Man nimmt die Verbrennung genau wie bei der Bestimmung der Verbrennungswärme, welche man überhaupt mit der Elementaranalyse verbinden kann, mit Sauerstoff von 25 Atmosphären Druck vor. Es erfolgt momentan vollständige Oxydation, und man hat nur zuletzt die Gase durch gewogene Absorptionsapparate streichen zu lassen, um die gebildete Kohlensäure, sowie das erhaltene Wasser zur Wägung bringen zu können. Um diese Körper vollständig in die vorgelegten Apparate überzuführen, ist es zuletzt nothwendig, eine Quecksilberluftpumpe anzuwenden, um die Bombe ganz zu evacuiren. Man lässt nun trockne und kohlensäurefreie Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies etwa dreimal. Hierbei muss die Bombe etwas erwärmt werden, damit etwa condensirtes Wasser wieder verdampft. Die Bestimmung des Kohlenstoffs lässt sich in dieser Weise sehr genau ausführen, die des Wasserstoffs hat etwas grössere Schwierigkeiten, einmal weil sie die Anwendung absolut trockenen Sauerstoffs erfordert und dann auch, weil bei der Verbrennung Spuren von Salpetersäure gebildet werden, welche in die Absorptionsapparate für Wasser gelangen und als solches mitgewogen werden.

Die Methode eignet sich auch vorzüglich zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen¹⁾; man hat in diesem Falle nur von vornherein etwa 10 cc Wasser in die Bombe zu bringen. Nach der Verbrennung hat man allen Schwefel in Form von Schwefelsäure in Lösung und kann direct mit Chlorbaryum fällen. In ganz analoger Weise soll sich auch die Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen durchführen lassen.

Im Anschluss an vorstehende Arbeit macht Berthelot²⁾ einige Angaben über den Einfluss, den die Art der Füllung der Bombe mit Sauerstoff bei der Bestimmung der Verbrennungswärme hat. Wir können hier nur auf dieselben verweisen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Bei der Verseifung von Fetten und Estern durch Natriumalkoholat hatten A. Kosel und K. Obermüller³⁾ gefunden, dass in der Regel die Natronseife der vorhandenen Säure und der freie Alkohol des Esters gebildet werde. Beim weiteren Studium dieses Processes konnten A. Kosel

1) Vergl. hierzu den Vorschlag von Berthelot, André und Matignon (diese Zeitschrift 29, 694).

2) Comptes rendus 114, 318.

3) Diese Zeitschrift 31, 91.

und M. Krüger¹⁾ als intermediäre Producte auch die Verbindung der im Fett vorhandenen Säure mit dem Alkohol des angewandten Alkoholats, das heisst den Aethyl-, respective Amylester, nachweisen.

Neuerdings hat sich nun K. Obermüller²⁾ wiederum damit beschäftigt, den bei der Verseifung mit Natriumalkoholat stattfindenden Vorgang genauer zu studiren. Der Verfasser kommt zu dem Resultate, dass unter der Annahme, das vorhandene Wasser trete mit in Action, der ganze Process sich auf die einfachste Weise erklären lasse. Das Natriumalkoholat bildet zunächst mit dem fettsauren Glycerin Natriumglycerin und fettsauren Ester. Bei Gegenwart von Wasser zersetzt sich das Natriumglycerin leicht in Glycerin und Natronhydrat; letzteres verseift den Ester unter Bildung von Natronseife und Alkohol.

Wenn auch in den oben citirten Abhandlungen von den Autoren angegeben wird, sie hätten mit absolutem Alkohol gearbeitet, so ist der Wassergehalt des sogenannten absoluten Alkohols doch gewöhnlich hinreichend gross, um eine Umsetzung im angedeuteten Sinne zu ermöglichen, namentlich da der absolute Alkohol beim Erwärmen, respective Stehen an der Luft, begierig Wasser anzieht. Eine Stütze für seine Ansicht konnte Obermüller darin finden, dass er einerseits die Anwesenheit von freiem Glycerin constatirte und andererseits den Nachweis führen konnte, dass unter Anwendung möglichst wasserfreier Agentien und unter besonderen Vorsichtsmaassregeln zum Zurückhalten der Feuchtigkeit der Luft der Verseifungsprocess ein unvollständiger ist. Von 4,5 g Fett blieben 1,3 g unverseift.

Zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone, insbesondere des Acetons, beschreibt H. Strache³⁾ ein Verfahren, das auf folgenden Principien beruht.

Das salzsaure Phenylhydrazin zersetzt sich mit überschüssiger heisser Fehling'scher Lösung unter Freiwerden sämtlichen Stickstoffs. Andererseits vereinigt es sich, namentlich bei Gegenwart von essigsaurem Natron, mit Aldehyden und Ketonen zu sogenannten Hydrazonen, die ihrerseits ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung sind.

Fügt man deshalb zu der Lösung eines Aldehyds oder Ketons in essigsaurem Natron überschüssiges Phenylhydrazin und behandelt das

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **31**, 91.

²⁾ Zeitschrift f. physiolog. Chemie **16**, 152.

³⁾ Monatshefte für Chemie **12**, 524.