Die beiden besprochenen Reactionen hat J. Seegen*) näher geprüft und bemerkt in Bezug auf die oben angegebenen Empfindlichkeitsgrenzen, dass dieselben höchstens dann als richtig anzusehen seien, (respective dass die Reactionen nur dann empfindlicher sind als die Prüfung mit Fehling'scher Lösung) wenn man den Eintritt schwacher Färbungen als Zuckerreactionen gelten lässt, dass jedoch zum Entstehen eines Niederschlages beim Verdünnen eine erheblich grössere Zuckermenge vorhanden sein müsse.

Er erhielt bei 0,05 % Zucker die Färbungen in eclatanter Weise und beim Verdünnen mit Wasser auch Ausscheidungen. 0,01-procentige Lösungen gaben mit Thymol und Schwefelsäure eine dunkel Sherry-gelbe, mit α -Naphthol und Schwefelsäure eine schwach violette Farbe, beim Verdünnen traten keine Niederschläge auf.

0,005-procentige Lösungen gaben mit Thymol und Schwefelsäure nach anhaltendem Schütteln eine leise röthliche Färbung, mit α -Naphthol und Schwefelsäure einen violetten Schimmer.

Von allgemeinerem Interesse sind sodann noch die Versuche Seegen's über die Beweiskraft der Reactionen für die Gegenwart von Zucker, Kohlehydraten und Glykosiden. Dieselben erstreckten sich hauptsächlich auf verschiedene, sicher ganz zuckerfreie Eiweisskörper und ergaben, im Gegensatz zu den Beobachtungen Molisch's, dass auch mit Eiweisskörpern die Reactionen erhalten werden, so dass man demnach nur mit Vorsicht aus denselben wirklich auf Zucker schliessen darf. Hinsichtlich des speciell physiologischen Theiles der Abhandlungen von Seegen verweise ich gleichfalls auf p. 403 dieses Heftes.

W. Eitner und J. Meerkatz**) empfehlen die Reactionen zum Nachweis von Traubenzucker im Leder. Ich komme in kurzem auf die Besprechung dieses Vorschlages zurück.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen hat Peter Claësson***) eine Methode angegeben, die eine vereinfachte Form des Verfahrens ist, welches der Verfasser in dieser Zeitschrift 22, 177 zur Bestimmung des Schwefels vorgeschlagen hat.

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1886, No. 44 und 45; vom Verfasser eingesandt.

**) Der Gerber 12, 243.

***) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft z. Berlin 19, 1910.

Während Claësson früher die Verbrennung im Untersalpetersäuredampf dadurch bewirkte, dass er einen besonderen Strom von Sauerstoff und einen besonderen Strom von in einem Kipp'schen Apparate entwickeltem Stickoxyd in das Verbrennungsrohr leitete, führt er nunmehr einen mit Untersalpetersäure beladenen Sauerstoffstrom in das Rohr ein, und zwar in den Theil vor der Substanz. Zur Regulirung der Verbrennung dient dann noch ein am hinteren Rohrende eingeführter Luftstrom.

Fig. 40.

Fig. 40 gibt ein Bild von der Anordnung des Apparates. Das Verbrennungsrohr von der Länge des Ofens und etwa 15 mm lichter Weite ist an einem Ende ausgezogen und unter einem stumpfen Winkel gebogen. Dieses Ende reicht in die Flüssigkeit in der Vorlage. Letztere ist bei Schwefel- und Jodbestimmungen offen und mit Wasser gefüllt, während sie bei Chlor- und Brombestimmungen mittelst eines Korkes, durch den das Verbrennungsrohr hindurch geht, verschlossen ist und mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd beschickt wird. Selbstverständlich muss die Vorlage dann noch ein Abzugsrohr besitzen, weshalb man am besten ein Fractionirkölbchen als Vorlage wählt. Dieses Abzugsrohr wird in passender Weise mit einer etwas Ammoniak enthaltenden, ungefähr 1 l fassenden Waschflasche verbunden, in der die letzten Spuren der Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zurück gehalten werden. 1, 2 und 3 sind etwa 5 cm lange Platindrahtnetzrollen (respective Platinblechrollen). Direct hinter 3 steht das die Substanz enthaltende Schiffchen. Das hintere Ende des Verbrennungsrohres ist mit dem doppelten Zuleitungsrohr c durch einen Gummischlauch derart verbunden, dass Glas an Glas stösst. Durch den seitlichen Ansatz b wird der oben erwähnte Luftstrom eingeleitet, während die Zufuhr des mit Untersalpetersäure beladenen Sauerstoffstroms durch das bis über das Schiffchen reichende, eventuell am vorderen Ende etwas ausgezogene Rohr a geschieht, welches mittelst eines Korkes in c eingesetzt ist.

Der Sauerstoffstrom, der viel stärker sein soll als der Luftstrom, passiert zunächst eine ganz aus Glas bestehende Waschflasche mit rother

rauchender Salpetersäure^{*)} und erfüllt den vorderen Theil des Rohres mit rothen Dämpfen, der Theil hinter und über dem Schiffchen bleibt dagegen nur mit Luft gefüllt.^{**)} Die Verbrennung wird nun in der Weise vorgenommen, dass zuerst die erste, dann nach Einführung der Gasströme die zweite und dritte Platinspirale zum Glühen und hierauf auch das Schiffchen mit der Substanz erhitzt wird. Die Gasströme und die Erhitzung der Substanz müssen so regulirt werden, dass das vordere Ende des Rohres stets mit rothen Dämpfen erfüllt ist.

Nach beendeter Verbrennung leitet man noch eine Zeit lang Sauerstoff durch b und Luft durch a um alle etwa noch vorhandene Kohle zu oxydiren.

Bei der Bestimmung von Schwefel entfernt man schliesslich, nachdem das Rohr sich abgekühlt hat, c, spült das Verbrennungsrohr mit Wasser aus, vereinigt dieses mit dem Inhalt der Vorlage, dampft zur Vertreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade ein und bestimmt entweder durch Fällung mit Chlorbaryum, oder durch Titration die Quantität der vorhandenen Schwefelsäure.

Enthält die zu untersuchende Substanz Metall, so bleibt in dem Schiffchen häufig ein Sulfat und etwas Sulfid enthaltender Rückstand. In diesem Falle bringt man das Schiffchen in die Vorlage und erwärmt etwas um das Sulfid zu oxydiren; im übrigen bestimmt man die Schwefelsäure, wie eben angegeben, durch Wägung in Form von schwefelsaurem Baryt.

Bei der Bestimmung des Jodes muss das Ausspülen des Rohres mit wässriger schwefliger Säure oder einem schwefligsauren Alkali geschehen, da sich die Hauptmenge desselben als freies Jod im ausgezogenen Theile des Verbrennungsrohres ansetzt. Diese Waschflüssigkeit wird mit dem Inhalt der Vorlage vereinigt, die Flüssigkeit mit einem Alkali nahezu neutralisirt und das Jod als Jodsilber gefällt und gewogen.

*) Eine geeignete Salpetersäure erhält man dadurch, dass man gewöhnliche rauchende Salpetersäure zunächst durch Lufteinleiten gänzlich von Chlor befreit (nur nöthig, wenn die Salpetersäure zur Halogenbestimmung dienen soll) und sie dann mit Nitrosedämpfen sättigt, die man aus Salpetersäure und arseniger Säure bereitet.

**) Diese Anordnung, d. h. die Anwendung zweier Gasströme ermöglicht es von der früher vorgeschlagenen, in vieler Hinsicht unangenehmen Anwendung eines zwischen 1 und 2 befindlichen, mit rother rauchender Salpetersäure gefüllten Schiffchens abzusehen; nur bei leichtflüchtigen Substanzen empfiehlt es sich trotzdem ein solches einzufügen.

Bei Chlor- und Bromverbindungen wägt man das ausgeschiedene Chlor-, respective Bromsilber, selbstverständlich nach Ausfällung der in dem Ammoniak der Waschflasche enthaltenen Spuren mit Silberlösung und Vereinigung des Niederschlages mit der Hauptmenge. Statt dessen kann man auch, wenn man eine bekannte Silbermenge in die Vorlage gebracht hat, den Inhalt beider Kolben vereinigen, mit Ammoniak neutralisiren, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen und in dem Rückstand nach Volhard den Rest des salpetersauren Silberoxyds mit Rhodanammonium titiren.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Krystallwasserbestimmung in jodhaltigen organischen Substanzen, die so leicht zersetzlich sind, dass mit dem Wasser auch zugleich Jod entweicht, empfiehlt E. Ostermayer*) folgendes Verfahren.

Ein circa 30 cm langes, gewöhnliches Verbrennungsrohr wird auf einer Seite mit einem Aspirator und dazwischen eingeschaltetem Chlorcalciumrohr, an der anderen Seite mit einem die zu untersuchende Substanz enthaltenden, aufrecht stehenden Röhrchen verbunden, welches seinerseits wieder mit einem sogenannten Trockensystem in Verbindung steht. Das Verbrennungsrohr wird mit zwei Kupferspiralen, noch besser Silberspiralen, beschickt. Diese können durch zwei Bunsen'sche Brenner erhitzt werden.

Das die Substanz enthaltende Röhrchen wird zu zwei Drittel in ein Oelbad eingetaucht und dies auf die zur Bestimmung nöthige Temperatur erhitzt. Nun werden die Kupfer-, respective Silberspiralen, schwach erhitzt und mittelst des Aspirators ein trockener Luftstrom durch den Apparat geleitet. Das von demselben mitgerissene Jod wird von den Spiralen zurückgehalten, und das Wasser gelangt allein in das Chlorcalciumrohr, so dass es aus der Gewichtszunahme dieses Rohres gefunden werden kann. Zur Controle kann man auch das Substanzröhrchen und die Spiralen vor und nach dem Erhitzen wägen. Die Differenz der Summe ihrer Gewichte vor und nach dem Erhitzen muss gleich der abgegebenen Wassermenge sein.

Zur Bestimmung des Fuselöles, speciell im Branntwein, sind vor kurzem zwei neue Principien in Vorschlag gebracht worden, welche beide auf dem verschiedenen physikalischen Verhalten fuselölhaltigen und reinen Alkohols beruhen, beide ein relativ rasches Arbeiten gestatten und

*) Repertorium der analytischen Chemie 5, 177.