Die volumetrische Bestimmung von Naphtalin, Acenaphten, α - und β -Naphtol und ähnlichen Substanzen, welche moleculare Pikrinsäureverbindungen liefern, basirt F. W. Küster¹⁾ darauf, dass diese Körper mit Pikrinsäure sich zu unlöslichen Producten verbinden.

Digerirt man eine der oben erwähnten Substanzen in der Wärme mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Pikrinsäure, so setzt sich der Körper quantitativ in Pikrinsäureverbindung um. Durch Bestimmung der unverbrauchten Pikrinsäure in einem aliquoten Theile des Filtrates ergibt sich indirect die Menge der zur Bildung der Verbindung verbrauchten Pikrinsäure und somit die Menge der untersuchten Substanz selbst. Die Bestimmung der Pikrinsäure geschieht durch einfache Titration mit Normallauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Noch zweckmässiger ist nach Angabe von Küster die Verwendung von Lakmoid als Indicator.

Der Verfasser führt die Bestimmung in folgender Weise aus:

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine kleine Kochflasche, die so gross zu wählen ist, dass sie etwa bis zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, dass die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $\frac{1}{20}$ -normal ist, und dass nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Ueberschuss von Pikrinsäure in der Lösung verbleiben muss, da nur in diesem Falle die Bildung der Molecularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muss genügend stark im Glase sein, sodass sie ohne Gefahr leerpumpt werden kann. Verschlossen wird sie mit einem guten Kautschukpfropfen, durch dessen Bohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne grosse Mühe verschoben werden kann und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1\frac{1}{2}$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, sodass die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evacuiren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor, dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Communication des Flascheninneren mit der Umgebung unterbrochen wird. Passt alles gut und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, sodass man auf dem Wasser-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 27, 1101.

bade erhitzen kann, ohne dass Ueberdruck in der Flasche entsteht. Ist die Umsetzung vollendet, so lässt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Oeffnen der Flasche lässt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

Der Verfasser hat seine Versuche mit Naphtalin, Acenaphten, α - und β -Naphtol ausgeführt und sind die angeführten Beleganalysen insbesondere für Naphtalin und die Naphtole befriedigende. Bei Acenaphten wurden um ca. 2 % zu niedrige Resultate erhalten. Der Verfasser schreibt dies dem Umstande zu, dass das verwandte Präparat nicht vollkommen rein war (sein Schmelzpunkt lag um 3° zu niedrig). Mit Phenanthren gelang keine Bestimmung, da trotz sehr langem Erhitzen keine quantitative Abscheidung des Pikrates erfolgte.

Bei der Bestimmung des Naphtalins ist es nothwendig, genügend lange und sehr hoch im Wasserbade zu erhitzen. In anderem Falle erhält man zu niedere Resultate. Auch ist es zweckmässig die warme Flüssigkeit häufig umzuschütteln, um die in den leeren Theil der Flasche sublimirenden Antheile von Naphtalin in die Pikrinsäure zurückzuspülen. Da Acenaphten in der heissen Pikrinsäurelösung nicht schmilzt, so wendet man die Substanz in fein geriebener Form an, um eine schnellere und vollständige Umsetzung zu erzielen.

Das Pikrat des β -Naphtols ist in der kalt gesättigten wässerigen Lösung der Pikrinsäure nicht vollständig unlöslich. Nach der Bestimmung des Verfassers gelangen aus 100 cc der Pikrinlösung 0,0075 g β -Naphtol nicht zur Abscheidung. Diese Correctur ist bei den Bestimmungen in Anrechnung zu bringen.

Antipyrin lässt sich nach F. Schaak¹⁾ colorimetrisch bestimmen. Die Bestimmung basirt auf der Bildung von Nitrosoantipyrin, dessen blaugrüne Färbung noch in Verdünnungen von 1:20000 erkennbar ist; in concentrirten Lösungen entsteht ein krystallinischer Niederschlag von gleicher Farbe.

Als Vergleichsflüssigkeit verwendet der Verfasser eine Lösung von 0,02 g Antipyrin in 25 cc Wasser, die nach Zusatz von 1,6 cc einer 1-procentigen Schwefelsäure und 0,8 cc einer 1-procentigen Natriumnitritlösung mittelst Wassers auf 100 cc verdünnt wird.

Zur Untersuchung von Pulvern und Flüssigkeiten werden diese mit Chloroform extrahirt. Das Antipyrin geht dabei leicht in Lösung. Nach

¹⁾ Amer. Journ. Pharm. **66**, 631; durch Zeitschr. d. allg. österr. Apotheker-Vereins **48**, 599.