Stehen in orangegelbe Nadeln von 80μ übergeht. Valeraldehyd und Oenanthaldehyd geben keine Kristalle. Glyoxal reagiert ähnlich wie Butylaldehyd, Furfurol liefert Sterne gelber Nadeln.

Von grösstem Werte aber ist p-Nitrophenylhydrazin zum Nachweise von Akrolein, indem es die Abscheidung und Erkennung dieses Aldehyds ermöglicht. Das Hydrazon bildet orangefarbene Sternchen (150μ) aus Nadeln zusammengesetzt, die auch vereinzelt auftreten. Will man diese Reaktion zum Nachweise von Glycerin verwenden, so dampft man die Glycerinlösung mit Kaliumbisulfat ein, setzt kurz vor dem Ende des Abdampfens etwas langfaserigen Asbest hinzu und destilliert dann in einem Probierröhrchen das Akrolein mit dem zurückgehaltenen Wasser so ab, dass es sich am oberen Teile ansammelt, und überträgt es sofort in einen Tropfen des gelösten Reagens.

Azeton bildet das in seinen Kristallformen der entsprechenden Verbindung des Azetaldehyds ähnelnde Azetonnitrophenylhydrazon. Die Kristalle sind jedoch wohl von der Aldehydverbindung zu unterscheiden, so dass sich diese Reaktion zum schnellen Nachweise von azetonhaltigen Denaturierungsmitteln in Spirituosen benutzen lässt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung der Halogene, des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen empfiehlt H. H. Pringsheim¹⁾ die Verbrennung mit Natriumsuperoxyd.

Schon Parr²⁾ hatte gezeigt, dass man Kohle quantitativ verbrennen kann, wenn man dieselbe mit der 16—18-fachen Menge Natriumperoxyd innig mengt und das Gemenge durch Berühren mit einem glühenden Draht zur Reaktion bringt. Für die Verbrennung organischer Substanzen, welche wechselnde Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, ist es notwendig, das Verhältnis zwischen der betreffenden Substanz und dem Natriumperoxyd genau festzusetzen, um einerseits eine vollständige Verbrennung zu erzielen und anderseits eine zu heftige, explosionsartige Reaktion zu vermeiden. Der Verfasser empfiehlt auf Grund seiner Versuche, folgende Verhältnisse einzuhalten: Für die Verbrennung von

¹⁾ American chemical Journal **31**, 386.

²⁾ The Journal of the American chemical Society **22**, 646.

Substanzen, welche zirka 75 % Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, wendet man die 18-fache Menge Natriumperoxyd, für solche, welche nur 50—75 % enthalten, die 16-fache Menge Natriumperoxyd an. Substanzen, welche nur 25—50 % Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, werden mit der Hälfte ihres Gewichtes an Zucker, Zimtsäure, Naphtalin oder einem anderen, reinen Kohlenwasserstoff und mit der 16-fachen Menge Natriumsuperoxyd zusammen oxydiert. Substanzen mit weniger als 25 % Kohlenstoff und Wasserstoff erfordern eine der angewandten Substanzmenge gleiche Menge obiger Kohlenwasserstoffe und die 18-fache Menge Natriumperoxyd. Man kann auch ein Gemenge von Natriumperoxyd mit $\frac{1}{25}$ seines Gewichtes an genannten Kohlenwasserstoffen vorrätig halten und die zu verbrennende Substanz mit der 20-fachen Menge dieses Gemisches mischen.

Die Halogenbestimmung wird dann in folgender Weise ausgeführt. 0,2 g Substanz werden in einem kleinen Stahltiegel nach oben angegebenen Verhältnissen mit Natriumperoxyd innig gemischt. Der Tiegel wird in eine Porzellanschale gestellt, und letztere mit kaltem Wasser so weit gefüllt, dass das Wasser fast bis an den Rand des Tiegels reicht. Darauf bedeckt man den Tiegel mit einem durchbohrten Deckel aus Stahl und bringt den Inhalt des Tiegels durch Einführen eines rotglühenden Drahtes durch das Loch des Deckels zur Reaktion. Nach einigen Minuten wird dann der Tiegel auf die Seite gelegt und die Schale rasch mit einem Uhrglase bedeckt. Nachdem durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Tiegelinhalt vollständig gelöst ist, filtriert man von etwa unverbranntem Kohlenstoff und dem Eisenhydroxyd ab und zerstört im Filtrat etwa gebildete Halogen-Sauerstoffverbindungen durch Zusatz von 5 cc konzentrierter Natriumsulfitlösung und Ansäuern mit Schwefelsäure. Dann fügt man starke Salpetersäure hinzu und fällt das Halogen mit Silbernitrat.

In dieser Weise ausgeführt, liefert die Methode bei Chlor-, Brom- oder Jodbestimmungen in festen organischen Substanzen sehr genaue Resultate, nicht aber bei flüssigen organischen Substanzen. Für Flüssigkeiten ist das Verfahren jedoch mit der Abänderung brauchbar, dass man dieselben in einem geschlossenen Tiegel oxydiert. Hierzu ist ein Tiegel erforderlich, auf welchen ein massiver Stahldeckel fest und luftdicht aufgeschraubt werden kann. Durch den Deckel des Tiegels führt, durch ein Glasröhrchen isoliert und luftdicht eingekittet, ein Platindraht bis auf den Boden des Tiegels. Indem man diesen Draht durch einen

elektrischen Strom zum Glühen bringt, leitet man die Reaktion des Tiegelinhaltes ein. Mit einem solchen Apparate erhielt der Verfasser auch bei Flüssigkeiten gute Resultate. Der Tiegel muss lose, aber vollkommen mit Natriumsuperoxyd gefüllt sein; die flüssige Substanz wird aufgetropft, man mischt rasch mittels Platindrahtes, schraubt den Deckel auf und vollzieht die Zündung. Druck entsteht während der Reaktion im Tiegel nicht, da die entstehende Kohlensäure und das Wasser von dem Natriumperoxyd aufgenommen werden.

Für die Bestimmung von Phosphor und Arsen wird etwa die Hälfte mehr Natriumperoxyd angewandt und die Verbrennung in einem Silbertiegel ausgeführt.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Die Bestimmung der Zitronensäure durch Wägung als zitronensaurer Kalk nach der von Klinger und Bujard¹⁾ modifizierten Nessler und Barth'schen Methode²⁾ hat O. v. Spindler³⁾ näher studiert. Bei der Anwendung auf Zitronensaft fand er gegenüber dem aus der Titration abgeleiteten Werte nur etwa die Hälfte der Zitronensäure und bei der Anwendung bekannter Mengen reiner Zitronensäure fand er ähnliche Fehler. Die Ursache hierfür findet er in dem Umstand, dass die weit verbreitete Angabe, die auch in Lehrbücher übergegangen ist, dass das neutrale Trikalziumsalz der Zitronensäure $\text{Ca}_3[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei seinem Übergange aus dem amorphen in den kristallinen Zustand in Wasser nahezu oder ganz unlöslich werde, den Tatsachen nicht entspricht. Die kristallinische Fällung des Trikalziumzitrates in kochender Lösung ist selbst in konzentrierten Lösungen und bei Gegenwart von Chlorammonium⁴⁾ nicht quantitativ. Es ist deshalb die Kalkmethode für die Bestimmung der Zitronensäure ganz unbrauchbar, da die Menge des Niederschlages von dem Volumen der Lösung abhängig ist. Das Trikalziumzitat mit 4 Molekülen Kristallwasser verliert langsam schon bei 100° Kristallwasser und enthält, wenn es durch Neutralisieren von Zitronensäure mit Kalkhydrat gewonnen ist, stets etwas mehr Kalzium, als der Theorie entspricht.

1) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 379.

2) Diese Zeitschrift **21**, 61.

3) Chemiker-Zeitung **27**, 1263.

4) Dass Chlorammonium die Fällung beeinträchtigt, ist übrigens schon lange bekannt. Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse, 16. Aufl., S. 330, Z. 21 v. o. P. D. u. A. O.