sicheres Mittel zur Nachweisung des Traubenzuckers bei Gegenwart von Dextrin, Milchzucker oder Rohrzucker. W. Müller*), der sich neuerdings mit dieser Reaction beschäftigt hat, bestätigt die Angaben Barfoed's. Seinen Versuchen zu Folge kann man mit der wässerigen Lösung von essigsauerm Kupfer noch 0,01 %, mit einer etwas Essigsäure enthaltenden noch 0,02 % Traubenzucker nachweisen. Ameisensaures Kupfer ist hierzu unbrauchbar.

Eine der Thioglycolsäure eigenthümliche Eisenreaction hat Rud. Andreasch**) aufgefunden. Fügt man ein Eisenoxysalz und ein wenig Ammoniak zu einem Salz der Thioglycolsäure, so entsteht eine dunkelpurpurviolette Färbung, welche nach einigem Stehen verblasst, beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption wiederkehrt u. s. w. Specielle Versuche haben gezeigt, dass die bei der Darstellung der Thioglycolsäure häufig gleichzeitig auftretende Thiodiglycolsäure die Eisenreaction nicht gibt.

Die Empfindlichkeit der Thioglycolsäure — als Reagens auf Eisen betrachtet — übertrifft nach des Verfassers Angaben die des Rhodankaliums. Die Reaction tritt noch ganz deutlich ein mit einer Eisenchloridlösung, welche 0,005 mg Eisen im Cubikcentimeter enthält.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber den Stickstoffgehalt der Pflanzen-Eiweisskörper nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp. H. Ritthausen***) hat durch eine Reihe von Untersuchungen unzweifelhaft dargethan, dass der Wasserstoffgehalt des im Wasserstoffstrome reducirten Kupfers von erheblichem Einfluss auf die Resultate der Stickstoffbestimmungen nach Dumas' Methode ist.

Als Kupfervorlage in der Verbrennungsröhre waren die jetzt wohl meist angewendeten Rollen aus Kupferdrahtnetz von der Röhrenweite entsprechender Dicke, 11—12 cm Länge und ca. 25 g Gewicht benutzt worden; nach jedesmaligem Gebrauche in Wasserstoffgas reducirt, kamen sie sofort oder nach kurzer Aufbewahrung im verschlossenen Glasrohr zur

*) Pflüger's Archiv **16**, 551.

**) Ber. d. k. Akademie d. Wissensch. in Wien 1879, p. 133.

***) Aus Pflüger's Archiv. Vom Verf. eingeschickt.

Verwendung und wurde die Rolle nebst dem vorgelegten reinen Kupferoxyd wie üblich, vor Beginn der Verbrennung der Substanz, nachdem zuvor die Luft durch den Kohlensäurestrom aus dem Kipp'schen Apparat und hierauf durch Erhitzen eines Theils des Natriumbicarbonats verdrängt war, zum Glühen erhitzt.

Dass das durch wiederholte Oxydation und Reduction sehr porös gewordene Kupfer nicht unerhebliche Mengen Wasserstoff zurückhält, darf wohl als längst feststehende Thatsache angesehen werden; Verf. z. B. fand, zugleich mit Kreusler und Dittmar, schon vor Jahren Spiralen aus dünnem Kupferdraht, die wegen bequemer Verwendungsweise eine Zeit lang gebraucht wurden, zu genauen Wasserstoffbestimmungen in Proteinkörpern oder andern stickstoffhaltigen organischen Substanzen schon nach mehrmaliger Benutzung ganz untauglich, da trotz anhaltenden, 5 bis 12 stündigen Trocknens bei 110—120° um 0,3—0,9% zu hohe Wasserstoffgehalte sich ergaben. Rollen aus Kupferdrahtnetz gaben nach mehrmaligem Gebrauch nur dann gute Resultate, wenn sie nach längerem Liegen an der Luft 12—24 Stunden im Luftbad bis 130° erhitzt wurden; aber selbst darnach noch beobachtete man bisweilen in der Verbrennungsröhre des Glaser'schen Ofens eine merkliche Menge Wasser, wenn die Rollen kurz vor Beginn der Verbrennung der Substanz im Luftstrome zum Glühen erhitzt wurden. Bei Anwendung von Silber in Form des Tressensilbers statt des metallischen Kupfers, wie W. Stein vorgeschlagen hat, wird diese Unsicherheit zwar ganz vermieden und die Zersetzung auftretenden Stickoxydes vollständig erreicht; da indessen eine ziemlich lange Schicht dieses Silbers und zugleich andauerndes starkes Erhitzen desselben bis zum Glühen erforderlich ist, so verblieb Verf. auch für Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen bei der Verwendung der Rollen aus Kupferdrahtnetz.

Auch bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen muss dieser Wasserstoffgehalt des Kupfers zu einer wesentlichen Fehlerquelle werden, wenn das im Wasserstoffstrome reducirte Kupfer vor der Verbrennung nicht genügend im Luft- oder besser Kohlensäurestrome ausgeglüht worden ist, und kann der Fehler bei Rollen von ca. 25 g Gewicht bis zu mehreren Cubikcentimeter Gas ansteigen. Das bei dieser Analyse gewöhnlich angewandte Verfahren, Kupfer und Kupferoxyd vor Beginn der Verbrennung und nach vollständiger Austreibung der Luft bei schwachem Kohlensäurestrome zum Glühen zu erhitzen, bietet daher nicht genügende Sicherheit; das Kupfer muss vielmehr bei lebhafter Entwicklung reiner

Kohlensäure anhaltend stark geglüht werden, um jede Spur Wasserstoff daraus zu entfernen.

Ritthausen wandte bei seinen Analysen statt dieser Rollen aus Kupferdrahtnetz ein aus grobkörnigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrome reducirtes Kupfer an, um vor der Beimischung von Stickoxyd ganz gesichert zu sein. Aber erst nach Ausführung mehrerer Analysen, deren Resultate zwar gut übereinstimmten, die Verf. aber für um verschiedene Zehntel-Procente zu hoch halten musste, fand sich, dass das Ausglühen des Kupfers beim Ueberleiten von aus kohlensaurem Mangan entwickelter Kohlensäure bis zum Verschwinden jeder Spur unabsorbirbaren Gases, mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch fortgesetzt werden müsse; ja bei einigen Analysen, zu denen frisch reducirtes Kupfer benutzt wurde, war Verf. erst nach 1 stündigem Glühen dahin gelangt, dass nur höchst geringe Mengen Gas unabsorbirt blieben und mit der Verbrennung begonnen werden konnte. Schliesslich erschien es als das Bequemste, das mit Wasserstoff behandelte Kupfer sofort im lebhaften Kohlensäurestrom auszuglühen und darnach in verstopfter Flasche für den Gebrauch vorrätzig zu halten.

Unter Beachtung dieser Umstände gelangte Verf. bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung in Proteinsubstanzen für die Mehrzahl der Präparate zu Resultaten, die zum Theil gar nicht oder nur wenig von den nach Will-Varrentrapp früher erhaltenen Zahlen abweichen.

Die Differenzen zwischen den Resultaten der Bestimmungen nach beiden Methoden zeigen:

1) dass in verschiedenen Fällen für dasselbe Präparat nahezu gleiche Mengen Stickstoff gefunden worden sind; für andere sind die Differenzen ebenfalls so gering, dass sie noch innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden sich bewegen.

2) dass in der Mehrzahl der Fälle die volumetrische Bestimmung beträchtlich höhere Zahlen lieferte, als die Natronkalkverbrennung, letztere also weniger an Stickstoff und zwar 0,29 % bis 1,26 % und mit Ausschluss der Ricinuspräparate 0,29—0,78 %, im Mittel 0,58 %;

3) da alle Fehlerquellen bei der volumetrischen Bestimmung sorgfältigst vermieden worden sind und die Resultate das irgend erreichbare Maass von Genauigkeit beanspruchen dürfen, so kann der Einwand, dass der erhaltene Mehrbetrag auf irgend eine der vorhandenen Fehlerquellen zurückzuführen sei, nicht wohl erhoben werden, es drängt sich vielmehr die Meinung auf, dass die Verbrennung mit Natronkalk un-

zulässig sei, dass die damit erlangten Resultate schwankend seien, bald höher bald niedriger ausfallen, und es weniger leicht sei, Fehlerquellen zu erkennen und zu vermeiden. Bei den sehr zahlreichen, von Ritthausen selbst ausgeführten Stickstoff-Bestimmungen in Pflanzenproteinkörpern wurde Verf. sehr häufig durch erhebliche Abweichungen in den erhaltenen Procentzahlen aufgehalten und zu Wiederholungen von Analysen genöthigt, ohne dass es immer gelang, einige genau übereinstimmende Zahlen zu erhalten; trotz der grössten Aufmerksamkeit auf alle Umstände, die von Einfluss sein konnten, vermochte der Verfasser keine vollständige Uebereinstimmung herbeizuführen. Folgende Beispiele mögen als Beweis dienen.

Erbsenlegumin Proc. N (gewonnen, aus mit Spiritus ausgekochtem Erbsenschrot):

16,67 (titirt), 16,58 (Platinbest.), 16,40 (titirt).

do. aus grünen Erbsen:

16,27 (Platinbest.), 16,89 (titirt), 16,36 (titirt).

Legumin aus Pferdebohnen:

16,65 (titr.), 16,17 (Platinbest.), 16,91 (titr.), 16,43 (Platinbest.),
16,68 (titirt), 16,48 (Platinbest.)

Legumin aus grauen Erbsen:

16,12 (Platinbest.), 16,49 (titirt).

4) Die mitgetheilten Thatsachen drängen daher zu dem Schluss, dass die volumetrische Bestimmung des Stickstoffs unter Beachtung der vorhandenen Fehlerquellen grössere Sicherheit in Bezug auf die Richtigkeit der Resultate darbietet und mittelst derselben leicht genaue und unter einander übereinstimmende Zahlen zu erreichen sind. Dabei ist die Methode unter Anwendung des Zulkowsky'schen Apparats*) so bequem, dass sie bei Analysen stickstoffreicher Substanzen vorzuziehen ist und mit Rücksicht auf die Sicherheit und Zuverlässigkeit vorgezogen werden muss. **)

*) Diese Zeitschrift **17**, 224.

**) Jede Analyse erfordert indess in der Art, wie sie Ritthausen ausführt, 5–6 Stunden Zeit, 1 Stunde zum Durchleiten von CO₂ aus dem Kipp'schen Apparat, $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ St. zum Ausglühen des Cu in dem aus kohlenst. Mangan durch Erhitzen erzeugten CO₂-Strome, 1 St. zur Verbrennung und ca. 3 St. bis zum Ablesen des erhaltenen Gasvolumens.