2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Ueber die Prüfung schwefelhaltiger, organischer Substanzen auf Stickstoff hat Ernst Täuber¹⁾ Untersuchungen angestellt.

Die von Oscar Jacobsen²⁾ empfohlene Methode, die zu untersuchende Substanz vor dem Erhitzen mit metallischem Kalium mit mindestens ihrem vier- bis fünffachen Volumen Eisenpulver zu vermischen, um das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff entstehende Rhodankalium in Schwefeleisen und Cyankalium zu zerlegen, kann zu den grössten Irrthümern führen, indem das pulverförmige Eisen bei der Reactionstemperatur eine sehr starke stickstoffübertragende Wirkung besitzt, so dass unter Umständen immer Cyankalium entstehen kann. Auch reines, durch Reduction von reinem Eisenoxyd mittelst Wasserstoff hergestelltes, jedenfalls stickstofffreies Eisen zeigt dieselbe Eigenschaft.

Der Stickstoff stammt also aus der Luft, was auch daraus hervorgeht, dass kein Cyankalium gebildet wird, falls man den Zutritt der Luft verhindert und über das Reaktionsgemisch Wasserstoff leitet. Die Menge des entstehenden Cyanids ist abhängig von der Menge des zugesetzten Eisens und von der Dauer des Erhitzens.

Nach Graebe³⁾ lässt sich die Stickstoffprüfung schwefelhaltiger Substanzen auf gewöhnliche Weise ausführen, nur empfiehlt er eine grössere Menge Kalium zu verwenden.

Der Verfasser hat auch diese Methode geprüft und dieselbe immer bewährt gefunden.

Er verwendet etwa 0,02 g Substanz und 0,2 g frisch geschnittenes Kalium, erwärmt im Reagensglas erst vorsichtig, bis das Kalium eben geschmolzen ist, dann allmählich stärker bis zum Glühen, in dem er etwa 2 Minuten erhält, und löscht mit 6—8 cc Wasser ab.

Als Belege erwähnt der Verfasser viele stickstofffreie Substanzen, welche mit und ohne Zusatz von reinem Eisen geglüht wurden, und die im ersteren Falle immer, im letzteren Falle jedoch nie Berlinerblaureaction gaben.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 3150.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **12**, 2318; vergl. diese Zeitschrift **21**, 272.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift **24**, 103.

Bei kurzem Glühen, etwa $\frac{1}{4}$ Minute, blieb auch bei Gegenwart von Eisen die Reaction zuweilen aus.

Ebenso gaben Substanzen, die in den verschiedensten Verhältnissen Stickstoff, und Schwefel zusammen enthielten, immer ohne Zusatz von Eisen deutliche Stickstoffreaction, die durch Zusatz von Eisenchlorid verstärkt werden konnte.¹⁾

Für die Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen empfiehlt Rob. Henriques²⁾ seine vor mehreren Jahren³⁾ für die Untersuchung von Kautschukwaaren angegebene Methode.

In ein äusserlich unglasirtes Porzellanschmelzschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 cc Inhalt, welches etwa 10 cc reine concentrirte Salpetersäure enthält und mit einem Uhrglase bedeckt ist, gibt man unter Erwärmen auf dem Wasserbad 1 g der fein geraspelten Substanz — speciell bei Gummi- oder Kautschukwaaren — ganz allmählich hinzu, so dass die Reaction nicht zu stürmisch wird. Ist diese vorüber, so erwärmt man noch einige Zeit, wischt das Uhrglas mit wenig Filtrirpapier, das man zu dem Schälcheninhalt gibt, ab, dampft den Inhalt zur Syrupconsistenz ein, fügt nochmals circa 20 cc Salpetersäure hinzu und verjagt durch Abdampfen die Säure möglichst vollkommen.

Den Rückstand verrührt man mit einem Soda-Salpetergemenge (5 : 3), überschichtet das Ganze mit letzterem, so dass circa 5 g desselben in Anwendung kommen, und erhitzt nun, zunächst auf dem Wasserbade, zur Vertreibung der Kohlensäure, dann unter ganz langsamer Steigerung der Temperatur sehr vorsichtig mit einer Bunsenflamme. Während dieser Operation muss das Schmelzschälchen gut bedeckt sein, am besten mit einer zweiten Porzellanschale (Hohlseite nach unten). Man erhält 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden im Schmelzen. Der Verfasser empfiehlt vor allem darauf zu achten, dass die Temperatur langsam gesteigert, das Soda-Salpetergemisch sorgfältig hergestellt und mit diesem der Syrup gut verrührt werde. Tritt trotzdem eine Verpuffung ein, so bleiben weggeschleuderte Theilchen in der Deckschale und können dann später in dieser mit Soda und Salpeter geschmolzen werden.

¹⁾ Vergl. übrigens zu dieser Arbeit die Beobachtungen von Remsen, diese Zeitschrift **21**, 273.

²⁾ Chemiker-Zeitung **23**, 869.

³⁾ Chemiker-Zeitung **16**, 1624; vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 802.