bisher üblichen Verfahren entweder direct mit warmem Amylalkohol ausziehen, oder die Masse ansäuern, mit Alkohol ausziehen und diesen Auszug nach dem Verfahren von Stas-Otto weiter behandeln.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren für den Nachweis von Opium ist auch für den Nachweis der Alkaloide überhaupt bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen verwendbar und bietet den Vorthail (nach den bis jetzt gemachten, allerdings nicht zahlreichen Erfahrungen), dass möglichst rasch Lösungen erzielt werden, welche einen sicheren Nachweis der Alkaloide gestatten.

Tyrototoxicon *), das von ihm aus giftigem Käse abgeschiedene giftige Ptomain, hat Victor C. Vaughan **) nunmehr in einem besonderen Falle auch in giftigem Vanille-Eis gefunden und als giftigen Bestandtheil desselben erkannt. Das Ptomain war keineswegs, wie man bisher meist annahm, durch die Vanille dem betreffenden Nahrungsmittel einverleibt. Die eingehenden Nachforschungen und Untersuchungen Vaughans weisen vielmehr darauf hin, dass in dem von ihm untersuchten Falle die zur Bereitung des Vanille-Eises verwendete Milch, beziehungsweise die Eiweissstoffe derselben, in beginnende Fäulniss übergegangen waren, und hierbei sich Tyrototoxicon gebildet hatte. Nach der früher (l. c.) vom Verfasser angegebenen Methode gelang es übrigens wiederholt, Tyrototoxicon aus solchen Milchproben zu gewinnen, welche giftig oder schädlich gewirkt hatten. Verfasser glaubt sogar die Anzeichen der Cholera infantium in vielen Fällen auf den Genuss von verdorbener, Tyrototoxicon enthaltender Milch zurückführen zu müssen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber die Bestimmung des Atomgewichtes durch Analyse der Sulfate hat G. H. Bailey ***)) eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er zunächst hervorhebt, wie wichtig diese Methode ist, da sie für eine ganze Reihe von Elementen das einzige vorhandene Mittel zur Atomgewichtsbestimmung darbietet und für viele andere ein wesentliches Hilfsmittel zur Feststellung des Atomgewichtes darstellt. Sodann bespricht der Verfasser die Schwierigkeiten, welche gerade im vorliegenden Falle vorhanden sind, und betont namentlich den Punkt, dass es schwie-

*) Vergleiche diese Zeitschrift **25**, 609.

) Archiv f. Hygiene **7, 420.

***)) Journal of the chemical society **51**, 676.

rig ist, ein normales, zur Atomgewichtsbestimmung geeignetes Sulfat herzustellen, weil man nur schwer durch Erhitzen einen Ueberschuss von Schwefelsäure auszutreiben vermag ohne befürchten zu müssen, dass bereits eine Zersetzung des Sulfates eingetreten sein könne.

Indem Bailey Bezug auf die Beobachtungen Marignac's nimmt, welcher die Bestimmung des Atomgewichtes des Zinks aus dem Sulfat aufgab, weil er Dissociation beobachtete,*) führt er speciell die Arbeiten von Baubigny**) an, welcher diesen Uebelstand dadurch zu vermeiden sucht, dass er das betreffende Sulfat in einem Schwefelbad bis zum constanten Gewicht erhitzt, indem er von der Ansicht ausgeht, dass bei dessen Temperatur alle freie Schwefelsäure sich verflüchtigen müsse, ohne dass jedoch gebundene Schwefelsäure aus einem Sulfat zu entweichen vermöchte.

Der Verfasser weist darauf hin, dass, da hier zwei nach entgegengesetzter Richtung wirkende Factoren in Betracht kommen, aus einer bei der Temperatur des siedenden Schwefels eintretenden Gewichtskonstanz noch nicht darauf geschlossen werden dürfe, dass normales Sulfat vorläge, sondern, dass nur das Eintreten eines Gleichgewichtszustandes hierdurch angedeutet sei.

Er schlägt zur Gewinnung sicherer Anhaltspunkte vor, ein zu untersuchendes Sulfat zunächst bei 350° bis zum constanten Gewicht zu erhitzen und dann von 10 zu 10 Grad steigend weiter zu erhitzen und das jeweilige Gewicht festzustellen. Auf diese Weise wird sich ein nicht unerhebliches Temperaturintervall ergeben, innerhalb dessen eine Gewichtsabnahme mit gesteigerter Temperatur nicht eintritt, während sich nach Ueberschreitung des letzteren Zersetzung unter Schwefelsäureverlust ergibt.

Erhitzt man eine zum Zweck der Atomgewichtsfeststellung bestimmte Sulfatmenge auf einen etwa in der Mitte dieses Temperaturunterschiedes liegenden Wärmegrad, so kann man sicher sein, ein unzersetztes und von ungebundener Schwefelsäure freies Sulfat der Analyse zu unterwerfen.

Der Verfasser untersuchte in dieser Hinsicht die Sulfate des Wisnuths, Natrons, Bleis, Baryums, Zinks, Magnesiums und Didyms.

Die Erhitzung führte der Verfasser in dem früher von ihm beschriebenen, mit einem zugleich als Thermoregulator wirkenden Luftthermometer versehenen Erhitzungsapparat aus.***) Die Substanz wurde

*) Diese Zeitschrift **23**, 128; vergl. jedoch hierzu diese Zeitschrift **28**, 655.

) Diese Zeitschrift **23, 288.

***) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 344.

dabei in einem Platinschiffchen in die zugleich mit dem Luftthermometer in das weite, direct erhitzte Mantelrohr eingeschobene, engere Glasröhre gebracht und durch letztere mit Hülfe einer Pumpe ein Strom trockener Luft hindurchgesaugt, um zu verhindern, dass die Substanz sich in einer Atmosphäre von Schwefelsäure befindet.

Die von dem Verfasser ausgeführten Versuche wurden zwar mit möglichst reinen Substanzen ausgeführt, sind aber nicht als eigentliche Atomgewichtsbestimmungen zu betrachten.

* Bei Wismuth fand der Verfasser, dass eine Menge Sulfat, deren Gewicht nach dem Erhitzen auf 340° $0,7253\text{ g}$ betrug,

nach 3 stündigem Erhitzen auf 345° wog $0,7223\text{ g}$

nach weiteren 3 Stunden bei 345° « $0,7223\text{ g}$

nach 3 « « 365° « $0,7222\text{ g}$

« 5 « « 386° « $0,7223\text{ g}$

« 5 « « 405° « $0,7224\text{ g}$

« 9 « « 435° « $0,7148\text{ g}$

In einem zweiten, mit einer grösseren Menge ausgeführten Versuche wurde die obere Grenze der Erhitzung, die ohne Zersetzung möglich ist, zwischen 405 und 418° gefunden.

In ähnlicher Weise ergab sich für Zinksulfat diese Grenze zwischen 410 und 427° . Magnesiumsulfat lässt sich bis auf 450° ohne Zersetzung erhitzen.

Bleisulfat zeigte selbst bei 500° noch keine Zersetzung.

Bei dem Didymsulfat konnte der Verfasser bei keiner Temperatur völlige Gewichtsconstanz erreichen und er hebt hervor, dass diesem Umstande bei den seitherigen Bestimmungen des Didymatomgewichtes nicht genügend Rechnung getragen worden sei.

Von dem übrigen Inhalt der Abhandlung sei nur noch hervorgehoben, dass es dem Verfasser nicht gelang, Wismuthsulfat durch Erhitzen völlig von Schwefelsäure zu befreien, ohne dass auch eine geringe Verdampfung des Oxyds bemerkbar war. Er hält deshalb diese Methode, die z. B. von Löwe*) zur Atomgewichtsbestimmung angewandt wurde, nicht für einwurfsfrei.

Weiterhin ergibt sich als wesentlichstes Resultat eine Nichtbestätigung der Annahme von Baubigny**), dass sich die Sulfate alle ohne Zersetzung auf die Temperatur des siedenden Schwefels erhitzen lassen.

*) Diese Zeitschrift **22**, 495.

) Diese Zeitschrift **23, 288.