harn an.

Die Ausführung der Untersuchung geschieht im übrigen genau so, wie es von uns für Dextrose-

bestimmungen oben allgemein angegeben wurde. Der Dextrosegehalt wird der obenstehenden Tabelle entnommen und eventuell entsprechend der vorgenommenen Verdünnung erhöht. Die Resultate waren in allen unseren sehr zahlreichen Versuchen konstant von außerordentlicher Genauigkeit.

## Eine Metallbeize.

Von GEORGES DE VOLDERE, Ingenieur.

(Eingeg. 5./10. 1909.)

Das Chlorür des Zinks und Ammoniums, nach der Formel  $\text{ZnNH}_4\text{Cl}_2$  ist eine Metallbeize par excellence, die den gewöhnlich verwendeten weit überlegen ist. Nach der von mir gewählten Darstellungsweise erhält man es in Form einer glasigen, durchscheinenden, brüchigen Masse von leicht bräunlicher Farbe, die von der relativen Reinheit der bei seiner Darstellung verwendeten Materialien abhängt. Wegen seiner hygroskopischen Beschaffenheit muß man es in gut geschlossenen Büchsen aufbewahren; mit der Länge der Zeit bedeckt es sich mit einer milchigweißen Schicht, die mehr oder weniger dick ist. Aber wenn man die Masse von neuem schmilzt und während einiger Augenblicke erhitzt, nimmt sie nach dem Wiedererkalten ihr ursprüngliches glasiges Aussehen wieder an. Durch Wasser wird die Verbindung in weißes, gallertartiges, basisches Zinksalz verwandelt, das in Wasser unlöslich, aber in Mineralsäuren löslich ist.

Man kann die Beize auf zwei verschiedene Arten verwenden. Entweder reibt man mit einem Stück Beize das Metall ein, das bis zu der zum Schmelzen des Lötmittels hinreichenden Temperatur erhitzt ist, in derselben Weise, wie man mit dem Ammoniumsalz verfährt, oder man schmilzt zuvor das Beizmittel in einem Behälter und trägt es mittels einer harten Bürste auf die zu lötenden Teile des Metalles auf. Für diese Metallbeize, die mir ausgezeichnete Resultate geliefert hat, habe ich nach einer jedermann bequem zugänglichen Darstellungsweise gesucht.

Die Methode besteht darin, in geeigneten Verhältnissen Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) zu mischen und sodann in der weiterhin beschriebenen Weise zu behandeln. Vor allem gebe ich den reinen Produkten den Vorzug. Denn bei Verwendung des technischen Zinkchlorids z. B. erhält man im Verlauf der Operation einen mehr oder weniger reichlichen Schaum, der die Ausbeute verringert; außerdem ist das derart erhaltene Produkt unansehnlicher. Übrigens ist auch der Preisunterschied nur geringfügig. Ich empfehle also gereinigtes Zinkchlorid, in Pulverform und eisenfrei, und chemisch reines Ammoniak vom spez. Gew. 0,925 (22° Bé.).

Nach der Konstitutionsformel sind erforderlich: 88,3 g wasserfreies Zinkchlorid, 11,7 g Ammoniakgas entsprechend 58,5 g oder 63,2 ccm Ammoniakwasser von 22° Bé. Zur Darstellung eines Kilogramms Beize nimmt man also 883 g Zinkchlorid und 632 ccm Ammoniak von 22° Bé. oder besser 650 ccm, um die Verluste auszugleichen.

In ein Behältnis, z. B. aus emailliertem Eisenblech, trägt man das Zinkchlorid ein, das man

in destilliertem Wasser auflöst. Alsdann gießt man in kleinen Portionen allmählich Ammoniak hinzu, wobei man beständig mit einem Zinkblech oder einem starken Glasstabe rührt. Die Temperatur steigt erheblich, und um Verspritzen und zu große Verluste von Ammoniak zu vermeiden, wartet man mit dem Zugießen jeder weiteren Portion, bis die Masse etwas erkaltet ist. Am besten führt man diese Operation im Freien oder in einem guten Abzug aus.

Man erhält so eine weiße, milchige, gallertartige Masse, aus der man nun das ganze Wasser verjagen muß. Diese Operation erfordert gewisse Vorsichtsmaßregeln, um das Verspritzen zu vermeiden, das eintritt, sobald die Temperatur zu hoch steigt; die Anwendung eines Sandbades ist deshalb anzuraten. Die Verdampfung dauert dann zwar länger, erfordert aber wenig Beaufsichtigung. Die Darstellung geht ihrem Ende entgegen, wenn die Masse von dem ursprünglich milchigen Zustande in einen durchsichtigen übergeht, ähnlich einem dicken Öl. In diesem Augenblick bewirkt man das Erhitzen in der Weise, daß man regelrechtes Kochen herbeiführt, weil das Verspritzen nicht mehr zu befürchten ist. Nach Verlauf einiger Minuten läßt man einige Tropfen der Flüssigkeit auf eine Glasplatte fallen. Werden diese nach einiger Zeit undurchsichtig, fährt man mit Kochen fort, bis bei einem analogen Versuch die Probe durchsichtig bleibt und ziemlich schnell fest wird. Man gießt darauf das erhaltene Produkt in eine Schachtel aus Zink, in der Weise, daß die fest gewordene Masse nur 4—5 cm Dicke hat. Man läßt an recht trockenem Ort erkalten; um die Beize herauszubekommen, genügt es, den Boden der Schachtel zu klopfen.

Rechnet man das Zinkchlorid zu 48 M für 100 kg und das Ammoniak von 22° Bé zu 28 M so belaufen sich die Gestehungskosten des Beizmittels auf ungefähr 0,64 M. für 1 kg. [A. 193.]

## Zuschrift an die Redaktion.

Die von Paul Pikos S. 2235 beschriebene „Eigentümliche physiologische Reaktion des russischen Kienöls“ läßt sich vielleicht rein physikalisch erklären. Von den Pferden steigt auch ohne Vorhandensein einer sichtbaren Schweißbildung Wasserdampf auf, und es ist sehr wahrscheinlich, daß die in der Luft vorhandenen Terpinöldämpfe diesem Wasserdampf Kondensationskerne liefern, deren Vorhandensein zur Bildung sichtbarer Nebel führt. Solche Kondensationskerne entstehen z. B. bei der langsamen Oxydation des Phosphors und sind in der Phosphor-„Emanation“ von Barus nachgewiesen worden. Sie entstehen nach den Untersuchungen von R. v. Helmholtz und Richarz auch bei verschiedenen anderen langsamen Oxydationen. Es liegt nahe, im vorliegenden Falle die Bildung von Kondensationskernen infolge Autoxydation der Terpinöldämpfe anzunehmen, so daß die etwas unwahrscheinliche Annahme einer Kondensation von Terpenen mit Ammoniak entbehrlich wird. Ausführlichere Mitteilungen über das sog. „Dampfstrahlphänomen“ finden sich auf S. 294 der „Capillarchemie“ von H. Freundlich.