wäre vielleicht eine verdienstliche Arbeit, diese Verhältnisse durch genaue Versuche näher zu bestimmen.

Basel, den 20. Jan. 1846.

XXVI.

Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Pikrotoxins und die Analyse stickstoffhaltiger Körper im Allgemeinen.

Von

O. L. Erdmann u. E. F. Marchand.

Die Zusammensetzung des Pikrotoxins ist von Oppermann zuerst untersucht worden, welcher darin keinen Stickstoff fand *). „Das Gas,“ sagt er, „welches durch Verbrennen dieses Körpers mit Kupferoxyd entstand, wurde von Kali *ohne Rückstand* absorbiert.“ Pelletier und Boullay **) bestätigten, dass die Verbindung keinen Stickstoff enthalte, und eben so suchte Regnault vergeblich nach diesem Bestandtheile darin ***).

Seitdem hat Hr. Francis die Zusammensetzung des Pikrotoxins untersucht und einen Stickstoffgehalt aufgefunden, dessen Menge in zwei Versuchen geschwankt hat zwischen 0,75 Proc. und 1,30 Proc. †).

Bis auf diesen Stickstoffgehalt stimmen die Analysen von Pelletier, Boullay, Regnault und Francis wohl überein. Oppermann fand gegen diese letzten mehr als ein Procent Kohlenstoff zu viel.

Die Analysen gaben nämlich:

	Oppermann.	Pelletier u. Boullay.	Regnault.	Francis.
C =	61,5	60,9	60,3	60,26
H =	6,2	6,0	5,7	5,70
O =	32,3	33,1	34,0	32,74
N =	—	—	—	1,30 0,75.

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIII. S. 446.

**) Annalen der Pharmacie, Bd. X. S. 192.

***) Dies. Journ. Bd. XVI. S. 289.

†) Liebig, die organ. Chem. in ihrer Anw. auf Phys. u. Path. 181. 335.

Die Frage über den Stickstoffgehalt des Pikrotoxins ist aus mehr als einem Grunde nicht ohne Wichtigkeit. Liebig hat die narcotischen Eigenschaften der Pflanzenstoffe mit ihrem geringen Stickstoffgehalte in Beziehung zu bringen gesucht, a. a. O.

Gegen diese Vorstellung sprechen jedoch einige Thatsachen. Mulder fand keinen Stickstoff im Antiarin *), und doch übt diess so entsetzliche Wirkungen auf den Organismus aus; eben so wirkt das Pikrotoxin narcotisch; ist letzteres in der That stickstoffhaltig, so haben wir gegen das oben angedeutete Gesetz eine Ausnahme weniger.

Wir unterwarfen das Pikrotoxin einer sorgfältigen Prüfung auf den Stickstoffgehalt, um dadurch die Schärfe der Methode zu prüfen, deren wir uns seit mehreren Jahren bei unseren Untersuchungen bedienen.

Zunächst wandten wir die qualitative Methode an, welche von Lassaigne empfohlen ist und sich durch Empfindlichkeit und Sicherheit vor allen andern auszeichnet. Wir prüften dieselbe auf ihre Genauigkeit durch Untersuchung sehr stark ausgebrannter, aus ausgelaugtem Holze bereiteter Faulbaumkohle. Diese wurde mit Kalium geglüht, die Masse mit Wasser und mit Salzsäure behandelt, filtrirt und mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Oxyd versetzt. Es erfolgte zwar kein blauer Niederschlag, aber die Flüssigkeit nahm eine schwach bläuliche Färbung an und am andern Tage hatte sich ein feines blaues Pulver auf dem Boden des Glases abgesetzt; die Flüssigkeit war farblos geworden. Die Probe ist also empfindlich genug, um selbst einen nur in Spuren auftretenden Stickstoffgehalt nachzuweisen.

Als wir das Pikrotoxin auf dieselbe Weise behandelten, so erhielten wir bei drei verschiedenen Präparaten keine Reaction auf Stickstoff, selbst wenn wir sehr bedeutende Mengen der Verbindung der Untersuchung unterwarfen.

Ein Stickstoffgehalt von mehr als 0,5 Proc. konnte bei dieser Reaction nicht übersehen werden, möglich also, dass Francis eine nicht ganz reine Verbindung untersucht hat, möglich aber auch, dass das von ihm eingeschlagene analytische Verfahren einen Irrthum hervorgerufen.

---

*) Dies. Journ. XV. 426.

Wir haben vor acht Jahren eine Methode beschrieben *), den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, welche wesentlich mit der Dumas'schen Methode übereinkommt; seitdem haben wir diese Methode stets angewandt und durchaus keine Ursache finden können, sie zu verlassen und gegen eine andere zu vertauschen. Man hat diese Methode in Vergleich mit der Varrentrapp-Will'schen eine nicht ganz genaue genannt, ein Vorwurf, in den wir nicht einstimmen können.

Wenn wir die Zahlen vergleichen, welche für den Stickstoffgehalt von Varrentrapp und Will nach ihrer Methode in den von ihnen untersuchten Verbindungen aufgefunden worden sind, mit den Resultaten anderer, gut ausgeführter Analysen, so können wir keine so grossen Differenzen finden, um die eine oder die andere Methode als genauer zu bezeichnen.

Folgende Uebersicht wird diess zeigen **):

			W. u. V.	Formel.
Harnstoff:	Prout	46,66	46,79	46,76
	Wöhler u. Liebig	46,73		
Harnsäure:	Wöhler u. Liebig	33,36	33,18	33,37
Taurin:	Dumas *	11,19	11,00	11,27
	Demarcay *	11,29		
Oxamid:	Dumas *	31,90	31,70	31,80
		31,80		
Caffeïn:	Liebig u. Pfaff	28,78	28,9	28,83
	Jobst	29,01		
	Mulder	28,53		
Asparagin:	Liebig	21,17	21,27	21,27
	Marchand *	21,30		
Melamin:	Liebig	66,6	66,20	
Hippursäure:	Liebig	7,8	7,78	7,82
	Mitscherlich	7,9		
	Dumas *	7,7		
	Erdmann u. Md. *	7,9		
Amygdalin:	Liebig u. Wöhler	3,0	3,0	3,06

*) Dies. Journ. XIV. 206.

**) Die mit * bezeichneten Zahlen sind nach der von uns angewandten Methode aufgefunden worden. Die Zahlen von Will und Varrentrapp sind ihrer Abhandlung, d. Journ. Bd. XXIV. 303, entnommen.

			W. u. V.	Formel.
Narcotin:	Regnault *	3,4	3,7	
Piperin:	Liebig	4,1	4,6	
	Pelletier	4,5		
	Regnault *	4,9		
Brucin:	Regnault *	7,0	6,6—7,2	
Senföl:	Dum. u. Pelouze *	14,4	14,3	14,12
Isatin:	Erdmann *	9,4	9,3	9,6.

Wir glauben, dass diese Uebersicht hinsichtlich der Genauigkeit, die möglicher Weise durch die eine oder die andere Methode erhalten werden kann, für keine entschiedene Vorzüge zeigt. Wir wandten nun das Pikrotoxin an, um nach unserm Verfahren zu untersuchen, ob wir Stickstoff in demselben quantitativ auffinden könnten, obwohl die qualitative Prüfung nichts ergeben hatte. Fanden wir Stickstoff, so konnte derselbe aus einem wirklichen Stickstoffgehalte der Substanz herrühren und die angewandte qualitative Methode war unbrauchbar, oder es konnte durch unser Verfahren ein Fehler herbeigeführt werden und dann war dieses unbrauchbar. Glücklicher Weise wurden wir dieser Prüfung überhoben.

Wir wandten jedesmal 1 Grm. des trocknen Pikrotoxins an; enthielt dasselbe 0,5 Proc. Stickstoff, so mussten wir also erhalten: 5 Milligramm. Stickstoff. Diese nehmen bei 10° und dem gewöhnlichen Barometerstande ungefähr ein Volumen von 4 Cubikcentimetern ein.

Bei zwei Verbrennungen, welche wir mit der grössten Sorgfalt ausführten, wobei wir die Verbrennungsröhre sehr häufig auspumpten, während wir eine grosse Menge Kohlensäure aus saurem kohlensaurem Natron entwickelten, erhielten wir aus je einem Gramm Pikrotoxin einmal etwa 0,5 Cb.C. und 0,7 Cb.C. von Kali nicht absorbirbares Gas. Dabei hatten wir die Vorsicht angewandt, das Kali vor dem Einfüllen in die Messröhre zu erhitzen und auf diese Weise die von demselben absorbirte Luft herauszuschaffen.

Der Stickstoffgehalt des Pikrotoxins würde darnach noch nicht $\frac{1}{10}$ Procent betragen.

Bei zwei andern Verbrennungen erhielten wir aus je einem Gramm der Substanz etwa 4—5 Cb.C. Gas. Die Verbrennung

war etwas schneller beendet worden als die übrigen. Als wir das Gas genauer untersuchten, fanden wir es aus *brennbaren* Gasen bestehend, so dass das unabsorbirte Gas nicht Stickstoff war.

Dieser Umstand verdient besondere Aufmerksamkeit und wir können die Meinung nicht unterdrücken, dass durch diese, hier sichtbar werdenden unvollkommenen Verbrennungen zuweilen ein Fehler in den Stickstoffbestimmungen sich einschleichen, aber auch wohl ein solcher zuweilen bei den Kohlenstoffbestimmungen stattfinden kann.

Die kleinen Kohlenstoffverluste, welche in den besten Analysen zuweilen bemerkt werden, sind sicherlich nicht immer auf Rückstand von unverbrannter Kohle zu schieben, vorzüglich nicht bei Anwendung von freiem Sauerstoffgase, sondern namentlich auf Entweichen nicht verbrannten Kohlenwasserstoffgases.

Durch diese der entweichenden Kohlensäure in Spuren beigemischten Kohlenwasserstoffgase wird das Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre nicht sichtbar reducirt; wenn indessen das erste Sechstel der Röhre mit durch die Hitze etwas angelaufenen Kupferdrehspänen angefüllt ist, so sieht man diese zuweilen während der Verbrennung sehr blank werden, ein Zeichen, dass eine reducirende Gasart entweicht.

Bei schwer verbrennlichen Substanzen, Fettarten u. dgl. m., ist es daher sehr zweckmässig, wie wir schon früher angeführt haben, die Röhren zum grossen Theil mit Kupferdrehspänen anzufüllen, die dann in der Röhre selbst oxydirt werden.

Für die Bestimmung des Stickstoffes haben wir noch einige Bemerkungen hinzuzufügen. Die Anwendung des sauren kohlen-sauren Natrons ist der des kohlen-sauren Bleioxyds vielleicht vor-zuziehen, da das letztere Salz immer etwas Essigsäure enthalten kann, deren Zersetzungsproducte möglicher Weise zu einem klei-nen Theile aufgefangen werden können, ohne oxydirt worden zu sein. Das saure kohlen-saure Natron entwickelt reine Kohlensäure und diese mit grösserer Leichtigkeit. Ein Uebelstand bei der Anwendung desselben ist die grosse Menge des darin enthaltenen Wassers. Die Menge der Kohlensäure aus gleichen, lose aufge-schütteten Volumen Bleiweiss und saurem kohlen-saurem Natron sind übrigens fast gleich.

Ein Ueberschuss von Stickstoffgas kann beim Auffangen des

Gases über Kali und Quecksilber dadurch erhalten werden, dass die Luft aus diesen beiden Flüssigkeiten durch die Kohlensäure verdrängt wird. Wir haben uns überzeugt, dass ganz reine Kohlensäure, über Quecksilber und Kali aufgesammelt, endlich einen Gasrückstand lässt, der nicht mehr absorbiert wird. Bei einer Glocke von 400 Cb.C. Inhalt, in der 100 Cb.C. Kalilauge sich befanden und 300 Cb.C. Quecksilber, waren nach einiger Zeit durch einen starken Strom *ganz reiner* Kohlensäure 3—4 Cb.C. Luft entwickelt worden. Die an dem Glase anhängenden Luftblasen waren vorher sorgfältig entfernt worden. Als das Kali und das Quecksilber heiss angewandt worden waren, wurde durch eine etwa gleiche Quantität Kohlensäure nur ein Volumen von etwa 1 Cb.C. Luft ausgetrieben. Bei kleinen Mengen aufzufangenden Stickstoffes wird daher die Erhitzung der Kalilauge oder ihre frische Bereitung anzuwenden sein.

Wir fügen dem Vorstehenden einige Bemerkungen hinzu über die Verbrennung stickstoffhaltiger Körper im Sauerstoffstrome zum Behufe der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, welche bisweilen einige Schwierigkeiten darbietet. Namentlich gilt diess von der Verbrennung salpetersäurehaltiger oder überhaupt durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen erhaltener stickstoffhaltiger Verbindungen, Pikrinsalpetersäure und ähnlicher Körper. Es geschieht hier sehr leicht, dass sich salpetrige Säure bildet und mit der Kohlensäure in den Kaliapparat übergeht, wobei die Kalilauge sogleich eine gelbe Färbung annimmt. Legt man metallisches Kupfer vor, so wird dieses, wenn nicht besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, schon bei dem Ausglühen der Röhre und vor dem Beginne der Verbrennung oberflächlich oxydirt und erfüllt dann seinen Zweck nicht vollständig. Dieser Uebelstand wird indessen vermieden, wenn man sich des folgenden Verfahrens bedient, bei dessen Angabe wir uns auf die früher gegebene Beschreibung des von uns angewandten modificirten Hess'schen Apparates beziehen *). Mit den sich von selbst ergebenden kleinen Abänderungen kann es auch eben so gut bei der Verbrennung im Kohlenfeuer angewandt werden.

---

*) Dies. Journ. Bd. XXVII. S. 129.

Die etwa 30—32 Zoll lange Verbrennungsröhre wird im vordern Theile auf eine Länge von etwa 5 Zoll mit blanken Kupferspänen (*b*) angefüllt, welche aus feinem Blech auf der Drehbank dargestellt, geglüht und nachher im Wasserstoffstrome reducirt worden sind. Hinter diese Schicht legt man eine nur etwa $\frac{3}{4}$ Zoll lange Schicht von feinertheiltem, durch Reduction von Kupferoxyd erhaltenem Kupfer (*c*), darauf das Kupferoxyd (*d*) und hinter dieses abermals eine etwa 3 Zoll lange Schicht von Kupferspänen oder reducirtem Kupfer, das keine vollkommen metallische Oberfläche zu haben braucht. Man bedient sich dazu mit Vortheil des bereits bei andern Analysen zur Füllung des vordern Theiles der Röhre benutzten Kupfers.

Das Ende *f* der gefüllten und über die Lampe gebrachten Röhre verbindet man mit der Gasometeröhre und lässt einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft hindurchgehen, während man zuerst nur die Stelle *e* durch einige untergestellte Flammen erhitzt, bis die Kupferspäne glühen, wobei sie den Sauerstoff der Luft vollständig absorbiren. Erst nachdem sich die Röhre auf diese Weise mit reinem Stickgas angefüllt hat, erhitzt man allmählig die ganze Länge der Röhre und glüht somit das Kupferoxyd mit dem vorliegenden metallischen Kupfer in einem Stickstoffstrome aus, wobei das Metall seinen vollen Glanz behält.

Wenn das Ausglühen der Röhre erfolgt ist, löscht man die Lampen, von vorn anfangend, aus und erhält nur das Kupfer in *e* noch so lange im Glühen, bis das in *b* und *c* befindliche ziemlich abgekühlt ist.

Nach dem Erkalten der Röhre entfernt man das theilweise verbrannte Kupfer (*e*), füllt die zu verbrennende Substanz mittelst eines langhalsigen Kölbchens in die Röhre ein, mischt dieselbe mit dem Oxyde und füllt ausgeglühtes Kupferoxyd aus einem in die Verbrennungsröhre hineinpassenden Rohre wie gewöhnlich nach.

Soll die Verbrennung beginnen, so bringt man, nachdem der Gasstrom in Gang gesetzt worden ist, zuerst die Stellen *c* und *d*, so weit letztere noch keine Mischung enthält, zum Glühen. Der Gasstrom, welcher anfangs nur aus der vom Ausglühen der Röhre

in dem Reinigungsapparate zurückgebliebenen atmosphärischen Luft besteht, wird durch das glühende feinertheilte Kupfer vollständig seines Sauerstoffes beraubt. Erst wenn das vorliegende Kupfer (b) sich in einer Stickstoffatmosphäre befindet, bringt man dasselbe zum Glühen, worauf man zuletzt die Verbrennung beginnen lässt, in deren ganzem Verlaufe das Kupfer natürlich vollständig gegen Verbrennung gesichert ist. Erst nach vollendeter Verbrennung, wenn freier Sauerstoff bis zum vorgelegten Kupfer gelangen kann, sieht man den hintersten Theil desselben sich entzünden, worauf der Sauerstoffstrom unterbrochen und ein Strom atmosphärischer Luft durch die Röhre geleitet wird, während man zugleich die Lampen entfernt. Nach dem Erkalten der Röhre findet man den grössten Theil des Kupfers noch unverbrannt.

XXVII.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in den organischen Körpern.

Von

Melsens.

(*Compt. rend. Tom. XX. p. 1437.*)

Das kohlen saure Bleioxyd, welches man ehemals anwandte, ist durch doppelt-kohlen saures Natron ersetzt worden.

Man muss diesen Körper selbst bereiten, oder sich wenigstens überzeugen, dass dasselbe bei einer im leeren Raume gemachten Verbrennung kein durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas entlässt.

Der zu analysirende Körper muss mit der äussersten Sorgfalt zerrieben und mit durch Zersetzung salpetersauren Kupferoxyds gewonnenem Kupferoxyd gemischt werden.

Die Zerlegung des salpetersauren Kupferoxyds ist in einer sehr niedrigen Temperatur auszuführen; wenn man sich davon eine gewisse Menge verschafft hat, hat man dasselbe nach Art einer Verbrennung im luftleeren Raume zu behandeln und sich so zu überzeugen, dass es kein durch Kali nicht absorbirbares