Kalis mit 60 % Thon und nur bei der Verbrennung von Graphit musste eine Mischung mit 55 % Chromat verwendet werden.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung einiger Amide mittelst salpetriger Säure. R. Sachsse und W. Kormann*) bedienen sich zur annähernden quantitativen Bestimmung der Amide in Pflanzenextracten einer Lösung von salpetrigsaurem Natron und des nachstehend beschriebenen und abgebildeten Apparates.

A in Fig. 10 auf Taf. III ist ein etwa 50—60 CC. fassender Cylinder, welcher durch einen Kautschukstopfen verschlossen wird. Letzterer hat 3 Durchbohrungen, durch welche zwei mit Glashähnen versehene Trichterröhren a und b und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr c hindurchgeht, das fernerhin mittelst eines Kautschukschlauches mit dem umgebogenen Glasröhrchen d in Verbindung steht. In den Cylinder A bringt man etwa 6 CC. einer conc. Lösung vom salpetrigsaurem Kali und verdünnt diese mit Wasser so weit, dass die Flüssigkeit etwa 10—12 CC. beträgt. Zur Bereitung der Lösung des $\text{KN}\Theta_2$ löst man das käufliche Salz, welches viel CO_2 enthält, in wenig Wasser und leitet in diese Lösung salpetrige Säure, aus Amylum und Salpetersäure entwickelt. Man dampft dann etwas ein und lässt die Lauge von dem ausgeschiedenen Salpeter abtropfen. Sobald man den Cylinder mit der Lösung beschickt hat, füllt man den unteren Theil der Trichterröhren soweit mit Wasser an, dass dieses noch etwas oberhalb der Glashähne, etwa bei e steht, schliesst diese und setzt den Stopfen auf den Cylinder. Es kommt nun zunächst darauf an, aus dem Cylinder die Luft vollständig zu entfernen. Die Art, wie dies geschieht, macht zunächst die Beschreibung von Fig. 11 auf Taf. III nöthig. In dieser ist B ein erhöht stehender, etwa 2 Liter fassender Kolben, in welchem nach Art der Spritzflaschen 2 Glasröhren eingefügt sind. Das längere derselben, das Spritzrohr ist mit einem Quetschhahn verschliessbar. Der Kolben B wird mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol gefüllt und über den einen Schenkel des Spritzrohrs eine etwa 40—50 CC. fassende, in $\frac{1}{5}$ CC. getheilte Messröhre gestülpt, welche oben mit einem Glashahn F verschliessbar ist. Ueber die Spitze des Messrohrs ist ein Kautschukschlauch g gezogen. Um die Messröhre mit Eisenvitriollösung zu füllen, hat man nur nöthig in den Kolben B so lange Luft einzu-

*) Landwirthsch. Vers. Stationen 17, 321.

blasen, bis Messrohr und Wanne gefüllt sind; die Füllung der ersteren bewirkt man durch Saugen an g und nachheriges Schliessen von f.

Man füllt nun eine der Trichterröhren a von Fig. 10 mit verdünnter Schwefelsäure an. Da dieselbe bis dahin nur bis e mit Wasser gefüllt war, so fangen sich in dem engeren Theil des Rohrs leicht einige Luftblasen, die man mit einem Platindraht zu entfernen hat. Man legt dann das Röhrchen d in die pneumatische Wanne, so dass die in dieser befindliche Eisenvitriollösung den Inhalt des Cylinders A von der Luft absperirt. Durch vorsichtiges Oeffnen des Glashahns lässt man nun die verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu der Lösung des KNO_2 tropfen. Hierdurch wird salpetrige Säure frei, welche durch Zerfallen Stickoxyd liefert, das die Luft aus dem Cylinder A verdrängt. Will man nun prüfen, ob dieses Ziel erreicht ist, so führt man das Röhrchen d unter die mit Eisenvitriollösung gefüllte Messröhre und lässt darin 5—10 CC. aufsteigen. Sobald dieses geschehen, zieht man d wieder aus der Messröhre und öffnet den Quetschhahn des Spritzrohrs. Die Vitriollösung tritt springbrunnenartig aus und absorbirt den gasförmigen Inhalt der Messröhre vollständig, wenn er nur aus Stickoxyd besteht, unvollständig, wenn er noch durch Luft verunreinigt ist. Ist letzteres der Fall, so muss man mit der Zersetzung des salpetrigsauren Kalis fortfahren, bis endlich alle Luft ausgetrieben ist, was jedoch nur bis auf einen Rückstand von etwa 0,1 CC. in Praxi zu erreichen ist. Durch Summirung dieser kleinen Rückstände bei der nachfolgenden Operation kommt ein constanter Fehler zu Stande, welcher im Durchschnitt 1 CC. beträgt.

Jetzt schreitet man zur Ausführung der Bestimmung. Die abgewogene in etwas Wasser gelöste Substanz wird in das zweite Trichterrohr b eingefüllt. Man schiebt darauf wieder das Röhrchen d unter die gefüllte Messröhre und lässt dann die Lösung der Substanz in das Zersetzungsgefäss einfließen, doch darf hierbei selbstverständlich das Niveau der Lösung nicht bis unterhalb des Glashahns sinken, vielmehr schliesst man denselben, sobald das Niveau etwas oberhalb, etwa wieder bei e angekommen ist. Man füllt dann dieselbe Trichterröhre nochmals mit Wasser und lässt auch dieses einfließen, bis es bei e angekommen.

Im Cylinder A beginnt nun eine lebhafte Entwicklung von Gas, theils von Stickstoff, theils von Stickoxyd, welches in das Messrohr eintritt und dasselbe sehr bald füllen würde, wenn man es nicht durch Oeffnen des Quetschhahns am Spritzrohr in der Hand hätte, fortwährend neue Eisenvitriollösung in das Innere des Messrohrs gelangen zu lassen.

Letztere absorbiert das Stickoxyd so kräftig, dass auch bei sehr lebhafter Gasentwicklung ein Ueberfüllen des Messrohrs nicht zu befürchten ist. Sollte die Entwicklung zu langsam werden, so lässt man durch Oeffnen des Glashahns am Trichterrohr a etwas Schwefelsäure nachfliessen, jeder Tropfen derselben bewirkt eine momentane Blaufärbung. Zum Schluss lässt man noch soviel Schwefelsäure hinzutreten, dass die ganze Flüssigkeit schwach blau gefärbt erscheint, zum Zeichen, dass überschüssige salpetrige Säure darin aufgelöst ist. Um nun das in dem Cylinder A bleibende Gasvolumen noch in die Messröhre überzuführen, füllt man das Trichterrohr b nochmals mit H_2O und lässt dieses durch Oeffnen des Glashahns solange vorsichtig einfliessen, bis die Flüssigkeit nicht allein den Cylinder A, sondern auch die aus diesem in die Messröhre führenden Röhren vollständig erfüllt. Dann zieht man das Röhrchen d unter der Messröhre hervor, und lässt in diese noch so lange Eisenvitriol eintreten, bis alle Absorption aufhört.

Um das Gas messen zu können, schliesst man den Quetschhahn des Spritzrohrs und zieht denjenigen Theil desselben, welcher in den Kolben B einmündet, aus dem Kautschukschlauch heraus, so dass selbstverständlich immer noch der unter die Messröhre mündende Theil des Rohrs durch Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossen bleibt. Die Messröhre bringt man sodann mit Hülfe eines kleinen Schälchens in einen tieferen Cylinder, welcher ein vollständiges Einsenken der Röhre gestattet. Hierauf zieht man das Spritzrohr aus dem Messrohr heraus. Es ist nun noch nöthig, den Inhalt des Messrohrs auf Kohlensäure mittelst Natronlauge zu prüfen. Dies ist allerdings ein Uebelstand, weil sich dadurch natürlich ein dicker Niederschlag von Eisenoxyduloxyd bildet. Um nicht zuviel hiervon zu erhalten, hebe man wenigstens die Messröhre vor dem Einspritzen der Natronlauge noch einmal aus dem Cylinder heraus, und ersetze die stark eisenhaltige Flüssigkeit durch reines Wasser. Nach der Prüfung mit Kalilauge senkt man schliesslich die Messröhre in den Cylinder soweit ein, dass äusseres und inneres Niveau gleich steht, liest ab und reducirt das gefundene Volum auf 0^0 . Die Eisenvitriollösung kann mindestens dreimal gebraucht werden, ehe ihr Absorptionsvermögen zu schwach wird.

Zur Controle dieser Methode wurden Bestimmungen mit Asparagin, Leucin und Tyrosin ausgeführt und mit allen befriedigende Resultate erhalten.

Asparagin zersetzt sich nach diesem Verfahren nach der Gleichung:

$$2 (\text{C}_4 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}_3) + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 (\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_5) + 2 \text{NH}_3 + 4 \text{N},$$

so dass 28 G. Th. Stickstoff 150 G. Th. krystallisirtem Asparagin $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}_3$, H_2O entsprechen.

Leucin gibt Stickstoff entsprechend:

$$2 (\text{C}_6 \text{H}_{13} \text{N} \text{O}_2) + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 (\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_3) + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{N},$$

so dass 28 G. Th. Stickstoff 131 G. Th. Leucin entsprechen.

Tyrosin endlich zersetzt sich entsprechend:

$$2 (\text{C}_9 \text{H}_{11} \text{N} \text{O}_3) + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 (\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_4) (?) + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{N},$$

so dass 28 G. Th. Stickstoff auf 181 G. Th. Tyrosin kommen.

Nur mit dem Harnstoff erhält man keine glatten Resultate. Dieselben entsprechen theils der Gleichung:

$$\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{O} + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 4 \text{N} + 2 \text{H}_2\text{O}, \text{ theils}$$

$$2 (\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{O}) + \text{N}_2\text{O}_3 = (\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3 + 4 \text{N} + \text{CO}_2,$$

theils Mittelwerthen.

Da endlich, wie bereits oben bemerkt, bei dem ganzen Verfahren ein constanter, sehr nahe um + 1 CC. schwankender Fehler auftritt, so glauben die Verfasser berechtigt zu sein, die direct erhaltenen Zahlen um den Werth dieses Fehlers zu corrigiren, wodurch die erhaltenen Werthe allerdings sehr befriedigend ausfallen.

Ein vereinfachtes Verfahren, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns mit unterbromigsaurem Natron zu bestimmen. F. Plehn*) hat gefunden, dass die Menge der zur Bestimmung des Harnstoffs nach Hüfner's Methode nothwendigen bromirten Lauge in einem constanten Verhältniss zu der Menge des vorhandenen Harnstoffs steht, falls man die Anfertigung derselben möglichst genau nach der Knop'schen Vorschrift macht. Da man ferner in dem Aufhören der Entwicklung von Gasblasen, welche die Zersetzung des Harnstoffs hervorbringt, einen genauen und scharfen Indicator des Endpunktes der Reaction besitzt, so kann man mit grosser Sicherheit die Menge der verbrauchten Lauge erkennen. Zu diesem Zwecke titirt man mit der genau nach Vorschrift bereiteten Lauge in gewöhnlicher Weise in die Harnstofflösung. Die geringste, noch eintretende Gasentwicklung lässt sich bei tropfenweisem Einfließen der Titerflüssigkeit, besonders wenn man die Lösung gegen das Lampenlicht hält, genau erkennen. Jeder weitere, nach Aufhören derselben hinzugefügte Tropfen verräth sich durch er-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 582.