

jeder Elementaranalyse. Man schreitet nun zur Analyse des erhaltenen Gasmengens, zur Bestimmung des Stickstoffs. Zuerst wird das Gesamtvolum abgelesen, nachdem man das Gasometer in die Bunsen'sche Quecksilberwanne getragen, senkrecht gestellt und die nöthige Zeit hat verfließen lassen. Die Höhe des Quecksilbers in dem Gasometer über dem äusseren Niveau in der Wanne bringt man in Rechnung, dann setzt man das Steigrohr unter Quecksilber ein und hebt den Apparat heraus. Die Ueberführung eines Theils des Gemenges in ein Eudiometer geschieht auf folgende Weise: Man entfernt zuerst den Verschluss der Spitze c, bringt sie unter das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer und lässt aus einem über dem Steigrohr aufgehängten Trichter, der durch einen Quetschhahn verschlossen und mit einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre versehen ist, vorsichtig Quecksilber einlaufen, bis das Niveau desselben im Steigrohr etwa 1—2 Zoll höher ist, als im Gasometer. Nun öffnet man den Schraubenquetschhahn bei d, worauf das Gas langsam in das Eudiometer steigt. Hat man genug, so schraubt man zu und nimmt das Gasometer weg. Die nun folgende Analyse beschränkt sich auf die Bestimmung des Sauerstoffs durch Verbrennen mit Wasserstoff *), wodurch sich der Stickstoff als Rest ergibt. Diesen berechnet man auf die ganze erhaltene Gasmenge, dann auf Gewicht und in Procenten. Sollte man eine Wiederholung der Gasanalyse wünschen, so wird das Ueberfüllen in derselben Weise ausgeführt, nur mit der Vorsicht, dass man zur Entfernung der im Rohr befindlichen Luft das Gas erst einige Zeit durchstreichen lässt, ehe es in das Eudiometer tritt. Die von Wheeler zur Prüfung der Methode mit Harnstoff, Harnsäure, harnsaurem Ammon, salpetersaurem Harnstoff, Hippursäure, Morphin, Narcotin, salpetersaurem Ammon, salpetersaurem Kali etc. ausgeführten Analysen ergaben sämmtlich sehr gute Resultate. Sollte bei zu stürmischer Sauerstoffentwicklung etwas Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurch in das Gasometer gelangt sein, so kann diese durch eine Kalikugel bestimmt werden, die man vor oder nach der Explosion in das Eudiometer einführt.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Quantitative Bestimmung des Strychnins und Brucins in den dieselben führenden Drogen und Präparaten. Dragendorff **)

*) Bunsen a. a. O. 74 ff.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 4, p. 233.

Fresenius, Zeitschrift. V. Jahrgang.

gibt dazu folgende Methoden an: 15—30 Grm. *Nuces vomicae* werden verkleinert, dreimal mit einer verdünnten, von den Oxydationsstufen des Stickstoffs möglichst freien Schwefelsäure (1 : 80) ausgekocht und nach jeder Auskochung scharf ausgepresst. Die Colaturen werden mit *Magnesia* in der Wärme gesättigt und darauf im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz verdunstet. Der Rückstand wird sogleich mit 2,4 Volum Alkohol von 30—32 Proc. Tr. versetzt, zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, das Ungelöste noch einmal mit Weingeist von 65 Proc. Tr. ausgekocht und das erhaltene Filtrat dem ersten zugemischt. Von den alkoholischen Flüssigkeiten wird der Alkohol abdestillirt, bis nur noch $\frac{1}{5}$ derselben zurückgeblieben. Dieser Rückstand wird mit verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung von Fett etc. mit Benzin stark geschüttelt. Das sich abscheidende Benzin wird später abgehoben, die wässerige Flüssigkeit mit *Magnesia* wieder neutralisirt, wobei ein zu grosser Ueberschuss der letzteren zu vermeiden ist, endlich mit Benzin stark geschüttelt und diese Operation mit neuen Mengen Benzins so oft wiederholt, als diese noch etwas zu lösen vermögen. Die Benzinlösungen werden später verdunstet, was, um das Benzin wieder zu gewinnen, in einer kleinen tubulirten und gewogenen Retorte vorgenommen werden kann, aus der man die letzten Mengen Benzin durch einen Strom trockener Luft verdrängt. Der in der Retorte bleibende Rückstand kann, wenn es sich nicht um absolut genaue Resultate handelt, als Gesamtquantum der Alkaloïde berechnet werden. Die Resultate fallen ganz befriedigend aus: Je 30 Grm. *Nuces vomicae raspatae* gaben 0,6997 und 0,6865 Grm. Rückstand. Je 15 Grm. derselben Brechnüsse lieferten 0,3629 und 0,3551 Grm. Alkaloïde. 0,50 Grm. Strychnin mit 30 Grm. getrocknetem und gepulvertem Schwarzbrot gemengt lieferten nach der mitgetheilten Methode untersucht 0,493 Grm. Rückstand. 0,5 Grm. Brucin ebenso behandelt gaben 0,496 Grm. Rückstand. 0,3 Grm. Brucin mit 0,3 Grm. Strychnin gemischt und ebenso behandelt lieferten 0,602 Grm.

Will man den Rückstand noch reiner haben, so kann man ihn noch einmal in möglichst verdünnter Schwefelsäure lösen, durch Ammon fällen, durch Schütteln der Flüssigkeit mit Benzin, welches man mehrmals mit neuen Mengen des letzteren wiederholen kann, die Alkaloïde wiederum in die Benzinlösung überführen und durch Verdunsten der gemischten Lösungen isoliren.

Zur Einzelbestimmung des vorhandenen Strychnins und Brucins

versuchte Dragendorff die von Mayer *) angegebene Methode mit einer titrirten Jodquecksilber-Jodkaliumlösung. Da 1 CC. dieser Lösung 0,0167 Grm. Strychnin und 0,0233 Grm. Brucin fällt, so hoffte D. nach Art der indirecten Analyse zum Ziel zu gelangen, allein vergeblich. Mit reinen Lösungen von Strychnin und Brucin, jede für sich titirt, wurden recht befriedigende Resultate erhalten, im Gemenge fiel das Resultat stets zu gering aus. Die verschiedene Löslichkeit des Strychnins und Brucins in Benzin erlaubte dagegen eine ziemlich genügende Trennung beider. Lässt man eine Lösung von Strychnin und Brucin in Benzin vorsichtig verdunsten, so wird es gelingen, fast alles Strychnin aus derselben krystallinisch zu gewinnen, während das mit Benzin eine übersättigte Lösung gebende Brucin noch in der Mutterlauge bleibt. Letztere kann man abgiessen, die Krystalle schnell mit wenig Benzin abspülen und dann trocknen. Dem später zu ermittelnden Gewichte derselben braucht dann nur die kleine Menge Strychnin hinzuaddirt zu werden, welche in der Mutterlauge zurückbleibt und nach Versuchen von D. für jeden CC. etwa 0,00683 Grm. beträgt. Nach diesem Verfahren wurden aus einer Mischung von je 0,3 Grm. Brucin und Strychnin 0,288 Grm. Strychnin und 0,310 Grm. Brucin erhalten.

Zur Abscheidung der Alkaloide gibt D. dem Benzin entschieden den Vorzug. 100 Theile Benzin lösen 0,607 Theile reines krystallisirtes Strychnin **). 100 Theile Amylalkohol 0,55 Theile. 100 Theile Aether lösen dagegen nur 0,08 Theile. Dragendorff wendet daher auch bei der Untersuchung auf Strychnin in Vergiftungsfällen das Benzin an, welches beim Schütteln mit wässerigen Flüssigkeiten, sobald diese mit Ammon oder Magnesia gesättigt sind, leichter Strychnin aufnimmt, ohne sich in bemerkenswerther Weise in der Flüssigkeit zu lösen oder von ihr und den in ihr vorhandenen Salzen in Mengen, welche die späteren Reactionen beeinflussen könnten, aufzunehmen. Ausserdem belästigt das Benzin weniger wie der Amylalkohol.

Will man die beschriebene Methode auf Extractum nuc. vom. spirituos. anwenden, so müssen zunächst die harzigen Stoffe entfernt werden. Man erreicht diess dadurch, dass man das Extract in möglichst wenig Alkohol löst, so dass etwa eine syrupdicke Lösung ent-

*) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 225.

**) Amorphes Strychnin ist im Moment, wo es aus seinen Lösungen abgeschieden wird, weit leichter löslich.

steht, die man mit dem 10fachen Volum der verdünnten reinen Schwefelsäure (1 : 80) versetzt, stark durchschüttelt und dann bis zum Sieden erhitzt. Die Mischung wird heiss filtrirt und das auf dem Filter bleibende mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden gemengt und nach dem Erkalten zur Reinigung mit Benzin behandelt. Nach dem Entfernen dieser Benzinschicht neutralisirt man mit Magnesia und führt dann durch Schütteln mit Benzin die Alkaloide in dieses über. Die Benzinlösung wird, wie oben angegeben, verdunstet, der Rückstand entweder direct gewogen oder weiter gereinigt und getrennt. Tinctura nuc. vom. ist ebenso zu behandeln. Auch beim Extractum nuc. vom. aquosum ist es zu empfehlen, zunächst das Extract mit dem schwefelsäurehaltigen Wasser zu behandeln, das in demselben Unlösliche abzufiltriren, das Filtrat mit Benzin von harzartigen Stoffen und dergleichen zu befreien, endlich die vom Benzin befreite wässrige Flüssigkeit mit Magnesia zu neutralisiren, und wie oben mit Benzin vom Alkaloid zu befreien.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Zur Analyse von Eisen und Stahl. — 1. Bestimmung des Phosphors. Das von Fresenius *) schon vor langer Zeit in Anwendung gebrachte Verfahren der Phosphorsäurebestimmung neben viel Eisenoxyd, wonach in London bei der quantitativen Ermittlung von Phosphor in Eisen und Eisenerzen gearbeitet wird, hat John Spiller **) zum Zweck der Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl in der Weise vereinfacht, dass er zu der theilweise reducirten kalten Eisenlösung so lange $\frac{3}{2}$ -kohlenaures

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, p. 258.

**) The Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2, Vol. IV, p. 148.