2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Modification der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode bringt Raulin*) in Vorschlag, und zwar um diesem im Princip sichersten und ganz allgemein anwendbaren Verfahren eine Form zu geben, welche seine praktische Anwendung ebenso einfach macht, als die Ausführung der übrigen gebräuchlichen Stickstoffbestimmungsmethoden.

Zur Erzeugung des Kohlensäurestromes benutzt er einen continuirlichen (Deville'schen) Kohlensäureapparat, welcher mit Marmor und reiner Salzsäure beschickt wird. Die den Marmor und die Säure enthaltenden beiden Flaschen sollen mindestens je 3 l fassen. An dem Gasentwicklungsrohr ist ein seitliches Ansatzrohr angebracht, das mit einem in die Salzsäure eintauchenden Rohre verbunden ist. Hierdurch ist es möglich, die in der Salzsäure absorbirte Luft durch einen Kohlensäurestrom auszutreiben und die Flasche immer ganz mit einer Kohlensäureatmosphäre gefüllt zu erhalten. Auf die Salzsäureflasche ist ein Kugelrohr mit Wasser aufgesetzt, durch welches die Kohlensäure entweichen, aber keine Luft eindringen kann.

Von dem Entwicklungsapparate gelangt die Kohlensäure durch eine Waschflasche mit Wasser und eine zweite mit concentrirter Schwefelsäure zu dem Verbrennungsrohr. Dieses besteht aus Kupfer, ist 1,8 m lang, hat eine lichte Weite von 18 mm und eine Wandstärke von 3 mm. An den beiden Enden und an zwei in gleichen Abständen dazwischen liegenden Stellen ist dieses Kupferrohr von 10 cm langen messingenen Mantelrohren umgeben, welche einen 5 mm weiten Zwischenraum um das Centralrohr umschliessen. Diese Mantelröhren tragen je zwei Ansätze, über die Kautschukschläuche gezogen sind, welche diese Mantelräume mit einander verbinden. Der äusserste Ansatz der einen Seite ist mit der Wasserleitung, der der anderen Seite mit einem Abflussrohre in Verbindung. Diese Kühlvorrichtung kann durch einen Hahn beliebig in und ausser Gang gesetzt werden.

Das innere Verbrennungsrohr ist mit einem Gasableitungsrohre verbunden, welches in eine kleine, circa 40 cc halb gesättigte Kalilauge enthaltende Wanne führt, in der zwei graduirte 100 cc fassende Röhren umgestülpt sind. In die Kalilauge taucht eine zweischenklige Pipette

*) Bulletin de la société chimique de Paris 47, 94.

deren einer Schenkel in die graduirten Cylinder eingeschoben werden kann, während der andere eine Kugel trägt.

Um eine Kohlensäureabsorption aus der Luft möglichst auszu-schliessen, wird auf die Kalilauge eine dünne Schicht Petroleum gegossen. Das Rohr wird durch Stützen getragen, so dass man eine besondere, 25 *cm* lange Heizvorrichtung unter die zwischen den Kühlmänteln liegenden Rohrtheile schieben und auch wieder herausziehen kann, ohne an der Lage des Rohres selbst irgend etwas zu ändern. Die Röhre wird in folgender Weise beschickt.

10 *cm* hinter dem vorderen (dem Ausströmungsraum zunächst gelegenen) Kühler liegt eine 6 *cm* lange Kupferdrahtnetzspirale, dann 60 *g* körniges Kupferoxyd, hierauf die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd und dann wieder eine bis fast zum nächsten Kühler reichende Kupferoxydschicht.

Die Menge der organischen Substanz soll so gross sein, dass sie etwa 60—80 *cc* Stickstoff entwickelt. Die Substanz wird zunächst mit etwas pulverigem und dann auf je 8 *mg* des organischen Körpers mit 20 *g* körnigem Kupferoxyd gemengt. Das Kupferoxyd, sowie die Substanzmischung werden durch einen Trichter mit langem Rohr eingefüllt.

Genau die gleiche Füllung mit einer zweiten und einer dritten Substanzmenge kommt in den Zwischenraum zwischen dem zweiten und dritten, sowie zwischen dem dritten und vierten Kühler.

Aus der fertig beschickten Röhre treibt man zunächst die Luft durch Kohlensäure aus und überzeugt sich nach einiger Zeit davon, dass das ausströmende Gas in $\frac{1}{4}$ Stunde nicht mehr wie $\frac{1}{2}$ *cc* unabsorbirbares Gas liefert, saugt dann mittelst der Pipette alle Luft aus dem Messcylinder, lässt das Kühlwasser durch die Kühler fliessen und erhitzt den zwischen dem ersten und zweiten Kühler liegenden Raum von vorn nach hinten fortschreitend, wobei man nur darauf zu achten hat, dass sich nicht zu viel Gas auf einmal entwickelt, und dass man am Ende genügend stark erhitzt um alle organische Substanz sicher zu verbrennen.

Wenn die Menge des unabsorbirten Gases nicht mehr zunimmt, unterbricht man den Kohlensäurestrom, wäscht das Gas mit Kalilauge aus der Pipette und liest ab. Hierauf saugt man mittelst der Pipette das Gas aus dem Cylinder aus, lässt den Kohlensäurestrom wieder durch den Apparat gehen, fängt das Gas von neuem auf und misst das unabsorbirbare. Es darf nicht mehr als $\frac{1}{2}$ *cc* pro Viertelstunde betragen, wenn vorher schon aller Stickstoff übergetrieben war. Aus der Menge

des so noch gefundenen unabsorbirten Gases berechnet man wie viel der Apparat während der Dauer der Operation an und für sich an nicht absorbirbarem Gase entwickelt und zieht dies von dem gemessenen Gesamtvolumen ab.

Um nicht jedesmal die relativ umständliche Berechnung vom Volumen des Gases auf sein Gewicht ausführen zu müssen, ist in dem zweiten Cylinder eine bekannte, das heisst einmal exact gemessene und daraus auf ihr Gewicht berechnete Stickstoffmenge abgesperirt, die zur Herbeiführung gleicher Tension auch jedesmal aus der Pipette mit Kalilauge gewaschen wird und deren Volumen dann unter ganz gleichen Umständen wie das des aus der Analyse stammenden Gases abgelesen wird.

Wenn P das gesuchte Gewicht und V das Volumen des aus der Analyse stammenden Stickstoffs, und p und v die entsprechenden Werthe für den in der Controlröhre befindlichen Stickstoff sind, so ist $P = p \cdot \frac{V}{v}$.

In genau derselben Weise verfährt man sodann bei der zweiten und dritten Probe.

Belganalysen hat der Verfasser leider nicht angeführt, was im vorliegenden Falle um so erwünschter gewesen wäre, als man sich so ohne weiteres nicht leicht ein Bild machen kann, bis zu welchem Grade die veränderten Verhältnisse des Apparates sich bei den Punkten des Verfahrens geltend machen, welche bei Anwendung eines Glasrohres nach den bisherigen Erfahrungen wohl zu mehr oder weniger grossen Fehlern Anlass geben würden.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Bei der colorimetrischen Bestimmung der Salicylsäure mit Eisenchlorid sind zur Erlangung richtiger Resultate bestimmte Bedingungen einzuhalten. Frehse*) hat hierüber Studien gemacht, die folgende Ergebnisse geliefert haben:

1) Die zum Vergleich dienende Lösung von bekanntem Gehalt muss öfters erneuert werden, da sich die Salicylsäure, wie auch ihr Natronsalz, in verdünnter wässriger Lösung mit der Zeit zersetzt.

2) Man muss die Salicylsäure mit Aether extrahiren und nicht etwa wenig gefärbte Flüssigkeiten direct untersuchen, da viele Substanzen

*) Journ. Pharm. Chim. [5. Sér.] **14**, 507; durch Chemikerzeitung Rep. **10**, 261.