und Magnesiumhydroxyd. Dieses Gemisch findet schon jetzt in der Landwirtschaft vielfach Verwendung als Düngemittel, doch hat die kontrollierende Untersuchung desselben in den zuständigen Laboratorien bei der Bestimmung des Wassergehalts keine einheitlichen Werte ergeben. Das mag damit zusammenhängen, dass in diesem Düngemittel ausser der anhängenden Feuchtigkeit noch das Kristallwasser des Kalziumchlorids und das Wasser in den Hydroxyden von Kalzium und Magnesium vorhanden ist.

Der Verfasser hält es nur für nötig, das nicht chemisch gebundene Wasser und den leichter abspaltbaren Teil des Kristallwassers des Kalziumchlorids zu ermitteln und schlägt zu diesem Zweck folgendes Verfahren vor:

Von der in der für Handelsdünger üblichen Weise durch Zerreiben und Sieben vorbereiteten Probe des Endlaugenkalks werden 10 g in ein Wägegläschen mit Glasstopfen abgewogen und erst 2 Stunden und dann nach dem Erkalten und Wägen 1 Stunde bei 110° getrocknet. Hierbei hat Stutzer fast ausnahmslos konstante Zahlen erhalten; nur wenn die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung grösser als 0,1 % ist, muss man noch ein drittes Mal 1 Stunde trocknen.

Von Wichtigkeit ist, abgesehen vom Wassergehalt, auch die Ermittlung des Kalks und der Magnesia. Zu diesem Zweck werden 10 g der Probe mit Salzsäure auf 1 l gelöst, und in 50 ccm der Flüssigkeit, nach Abscheiden des vorhandenen Eisens durch Kochen mit Ammoniak, die beiden genannten Bestandteile in üblicher Weise bestimmt.

Die Ermittlung des Kalkgehaltes in der Asche von Futterpflanzen und in dem Knochengerüst der Tiere bietet deshalb besonderes Interesse, weil sie uns Aufschluss geben kann über die Wechselwirkung einerseits zwischen Boden und Pflanze und andererseits zwischen Futtermittel und Tier.

S. B. Kuzirian¹⁾ hatte Gelegenheit, eine grössere Anzahl solcher Bestimmungen in der landwirtschaftlichen Versuchsstation des Staates Jowa auszuführen, und gibt über die dabei gesammelten Erfahrungen folgendes bekannt:

Die grösste Schwierigkeit, die einer genauen Feststellung des Kalkgehalts in den genannten Substanzen entgegensteht, wird verursacht durch die gleichzeitige Anwesenheit von Phosphorsäure.

Thompson und Morgan²⁾ suchten diese zu umgehen, indem sie den Kalk, ohne die Phosphorsäure zu entfernen, aus essigsaurer Lösung als Oxalat fällten. In ähnlicher Weise verfuhr Mc Crudden.³⁾

Viele andere für diesen Zweck angegebene Methoden beruhen auf der vorherigen Abscheidung der Phosphorsäure als Metallsalz; sie nehmen aber für ihre Ausführung viel zu viel Zeit in Anspruch, als dass sie für landwirtschaftliche Versuchsstationen in Frage kämen.

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1996 (1916). — 2) Journ. Ind. Eng. Chem., **3**, 393 (1911). — 3) Journ. of Biol. Chem. **10**, 187.

Das für die Bestimmung des Mangans, Kalks, der Magnesia und der Alkalien übliche basisch essigsäure Verfahren liefert wegen seiner Kompliziertheit keine genügend übereinstimmenden Resultate, das Eindampfen der grossen Menge Filtrat dauert geraume Zeit, und schliesslich ist auch die Einwirkung der Ammonsalze auf die Glasgefässe eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle.

Shedd¹⁾ hat nun ein Verfahren zur Kalkbestimmung in Pflanzen angegeben, welches auf der Abscheidung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode beruht. Es liefert aber deshalb zu hohe Resultate, weil die zur Wägung gebrachten Verbindungen durch Molybdän verunreinigt sind.

Dieses Verfahren hat Kuzirian in folgender Weise umgestaltet, sodass es einwandfreie Werte erzielen lässt. Er erhitzt den gefällten oxalsäuren Kalk 30 Minuten auf einer Eisenplatte und filtriert durch einen Gooch-Tiegel, in welchem das Oxalat durch starkes Glühen in das Oxyd übergeführt wird. Dann wird der geglühte Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, Unlösliches abfiltriert, etwas Ammoniumchlorid und Ammoniak hinzugefügt und gekocht, bis jeglicher Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Etwaige Spuren von Eisenoxyd und Tonerde werden abfiltriert und in dem Filtrat der Kalk neuerdings als Oxalat gefällt und dann in üblicher Weise je nach seiner Menge als Karbonat oder Oxyd zur Wägung gebracht.

Die Abscheidung der Phosphorsäure geschah regelmäßig als Ammoniumphosphormolybdat.

Eine ganze Menge Analysen selbst hergestellter Mischungen von Natriumphosphat und Kalziumnitrat zeigen die Anwendbarkeit der Methode. Die Resultate stimmen mit den berechneten gut überein.

Bei der Analyse von Tierknochen wurden diese lufttrocken gemacht und dann in Salpetersäure gelöst. Weiter wurde genau verfahren, wie oben beschrieben.

Das im Laufe der Untersuchung abgeschiedene Eisen und die Tonerde erwiesen sich regelmäßig als molybdänhaltig, sodass eine Bestimmung derselben auf diese Weise nicht angängig war; ebensowenig führte die Titration mit Permanganat nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff zum Ziel.

Dagegen erwies sich das Verfahren von R. Fresenius als sehr geeignet für diesen Zweck. Es besteht in der Entfernung des Überschusses an Molybdän als Sulfid, und Kuzirian gibt hierfür folgende Arbeitsweise an.

Das Filtrat von dem Ammoniumphosphormolybdat wird schwach ammoniakalisch gemacht, mit farblosem Ammoniumsulfid versetzt, mit 12% iger Salzsäure vorsichtig angesäuert, auf 45° erhitzt, um das Molybdänsulfid flockig abzuschcheiden, und dann filtriert. Nach dem Weg-

¹⁾ Bur. of Chem. Bull. 152, 64.

Kochen des Schwefelwasserstoffs aus dem Filtrat können in demselben alle Kationen in einfacher Weise bestimmt werden.

Die Möglichkeit der vollständigen Trennung und gewichtsanalytischen Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde, sowie von Mangan in Spuren in den zu untersuchenden Substanzen bildet einen grossen Vorzug des beschriebenen Verfahrens.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Zum Nachweis kleiner Zuckermengen im Harn durch Formaldehydbildung bediente sich E. Salkowski¹⁾ einer von ihm gefundenen Modifikation der Probe von Leach und Lythgoe²⁾. Man kann einen Gehalt an Traubenzucker von 0.2 % sicher nachweisen, wenn man eine abgemessene Quantität Harn zuerst mit Bleiessig, dann das Filtrat mit Bleiessig und NH_3 ausfällt, den ausgewaschenen Niederschlag in heisser Essigsäure löst, die Lösung auf das Volumen des ursprünglichen Harns bringt und 2 ccm dieser Lösung mit 5 ccm Oxydationsmischung oxydiert; in der so sich ergebenden Flüssigkeit führt man die Reaktion auf Formaldehyd in der unten beschriebenen Weise aus. Die Oxydationsflüssigkeit besteht aus 30 ccm verdünnter H_2SO_4 (200 g aufgefüllt auf 1 l), 20 ccm 1 % ige Kaliumpermanganatlösung und 50 ccm Wasser. Die Lösung muss öfters erneuert werden, da sie nicht lange haltbar ist. Zum Nachweis des Formaldehyds versetzt man die Lösung mit einer Messerspitze Wittepepton, löst dasselbe unter Umschütteln und Erwärmen, setzt 3 Tropfen 3 % iger Eisenchloridlösung hinzu, alsdann etwa das halbe Volumen Salzsäure von 1,19 D. und erhitzt zum Sieden: Die bis dahin gelbe Flüssigkeit nimmt eine violette Färbung an, die sich bald zu einer blauvioletten, schliesslich tiefblauen Färbung verstärkt.

Über die Bestimmung kleiner Zuckermengen im Harn gibt S. Nagasaki³⁾ folgendes an: Im normalen Harn findet sich neben Glukose ein wahrscheinlich zu den Disacchariden gehöriger, von Baisch und Lemaire als Isomaltose betrachteter Zucker und eine dextrinartige Substanz. Daneben kommen dann noch den Kohlehydraten sehr nahe stehende Glukuronsäureverbindungen, bei Wöchnerinnen auch noch Laktose vor. Um diese Zucker bestimmen zu können, verwendet der Verfasser die Methode von Benedict⁴⁾ vor und nach der Vergärung des Harns mit der von Kluver aus Bierhefe isolierten *Torula monosa*, welche nur Monosen vergärt. Zu 10 ccm Benedict'scher Kupferlösung wird der zu untersuchende Harn aus einer Bürette unter stetem Kochen zugesetzt,

¹⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **93**, 432 (1915). Vergl. diese Ztschrft. **55**, 149 (1916). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **48**, 710 (1909). — ³⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **95**, 61 (1915); Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1915, II, S. 1478. — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **51**, 267 (1912).