Alkohole von den primären. Sie beruht darauf, dass, während bei der Einwirkung von Salpetersäure auf primäre Alkohole nur Aether der Salpetersäure oder salpetrigen Säure, also neutrale Körper, entstehen, bei der Einwirkung auf die secundären (und höheren, tertiären) Alkohole unter Spaltung des Alkoholmolecöls Nitroalkyle gebildet werden, die saure Eigenschaften zeigen, und daher mit alkoholischem Kali krystallisirende Kalisalze liefern.

Die Reaction kann mit ganz kleinen Quantitäten ausgeführt werden. Man lässt auf etwa 1 cc des zu prüfenden Alkohols das gleiche Volumen Salpetersäure von 1,35 specifischem Gewicht in der Wärme einwirken, giesst Wasser und dann Aether zu, schüttelt durch, hebt die Aetherschicht ab und lässt sie auf einem Uhrglase verdunsten. Löst man den Rückstand in ein wenig Alkohol und fügt einige Tropfen einer alkoholischen Kalilösung zu, so tritt, wenn ein primärer Alkohol vorlag, keine Veränderung ein, war aber ein secundärer Alkohol vorhanden, so treten nach kurzer Zeit kleine gelbe Prismen des Kalisalzes auf.

Chancel hat die bei der Behandlung des Methylbutylcarbinols und des Methylhexylcarbinols mit Salpetersäure entstehenden Verbindungen in grösserem Maassstabe hergestellt und genauer studirt. Er erhielt aus ersterem die Kaliumverbindung $C_4H_7N_2O_4K$, aus letzterem $C_6H_{11}N_2O_4K$. Diese, sowie die entsprechenden Silberverbindungen lieferten bei der Kalium-, respective Silberbestimmung mit der Berechnung sehr gut übereinstimmende Werthe.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Die Studien über das Kjeldahl'sche Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs hat F. W. Dafert*), über dessen frühere vorläufige Mittheilung ich bereits berichtete**), nunmehr zum Abschluss gebracht und in einer ausführlichen Abhandlung publicirt.

Der Zweck der Arbeit ist die Prüfung der Frage, in wie weit das Kjeldahl'sche Verfahren in seiner ursprünglichen Form oder einer im Princip abweichenden Modification einer ganz allgemeinen Anwendung fähig sei, respective ob es sich zu einer ganz allgemein an-

*) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **34**, 311; vom Verfasser eingesandt.

) Diese Zeitschrift **24, 454.

wendbaren Methode umgestalten lasse. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend wurden im wesentlichen nur solche Verbindungen untersucht, für die es nicht bereits ganz feststeht, dass sie sich nach der Kjeldahl'schen Methode und ihren Abänderungen mit gutem Erfolg analysiren lassen. Und von diesem Standpunkte aus lassen sich dann auch die scheinbaren Widersprüche der von dem Verfasser erhaltenen Resultate und der von ihm ausgesprochenen Beurtheilungen mit den Angaben anderer Autoren erklären.

Der Verfasser gibt zunächst eine etwas erweiterte Uebersicht der älteren Versuche über das Verhalten verschiedener stickstoffhaltiger Körper bei dem ursprünglichen Kjeldahl'schen Verfahren, auf die ich in Berücksichtigung meines früheren Berichtes nur hinweisen kann, und wendet sich dann zu der Untersuchung der Fragen über die Wirkung der Schwefelsäure und des übermangansäuren Kalis. In Bestätigung und Erweiterung der über diese Punkte früher ausgesprochenen Vermuthungen kommt der Verfasser auf Grund zahlreicher Versuche, auf die ich leider im Einzelnen nicht eingehen kann, zu folgenden Sätzen:

1. Die Schwefelsäure entzieht den stickstoffhaltigen organischen Substanzen die Elemente des Wassers und des Ammoniaks unter Bildung der letzt genannten Körper.

2. Die bei dem Vorgange entstehende schweflige Säure wirkt von Fall zu Fall reducirend auf die stickstoffhaltige Verbindung. Es tritt die Reaction aber gegen die zuerst angeführte meist völlig zurück.

3. Der Zusatz von organischen Verbindungen zu stickstoffhaltigen Körpern verzögert die Ammoniakbildung, wenn er nicht bewirken kann, dass die sonst sich verflüchtigende oder sich zersetzende Substanz in eine gegen Schwefelsäure widerstandsfähige Form gebracht wird. Gemäss dem unter 2. Gesagten äussert eine derartige Beigabe auch bei leicht reducirbaren Körpern, trotz der reichlichen Bildung von schwefliger Säure, als Reductionsmittel bloss eine untergeordnete Wirkung.

4. Das in die heisse Säuremischung eingetragene übermangansäure Kali zerstört die in der Flüssigkeit noch vorhandenen Verbindungen organischer Natur. Die stickstoffhaltigen werden meist so gespalten, dass ein Theil oder fast aller Stickstoff in Ammoniak übergeht. Mitunter ist diese Zersetzung viel verwickelter.

In einem weiteren Abschnitte untersucht Dafert sodann den Einfluss von Metalloxyden, respective von Platin, deren Zusatz von Wil-

farth*), respective Ulsch**) in Vorschlag gebracht worden ist. Wie Wilfarth erklärt auch Dafert die beschleunigende Wirkung, welche die genannten Körper auf die Ammoniakbildung ausüben, durch die Sauerstoff übertragende Kraft derselben. Bei den von Wilfarth vorgeschlagenen Körpern handelt es sich dabei um chemische Processe, während das von Ulsch eingeführte, zugleich mit Kupfer angewandte Platin elektrolytisch wirkt, was der Verfasser dadurch noch wahrscheinlicher macht, dass er ganz analoge Wirkungen, wie bei Platinzusatz, auch durch Einleiten eines elektrischen Stromes hervorbringen konnte.

Die Gegenwart des Sauerstoffüberträgers, welche einerseits die Schnelligkeit der Ammoniakbildung begünstigt, birgt aber auch andererseits in manchen Fällen eine Gefahr des Stickstoffverlustes, indem nämlich bei zu leicht zersetzbaren Körpern eine Oxydation unter Entweichen von freiem Stickstoff eintreten kann. Dafert fasst seine Erfahrungen hierüber in dem Satz zusammen:

Bei Körpern, welche gegen Schwefelsäure wenig widerstandsfähig oder gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich sind, kann durch den Metallzusatz als Einleitung einer zu heftigen Oxydation während der Ammoniakbildung durch die Schwefelsäure Stickstoffverlust eintreten. Vermehrung der Platinmengen, Zufuhr von Sauerstoff und Beimengung gewisser organischer Substanzen bei Ulsch's Verfahren bedingt selbst bei beständigen Verbindungen von Fall zu Fall Stickstoffverluste.

Hinsichtlich der allgemeinen Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode kommt Dafert zu dem Schlusse, dass sich die Körper in zwei Gruppen trennen lassen, nämlich 1) in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können, und 2) in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen. Von letzteren ist Dafert überzeugt, dass sich für alle eine Modification des Verfahrens ausbilden lasse, nach welcher sie mit richtigem Resultat analysirt werden können, doch hat dies natürlich nur dann eine praktische Bedeutung, wenn man vor der Aufgabe steht, dauernd eine bestimmte Art dieser Körper analysiren zu müssen.

Zu der ersten Gruppe, das heisst zu den direct dem Kjeldahl'schen Process zugänglichen Körpern, gehören: Alle Amide und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolinkörper, die Alkaloide, die Bitter-

*) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 455.

) Vergl. diese Zeitschrift **25, 579 und **27**, 73.

stoffe, die Eiweisskörper und verwandte Substanzen. Höchst wahrscheinlich gehören auch hierher die Indolabkömmlinge u. s. w.

Zur zweiten Gruppe gehören (allerdings mit einzelnen Ausnahmen): Alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich die Cyanverbindungen.

Als Beispiel der Ausbildung einer solchen speciellen Behandlungsart, weist der Verfasser zunächst auf die für Salpeteruntersuchungen bewährte Jodlbauer'sche Modification*) hin und empfiehlt sodann für Nitrokörper folgende von ihm nach verschiedenen Versuchen ermittelte Behandlung als die rationellste:

Man löst die zu analysirende Verbindung in 10 cc Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher, englischer Schwefelsäure) versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 cc englischer Schwefelsäure bis zur völligen Verjagung des Alkohols. Ist dieselbe erfolgt, fügt man 10 cc Säuremischung**) und Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Beim Destilliren mit Natronlauge muss einige Vorsicht angewandt werden, da die Kolben in Folge des dichten Sulfidbeschlages leicht springen. Am besten erhitzt man unter häufigem Schütteln auf dem Sandbade.

Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von dem Verfasser untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene in organischen Substanzen hat Peter Claësson***) vor einigen Jahren Verbrennung in einem mit Untersalpetersäure beladenen Sauerstoffstrom vorgeschlagen und vor kurzem hat er eine verbesserte und vereinfachte Modification mitgetheilt, über welche ich in dieser Zeitschrift 26, 371 berichtete.

In einer jetzt erschienenen dritten Publication†) beschreibt der Verfasser eine nochmals wesentlich vereinfachte Form des Verfahrens, respective des zur Ausführung desselben dienenden Apparates. Er führt nunmehr die Verbrennung nicht mehr im Sauerstoff-, sondern im Luft-

*) Vergl. diese Zeitschrift 26, 92.

**) Die von Kreusler empfohlene Mischung von 1 l rectificirter, concentrirter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid.

***) Diese Zeitschrift 22, 177.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 20, 3065.