

## Zwölfte Gruppe.

Einige wichtigere Producte der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen; und der freiwilligen Zersetzung der allgemeinen Pflanzenstoffe.

Bei der trockenen Destillation des Holzes im Grossen bilden sich sehr mannigfaltige Producte, die zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig sind.

Producte  
der trockenen  
Destillation  
des Holzes.

Die gasförmigen, die gereinigt zur Holzgasbeleuchtung Anwendung finden, sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendes Gas, — die flüssigen bestehen aus einer wässerigen übelriechenden sauren Flüssigkeit: dem Holzessig, und aus einer schwarzen dickflüssigen Masse: dem Theer.

Im Holzessig sind ausser Wasser, — Essigsäure, Methylalkohol, Essigsäure-Methyläther, Aceton, Aldehyd, Furfurol, Toluol und Kreosot enthalten, ausser diesen Bestandtheilen aber noch andere nicht genau studirte Stoffe. — Der Theer ist ein Gemenge von Kreosot mit vielen anderen wenig gekannten, zum Theil ölförmigen Körpern (empyreumatische Oele), und anderen festen Körpern, worunter namentlich Paraffin.

Wir handeln hier nur das Kreosot und das Paraffin ab.

Kreosot,  $C_{26}H_{16}O_4$ ?

Das Kreosot ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, öliges Fluidum von unangenehmen lange haftenden Rauchgeruch und brennendem Geschmack. Sein Siedepunkt liegt bei  $203^{\circ}C$ . und sein specifisches Gewicht wurde 1,04 gefunden. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, so wie auch in ätherischen Oelen. Seine wässrige Lösung war früher unter dem Namen *Aqua Kreosoti* officinell. Das Kreosot löst Jod und Schwefel in grosser Menge, ausserdem noch viele andere Stoffe. Bringt man Kreosot auf die Haut, so zerstört es dieselbe, es wirkt überhaupt in hohem Grade giftig, und ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, selbst in sehr kleiner Menge angewandt, die Fäulniss thierischer Organismen zu verhindern, daher die conservirende Wirkung des Holzrauchs und Holzessigs. Albuminlösung wird von Kreosot coagulirt.

Kreosot.

Das Kreosot gibt mit Kali zwei schön krystallisirende Verbindungen, über deren Formeln aber ebenso wie über jene des Kreosots selbst noch Zweifel herrschen; mit Schwefelsäure gibt es eine gepaarte Säure, durch

Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Aus Silberlösungen reducirt es beim Erwärmen das Silber als Silberspiegel. Durch die Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure entstehen daraus mehrere schön krystallisirte, goldgelbe, chlorhaltige Zersetzungsproducte, die in ihrem Verhalten vollkommene Analogie mit den gechlorten Chinonen zeigen.

Das Kreosot zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylalkohol, und es wird Letzterer auch häufig unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht.

Darstellung

Man erhält das Kreosot durch ein sehr umständliches Verfahren bei der Destillation des Holztheers. Das dabei übergelassene Gemenge ölförmiger Körper wird in Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur Verflüchtigung anderer Oele gekocht, und hierauf mit Schwefelsäure versetzt, worauf sich das rohe Kreosot ölförmig abscheidet. Durch Destillation wird es gereinigt, indem man erst das für sich aufammelt, was bei 203° C. übergeht.

Das Kreosot findet in der Medicin und als Conservierungsmittel für thierische Stoffe Anwendung.

Bei der Destillation des Holztheers werden neben Kreosot mehrere diesem ähnliche Körper gewonnen, darunter das Kapnomor:  $C_{20}H_{11}O$ .

Wenn es sich darum handelt, ächtes Kreosot von Phenylalkohol zu unterscheiden, der, wie oben bereits bemerkt, unter dem Namen Kreosot vielfach in den Handel gebracht wird, so dienen folgende Reactionen: ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, getrocknet und dann durch das Kreosot gezogen, färbt sich blau mit Phenylalkohol, nicht aber mit ächtem Kreosot, — Phenylalkohol gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue, mit Kreosot eine schmutzigrüne Färbung, — Phenylalkohol löst sich in verdünnter Essigsäure vollständig, ächtes Kreosot nur zum Theil, Phenylalkohol gibt mit Salpetersäure Pikrinsäure, Kreosot nur Oxalsäure.

### Paraffin.

Paraffin.

Mit diesem Namen bezeichnet man verschiedene dem ölbildenden Gase polymere Kohlenwasserstoffe, die man bei der trockenen Destillation des Holzes, aber auch vieler anderer organischer Stoffe, wie des Torfs, der bituminösen Schiefer, des Wachses u. a. m. erhält, die aber bei gleicher Zusammensetzung je nach ihrer Abstammung sich durch ihre sehr verschiedenen Schmelzpunkte unterscheiden.

Das Paraffin stellt einen farblosen durchscheinenden Körper dar, der von krystallinischer Textur, auch in zarten Nadeln und Blättchen krystallisirt erhalten werden kann. Das aus Holz erhaltene schmilzt bei 44° C., während aus anderen Materialien dargestelltes viel höhere Schmelzpunkte zeigt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es bei 370° C. und zersetzt. Das Paraffin verbrennt an der Luft für sich nur schwierig, man stellt eines Dochtes aber mit so leuchtender Flamme, dass es zur Fabrication von Kerzen Anwendung findet. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in Aether und flüchtigen Oelen. Alkohol löst wenig davon. Von Alkalien, Säuren und Alkalimetallen wird es nicht

verändert, von Chlor aber wird es angegriffen. (Daher der Name von *parum affinis*). Bei der Destillation des Holztheers geht es zuletzt über, und scheidet sich bei starker Abkühlung aus dem Oel ab. Durch Destillation mit rauchender Schwefelsäure wird es gereinigt.

Gegenwärtig wird in England aus Cannelkohle, in Bonn aus bituminösem Schiefer Paraffin im Grossen zur Kerzenfabrikation bereitet.

Der Holztheer mit Wasser behandelt, gibt an dieses eine geringe Menge von Stoffen ab. Solches Wasser heisst *Aqua picea*, und findet in der Medicin als Heilmittel Anwendung. Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht das sogenannte Theeröl über, und was zurückbleibt, ist das sogenannte Schiffspech. Der Holztheer wird in der Technik zu Anstrichen u. dergl. m. benutzt.

Anwendung des Holztheers.

Schiffspech.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, wie sie behufs der Leuchtgasbereitung im Grossen vorgenommen wird, erhält man abgesehen von den in den Gasretorten bleibenden Cokes: Gase (vergl. Bd. I. S. 305), worunter vorzugsweise Grubengas, ölbildendes Gas, dann Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Chlorwasserstoff, — dann eine übelriechende wässerige Flüssigkeit, die reich an Ammoniaksalzen ist, und zur Darstellung von Ammoniaksalzen im Grossen verwendet wird, und Steinkohlentheer.

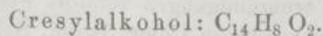
Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen.

Der Steinkohlentheer ist ein Gemenge von vielerlei zum Theil nicht näher studirten Producten. Wird er für sich oder mit Wasser destillirt, so erhält man das Steinkohlentheeröl, in welchem zahlreiche Producte nachgewiesen wurden, unter denen aber ölige Kohlenwasserstoffe in überwiegender Menge vorhanden sind. Die näher studirten Bestandtheile des Steinkohlentheeröls sind:

Steinkohlentheer.

Steinkohlentheeröl.

Phenylalkohol, Cresylalkohol, Benzol, Toluol, Cymol und Xylol, Anilin, die Pikolin- und Leukolinbasen, die Pyrrolbasen, Naphtalin und Chrysen. Von diesen Stoffen haben wir hier den Cresylalkohol und das Naphtalin zu beschreiben.



Dieser dem Phenylalkohol homologe Körper wurde unter den durch Destillation des Steinkohlentheeröls erhaltenen Producten aufgefunden, und zwar in dem zwischen  $200^{\circ}$  —  $220^{\circ}C.$  übergehenden Antheile. Auch im Holztheer ist diese Verbindung enthalten.

Cresylalkohol.

Der Cresylalkohol riecht dem Phenylalkohol sehr ähnlich, siedet bei  $203^{\circ}C.$ , ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, in Ammoniak ist er sehr wenig löslich.

Schwefelsäure gibt damit eine der Phenylschwefelsäure analoge Cresyl-Schwefelsäure, Salpetersäure: Di- und Trinitrocresylsäure, aus Alkohol in citronengelben Nadeln krystallisirend, und der

Pikrinsäure überhaupt sehr ähnlich. Kalium und Natrium entwickeln in gelinder Wärme Wasserstoffgas, und es bildet sich eine zerfliessliche Krystallmasse: Kalium- oder Natriumeresylat. Der Cresylalkohol ist demnach dem Phenylalkohol wirklich homolog, und seine rationelle Formel muss demnach geschrieben werden:  $C_{14} \begin{matrix} H_7 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{C_{14} H_7} \right\} O_2$ .

Naphtalin:  $C_{20}H_8$ .

**Naphtalin.** Das Naphtalin ist eines der interessantesten Producte der Destillation des Steinkohlentheers, und findet sich zuweilen schon ziemlich rein in gewissen Theilen der Gasbereitungsapparate sublimirt; es ist aber ein allgemeines Zersetzungsproduct organischer Stoffe, wenn diese starker Glühhitze bei abgehaltener Luft ausgesetzt werden, selbst Alkohol und Essigsäure liefern unter solchen Bedingungen Naphtalin. Am leichtesten aber erhält man es aus Steinkohlentheer.

Das Naphtalin krystallisirt in grossen farblosen Blättern von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Es schmilzt bei  $79^\circ C.$ , siedet bei  $212^\circ C.$  und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation geht übrigens auch schon bei weit niedrigerer Temperatur von Statten. Ebenso lässt es sich ähnlich wie die ätherischen Oele, zu denen es auch gezählt werden kann, schon mit den Wasserdämpfen destilliren. An der Luft erhitzt, fängt das Naphtalin Feuer und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, und schwerer wie dieses. In Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen dagegen löst es sich leicht.

**Darstellung.**

Das Naphtalin erhält man, wie bereits oben bemerkt, am reichlichsten bei der Destillation des Steinkohlentheers. Dabei gehen zuerst verschiedene leichte flüchtige Oele über, hierauf folgt Naphtalin, welches beim Erkalten erstarrt, aber noch sehr unrein ist. Man reinigt es durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Weingeist oder auch wohl durch Destillation mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Verunreinigungen zerstört werden.

**Derivate des Naphtalins.**

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure liefert das Naphtalin eine grosse Reihe von wohlcharakterisirten Zersetzungs- und Substitutionsproducten, die wir zunächst übersichtlich zusammenstellen, und dann einige derselben besonders hervorheben.

Produ

E  
valent  
D  
vaten  
nachst

v. Gor

Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung des Chlors und Broms: Chlorderivate.

Naphtalinchlorür	$C_{20} H_8, Cl_2$
Naphtalinchlorid	$C_{20} H_8, Cl_4$
Gechlortes Naphtalinchlorid	$C_{20} H_7 \cdot Cl, Cl_4$
2fach gechlortes Naphtalinchlorid	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2, Cl_4$
Chlornaphtalin	$C_{20} H_7 \cdot Cl$
Bichlornaphtalin	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2$
Trichlornaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot Cl_3$
Tetrachlornaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_4$
Hexachlornaphtalin	$C_{20} H_2 \cdot Cl_6$
Perchlornaphtalin	$C_{20} Cl_8$

Es kann sonach im Naphtalin der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor substituirt werden.

Durch die Einwirkung von Brom kann man alle diesen Chlorderivate correspondirenden Bromderivate darstellen, ausserdem aber noch nachstehende gemischte Derivate:

Bromnaphtalinchlorür	$C_{20} H_7 \cdot Br Cl_2$
Tribromnaphtalinbromür	$C_{20} H_5 \cdot Br_3 Br_2$
Naphtalinmonobromchlorid	$C_{20} H_8, Cl_3 Br$
Bibromnaphtalinchlorid	$C_{20} H_6 \cdot Br_2 Cl_4$
Bichlornaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2 Br_4$
Chlor-Bromnaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Cl \cdot Br Br_4$
Bibromnaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Br_2 Br_4$
Bibromchlornaphtalinchlorid	$C_{20} H_5 \cdot Br_2 \cdot Cl Cl_4$
Tribromnaphtalinbromid	$C_{20} H_5 \cdot Br_3, Br_4$
Brombichlornaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot Cl_2 \cdot Br$
Bromtrichlornaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_3 \cdot Br$
Bichlorbibromnaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_2 \cdot Br_2$
Bibromtrichlornaphtalin	$C_{20} H_3 \cdot Br_2 \cdot Cl_3$

Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung von Salpetersäure:

Substitutionsproducte.

Nitronaphtalin	$C_{20} H_7 \cdot (NO_4)$
Binitronaphtalin	$C_{20} H_6 \cdot 2(NO_4)$
Trinitronaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot 3(NO_4)$

Salpetersäurederivate.

## Oxydationsproducte:

Phtalsäure	$C_{16} H_6 O_8$
Chloroxynaphtylsäure	$C_{20} H_5 Cl O_6$

Schwefel-  
säurederi-  
vate.Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung  
von Schwefelsäure:

Sulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_8 S_2 O_6$
Chlorsulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 Cl S_2 O_6$
Bromsulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 Br S_2 O_6$
Nitrosulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 (NO_4) S_2 O_6$
Disulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_8 S_4 O_{12}$
Sulfonaphtalin	$C_{20} H_{14} S_2 O_8$
Thionaphtamsäure	$C_{20} H_9 NS_2 O_6$

Ammo-  
niakderi-  
vate.

## Ammoniakderivate des Naphtalins:

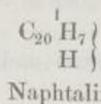
Naphtylamin	$C_{20} H_9 N$
Naphtidin	$C_{20} H_{10} N_2$
Carbonaphtylamid	$C_{42} H_{16} N_2 O_2$
Sulfocarbonaphtylamid	$C_{42} H_{16} N_2 S_2$
Phtalaminsäure	$C_{16} H_7 NO_6$
Phtalimid	$C_{16} H_5 NO_4$
Phtalanilsäure	$C_{28} H_{11} NO_6$
Phtalanil	$C_{28} H_9 NO_4$

Neben diesen zahlreichen Derivaten sind noch mehrere andere „substituirt Substitutionsproducte“ dargestellt, die alle aufzuzählen unnützlich erscheint, da schon aus dem Mitgetheilten die eine wichtige Thatsache zur Genüge erhellt, dass das Naphtalin für die Theorie der Substitution in ihrer ganzen Ausdehnung die zahlreichsten und schlagendsten Belege geliefert hat. Praktische Bedeutung hat vorläufig keine dieser Verbindungen. Vom Standpunkte des Systems aus fasst man sie als Verbindungen der drei nachstehenden Radicale:

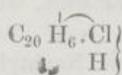
Naphtyl	$C_{20} H_7$
Oxynaphtyl	$C_{20} H_5 O_4$
Phtalyl	$C_{16} H_4 O_4$

auf, und die Hauptglieder der Naphtalinderivate ordnen sich dann wie folgt:

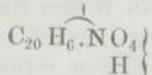
Naphtyl.



Naphtalin

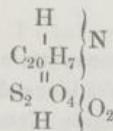


Chlornaphtalin

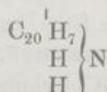


Nitronaphtalin

Naphtyl-  
verbin-  
dungen.

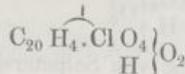


Thionaphtamsäure

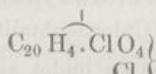


Naphtylamin

Oxynaphtyl.



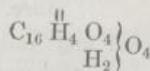
Chloroxynaphtylsäure



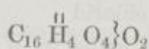
Chloroxynaphtylchlorür

Oxy-  
naphtyl-  
verbin-  
dungen.

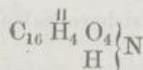
Phtalyl.



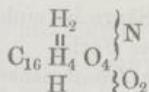
Phtalsäure



Phtalsäureanhydrid



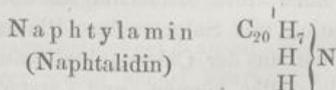
Phtalimid



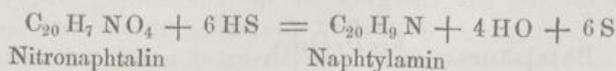
Phtalaminsäure

Phtalyl-  
verbin-  
dungen.

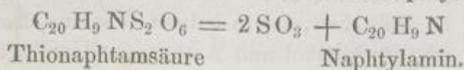
Wir heben von allen diesen Verbindungen heraus:



Diese Aminbase entsteht bei der Behandlung von Nitronaphtalin mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium:



und bei der Zersetzung der thionaphtamsauren Salze durch Säuren, wobei die Thionaphtamsäure in Schwefelsäure und Naphtylamin zerfällt:

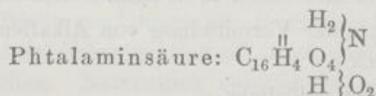


Die Thionaphtamsäure erhält man durch Behandlung des Nitronaphtalins mit schwefligsaurem Ammoniak.

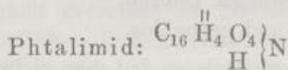


Die Phtalsäure ist zweibasisch und liefert krystallisirbare Salze. Mit Chlor und Salpetersäure gibt sie mehrere Substitutionsproducte.

Phtalsäureanhydrid bildet lange Nadeln, die durch Kochen mit Wasser wieder in Phtalsäure übergehen. Bei der Behandlung mit Ammoniak verwandeln sie sich in



Feine Nadeln, in Wasser löslich und von saurer Reaction. Wird die wässrige Lösung anhaltend gekocht, so geht die Phtalaminsäure in saures phtalsaures Ammoniak über. Beim Erhitzen auf 120° C. wandelt sich die Phtalaminsäure in



In Alkohol und Aether leicht lösliche sublimirbare Krystalle.

Bei der Destillation bituminöser Schiefer werden ähnliche Producte erhalten, wie bei der Destillation der Steinkohlen.

Die gebildeten Producte sind:

Oelige Kohlenwasserstoffe, insgesamt mit dem Namen Photogen belegt und zur Beleuchtung angewandt, Phenylalkohol, flüchtige Säuren von der Formel  $\text{C}_n \text{H}_n \text{O}_4$ , Ammoniak, Anilin, Picolin- und Pyrrholbasen und Kreosot.

Durch Behandlung der Oele, die zwischen 80° und 150° C. übergehen, mit Salpetersäure wurde die mit der Salicylsäure isomere Ampelinsäure erhalten, neben ihr aber Pikrinsäure. Sie bildet weisse in Alkohol und Aether lösliche Flocken.

### Humussubstanzen.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe brauner oder schwarzer unkrystallisirbarer wenig scharf charakterisirter Stoffe, die durch einen langsamen, der Verwitterung der Gesteinsarten ähnlichen Verweungsprocess organischer Körper, in der obersten Bodenschicht: der Ackererde, gebildet werden, ein Vorgang, den man im Allgemeinen mit dem Namen Humusbildung bezeichnet.

Diese Substanzen finden sich aber nicht ausschliesslich in der Ackererde, sondern auch im Torf, in Mineralwässern, Braunkohlen, und ähnliche entstehen auch bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die allgemeinen Pflanzen- und Thierstoffe.

Ihr allgemeiner Charakter lässt sich in folgender Weise zusammenfassen:

Braungelbe bis schwarzbraune amorphe Materien, nichtflüchtig,

wahrscheinlich alle ternär zusammengesetzt, demnach aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, und ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Ammoniak zu absorbiren, und aus Ammoniaksalzen das Ammoniak zurückzuhalten. Ihren Löslichkeitsverhältnissen nach sind sie verschieden und lassen sich von diesem Standpunkte aus eintheilen:

- a. in solche, die für sich schon in Wasser löslich sind;
- b. solche, die erst unter Vermittelung von Alkalien von Wasser gelöst werden, und endlich
- c. in Wasser absolut unlösliche.

In Alkohol und Aether, so wie in flüchtigen und fetten Oelen sind sie ebenfalls meist unlöslich.

Ihrem chemischen Charakter nach sind einige indifferent, andere aber haben den Charakter schwacher Säuren.

Sie sind alle geschmack- und geruchlos.

Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man sieben bestimmte Humuskörper unterschieden:

Quellsäure	}	für sich in Wasser löslich,
Quellsatzsäure		
Ulminsäure		
Huminsäure	}	in Alkalien löslich,
Geinsäure		
Humin	}	in Wasser und Alkalien unlöslich.
Ulmin		

Alle diese Körper sind nicht als reine chemische Individuen anzusehen, da sie in einer fortwährenden Umsetzung begriffen sind, und alle Garantien ihrer Reindarstellung fehlen. Wir werden daher nur zwei dieser Substanzen hervorheben, da sie als Bestandtheile der Mineralquellen häufig angeführt werden.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure finden sich in Mineralquellen, ausserdem aber auch in der Ackererde, in vermodertem Holze und im Ocker eisenhaltiger Mineralquellen. In Mineralquellen weist man sie nach und trennt sie von einander, indem man die ockerigen Absätze derselben oder die Wasserrückstände selbst mit Kalilauge kocht, die kalische Lösung mit Essigsäure versetzt, und hierauf essigsaures Kupferoxyd hinzufügt. Der entstehende bräunliche Niederschlag ist quellsatzsaures Kupferoxyd. Aus dem Filtrat fällt kohlen-saures Ammoniak quellsaures Kupferoxyd.

Um die Säuren zu erhalten, werden beide Salze durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Sie sind braune, sauer und etwas zusammenziehend schmeckende amorphe Materien. Die Quellsäure gibt bei der trockenen Destillation Essigsäure. Zu den eigentlichen für sich in Wasser unlöslichen Humus-säuren gehören die Huminsäure und Geinsäure, während die noch in Wasser lösliche Ulminsäure den Uebergang zu diesen bildet. Alle

Eintheilung.

Quellsäure und Quellsatzsäure.  
Nachweis derselben in Mineralquellen.

drei kommen in der schwarzen humusreichen Gartenerde vor. Indifferente Humusstoffe sind das Ulmin und Humin.

Eine merkwürdige Eigenschaft der Ackererde muss, da sie zum Theile wenigstens von dem Gehalte derselben an Humusstoffen abhängig und für die Pflanzenernährung von grosser Wichtigkeit ist, hier noch erwähnt werden. Die Ackererde besitzt nämlich das Vermögen, Salzlösungen, mit denen sie in Berührung kommt, ihre Bestandtheile ganz oder zum Theile zu entziehen, und sie, indem sie sich mit ihnen gewissermaassen verbindet, unlöslich zu machen. Namentlich entzieht die Ackererde den Lösungen des kaustischen Ammoniaks und der Ammoniaksalze das Ammoniak vollständig, während die Säuren der Ammoniaksalze dabei in Lösung gehen. Ebenso hält die Ackererde eine beträchtliche Menge Kali und Phosphorsäure aus diese Stoffe enthaltenden Salzlösungen zurück, während die Absorptionsfähigkeit derselben für Natron eine geringere ist, und sich gar nicht auf das Chlor, die Schwefelsäure und die Salpetersäure erstreckt. Diese gehen in Form eines Kalk- oder Magnesiumsalzes unabsorbirt durch die Erde durch. Von Lösungen von kieselurem Kali wird von humusreichen Erden das Kali grösstentheils absorbirt, während Kieselsäure fast gar nicht absorbirt wird.

Merkwürdiges Verhalten der Ackererde gegen Salzlösungen.

## Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben, und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Elementaranalyse.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie Elementaranalyse. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Aufmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannte organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

### Qualitative Elementaranalyse.

#### Prüfung auf Kohlenstoff.

Prüfung auf Kohlenstoff.

Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen gibt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind, und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt, und die Verbrennung vollständig von Statten geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.).

Alle organischen Verbindungen aber geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd, und erhitzt sie

in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Kalk, oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

#### Prüfung auf Wasserstoff.

Der Wasserstoff der organischen Substanzen gibt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockene organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Prüfung  
auf Was-  
serstoff.

#### Prüfung auf Stickstoff.

Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden.

Prüfung  
auf Stick-  
stoff.

1) Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trockenen Proberöhre vor, und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird selbes gebräunt.

Empfindlicher aber sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, und erhitzt in einer trockenen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 64), welches entweicht, und ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier, in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trockenen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

#### Prüfung auf Schwefel.

Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche Substanz mit reinem kohlen-saurem Natron und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt, und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Prüfung  
auf Schwefel.

Manche Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geglähten Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt, sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Ueber-sättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird Letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas, und setzt einen kleinen Kry-stall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

#### Prüfung auf Phosphor.

Prüfung  
auf Phos-  
phor.

Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlen-saurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässrigen Lösung der Schmelze lässt sich daher die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen.

#### Prüfung auf Sauerstoff.

Prüfung  
auf Sauer-  
stoff.

In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusam-mengebracht, dieses oxydiren und dabei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt derselben aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elementaranalyse erschliessen.

#### Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

Prüfung  
auf Chlor,  
Brom und  
Jod.

In chlorhaltigen Substitutionsproducten und zahlreichen Chlorverbindungen organischer Natur lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört, und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man dann die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geglähte Masse in verdünnter Salpetersäure auf, und setzt salpetersaures Silberoxyd zu.

Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze ebenfalls nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

### Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die Gewichtsmengen, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind: ihre Zusammensetzung. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen, und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

Von diesen Bestimmungen wird jene des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

#### 1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe verbrennt, wobei sämtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure und sämtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet, und andererseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der vollkommen trockenen organischen Substanz verbrannt hat. Da die Aequivalente der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd

oder anderen Metalloxyden, wie z. B. chromsaures Bleioxyd, innig gemischt und zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben, und ihren Kohlenstoff in Kohlensäure, ihren Wasserstoff in Wasser verwandeln (vergl. S. 59), man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume vor, der mit Apparaten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen, und deren Gewichtszunahme nach der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergibt.

Die nun gewöhnlichen Materialien zur Verbrennung sind:

- 1) Kupferoxyd,
- 2) chromsaures Bleioxyd,
- 3) Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Die Verbrennung selbst wird in Röhren von schwer schmelzbarem Glase vorgenommen: den Verbrennungsröhren, und das Glühen derselben entweder durch aufgelegte Holzkohlen oder durch Leuchtgas bewerkstelligt.

a. Verbrennung mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Bleioxyd.

Bei dieser Art zu verbrennen, gibt man den Verbrennungsröhren eine Länge von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Fuss, und zieht sie an einem Ende vor der Glasbläserlampe zu einer nach aufwärts gerichteten geschlossenen Spitze aus.

Die feingepulverte, vorher vollkommen getrocknete (durch Wärmen oder im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure), und genau gewogene organische Substanz (0,5 bis 0,3 Grammes) wird mit vollkommen trockenem noch warmem Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd innig in einer Reibschale gemischt, und dann das Gemisch in die Verbrennungsröhre eingefüllt. Man bringt in diese, Fig. 18, zuerst reines Kupferoxyd, und

Fig. 18.



zwar so, dass es bis etwa c reicht, dann kommt von c bis b das Gemisch von Kupferoxyd und organischer Substanz, von b bis a Kupferoxyd, welches man zum Ausspülen des Mörsers benutzte, und hierauf noch eine kleine Schichte reines Kupferoxyd. Bei der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd geschieht die Füllung genau in derselben Weise. Hat man Kupferoxyd gewählt, so erscheint es nach dem Füllen der Röhre nöthig, die Feuchtigkeit, die während des Mischens und Einfüllens dem Kupferoxyd, welches ziemlich hygroskopisch ist, aufgenommen haben könnte, wieder zu entfernen. Dies geschieht dadurch, dass man die Verbrennungsröhre, nachdem sie gefüllt ist, mit heissem Sand umgibt, und mit einer Handluftpumpe in Verbindung bringt, an der

andere  
einige M  
Luft ein  
entferne  
Ist  
Verbr

dem zu  
Chlor  
muss.  
Fig. 20

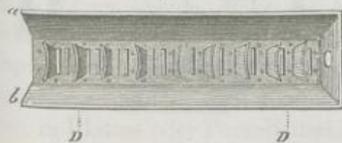
b  
An  
zur Abs  
luftdich  
Fig. 23

auf die  
schreite

anderem Ende eine Chlorcalciumröhre angebracht ist. Pumpt man einige Male aus, und lässt durch das Chlorcalcium vorher getrocknete Luft einströmen, so gelingt es leicht alle Feuchtigkeit vollständig zu entfernen.

Ist Alles so vorgerichtet, so legt man die Verbrennungsröhre in den Verbrennungs-Ofen, Fig. 19, einen aus Eisenblech gefertigten Kasten mit einem rostartig durchbrochenen Boden und Trägern (*DD*), auf welchen die Röhre zu liegen kommt, und verbindet das offene, aus dem Ofen herausragende Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines gut getrockneten, durchbohrten Korkes mit

Fig. 19.



dem zur Absorption des gebildeten Wassers bestimmten Apparat: dem Chlorcalciumrohr, welches vorher natürlich genau gewogen sein muss. Die gewöhnlicheren Formen dieses Apparates versinnlicht Fig. 20, 21, 22.

Fig. 20.



Fig. 21.

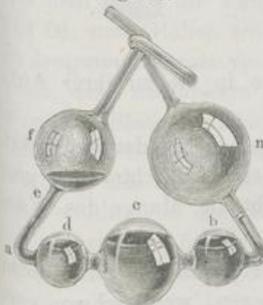


Fig. 22.



An diesen Apparat wird hierauf mittelst einer Kautschukröhre der zur Absorption der Kohlensäure dienende, vorher genau gewogene Apparat luftdicht angefügt: der sogenannte Liebig'sche Kugelapparat, Fig. 23. Durch die Einrichtung dieses Apparates wird eine vollständige

Fig. 23.



Absorption der Kohlensäure dadurch bewirkt, dass das Gas möglichst lange mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew., womit der Kugelapparat zum Theil gefüllt ist, in Berührung bleibt. Das Gas gelangt nämlich zuerst in die Kugel *m*, verdrängt hier die Kalilauge, und geht bei richtig geleiteter Verbrennung in nicht zu schnell folgenden Blasen durch die Kugeln *b*, *c* und *d*, und tritt durch die Kugel *f* in die Luft aus. Sämmtliche Kohlensäure wird auf diese Weise von der Kalilauge absorbirt. Ist der Apparat auf die kurz beschriebene Weise zusammengestellt, Fig. 24, (a. f. S.), so schreitet man zur Verbrennung. Man umgibt zuerst den vordersten Theil

der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen und schützt die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Eisenblechschirm, Fig. 24 *g* und Fig. 25; glüht dieser Theil der Röhre, so schreitet man

Fig. 24.

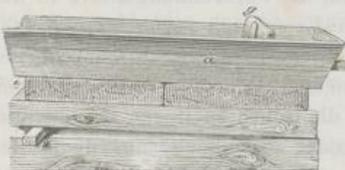
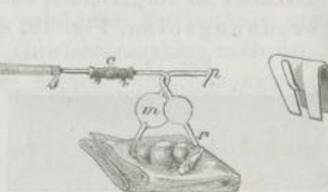
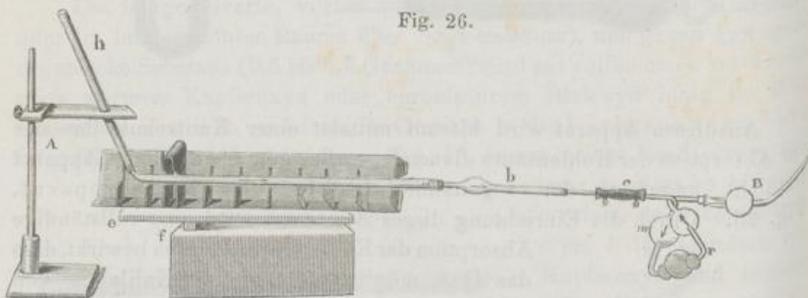


Fig. 25.



mit dem Glühen allmählich nach hinten zu fort, wobei man Sorge trägt, dass, wenn die Stelle der Röhre zum Glühen gebracht wird, wo sich das Gemenge von Kupferoxyd mit der organischen Substanz befindet, die Verbrennung nicht zu rasch erfolgt, weil sonst leicht etwas Kohlensäure unabsorbirt entweichen, ja die Kalilauge aus dem Apparate geschleudert werden könnte. Wenn die ganze Röhre zum Glühen gebracht ist und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Nun ist aber die Röhre noch mit Kohlensäure gefüllt. Um diese noch in den Kaliapparat zu treiben, bricht man, nachdem man die Kohlen am Ende der Röhre entfernt hat, die hintere Spitze der Röhre ab, stülpt eine an beiden Enden offene Glasröhre *h* darüber und saugt mittelst einer Pipette *B*, Fig. 26, langsam Luft durch den ganzen

Fig. 26.



Apparat, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate überzuführen.

Hierauf nimmt man alle Theile des Apparates auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr, in welchem sich das Wasser verdichtet hat, und den Kugelapparat. Ihre Gewichtszunahme ergibt die Menge des Wassers und der Kohlensäure.

Das Kupferoxyd wendet man bei leichter verbrennlichen Substanzen zur Verbrennung an, chromsaures Bleioxyd dagegen, wenn schwer verbrennliche kohlenstoffreiche Substanzen analysirt werden sollen.

Wenn flüchtige Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet

das V  
gewogen  
und wäg  
erfährt.  
abgebro  
sauren  
ist, und  
ist dahin  
sichtiges  
Kupfero  
sigkeiten  
man in

Die  
besteht  
anzuwen  
gefüllt  
dieses hi  
Chlorcalc  
Uförmig  
stanz in  
der Ver  
Leitungs  
Luft und  
bindung  
Kohlensä  
dass man  
füllt ist,  
ein lang  
erhitzt d  
keine D  
mählich  
befindet.  
stanz we  
und verb  
auftreten  
nun den  
meters.  
brennt a

das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 27, schmilzt die Spitze hierauf zu und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd und chromsauren Bleioxyd, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theil gefüllt ist, und füllt dann reines Kupferoxyd nach. Bei der Verbrennung selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in den Kölbchen durch vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 28.

Fig. 27.



Fig. 28.



#### b. Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Die bequemste Art mit Kupferoxyd und Sauerstoff zu verbrennen, besteht darin, eine an beiden Seiten offene lange Verbrennungsröhre anzuwenden, die zu etwa zwei Drittheilen mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt wird, und zwar so, dass das hintere Drittheil leer bleibt. In dieses hintere Drittheil bringt man, nachdem an die Verbrennungsröhre Chlorealciumrohr, Kugelapparat und noch ein mit Kalistücken gefülltes Uförmiges Röhrchen luftdicht angefügt sind, die zu verbrennende Substanz in einem Platinschiffchen, und verbindet hierauf das hintere Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines durchbohrten Korkes und einer Leitungsröhre mit zwei Gasometern, von denen der eine atmosphärische Luft und der andere Sauerstoff enthält, und die mit Apparaten in Verbindung stehen, durch welche das Gas vollkommen getrocknet und von Kohlensäure befreit wird. Die Verbrennung wird in der Art ausgeführt, dass man zuerst die Verbrennungsröhre, so weit sie mit Kupferoxyd gefüllt ist, zum Glühen erhitzt, während beständig aus dem Luftgasometer ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft durchgeleitet wird. Man erhitzt dann das hintere Ende der Röhre zum Glühen, damit sich hier keine Destillationsproducte verdichten können, und erwärmt dann allmählich die Stelle, wo sich das Schiffchen mit der organischen Substanz befindet. Die Producte der trockenen Destillation der organischen Substanz werden von dem Luftstrom über das glühende Kupferoxyd geführt und verbrannt. Zuletzt, wenn keine weiteren Destillationsproducte mehr auftreten, bleibt das Platinschiffchen mit Kohle gefüllt. Man schliesst nun den Hahn des Luftgasometers, und öffnet jenen des Sauerstoffgasometers. Sobald das Sauerstoffgas in die Verbrennungsröhre tritt, verbrennt alle Kohle vollständig. Man lässt so lange Sauerstoff durch den

Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Apparat gehen, bis alles Kupferoxyd, welches während der Verbrennung reducirt wurde, wieder oxydirt ist und Sauerstoff aus dem Apparat austritt. Man wechselt nun den Gasometer nochmals, und lässt längere Zeit Luft durch den Apparat gehen, um den Sauerstoff, mit dem er nun erfüllt ist, zu verdrängen. Nach dem Auseinandernehmen des Apparates schreitet man dann zu den Wägungen.

Ein Vortheil dieser Art zu verbrennen ist, dass eine Verbrennung den Apparat gerade in dem Zustande hinterlässt, in welchem er für die nächste unmittelbar angewendet werden kann.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen gerne Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird, und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

## 2. Bestimmung des Stickstoffs.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausführung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak, und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeführt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

### a. Bestimmung des Stickstoffs dem Volum nach.

Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei, und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, die die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen, wenn man den Stickstoff bestimmen will. Nach der Methode von Dumas geschieht dies in folgender Weise:

Eine am hinteren Ende zugeschmolzene, etwa 3 Fuss lange Verbrennungsröhre *af*, Fig. 29, füllt man von *a* bis *b* mit doppelt-kohlen-

sauren  
dem G

*a b*

legt m  
mittelst



serdamp  
durch d  
Luft für  
man sich  
nun über  
ber, zur  
C, und s  
dete Wa  
aufgenom  
in der C  
und ist  
röhre ne  
getriebe  
nun den  
glühend  
säure da  
führt wi  
Die  
die aus  
absorbirt  
besteht  
Volumen  
sperrt,  
Quecksil  
Man ern  
bis Gas  
und miss  
v. Goru

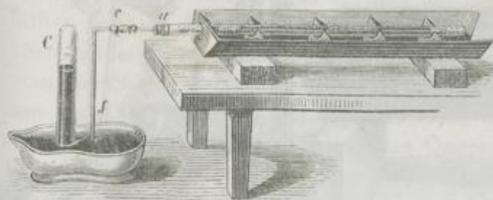
saurem Natron dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von *d* bis *e* wieder mit reinem Kupferoxyd, und hierauf bis *f* mit reinen Kupferdrehspänen.

Fig. 29.



legt man hierauf in einen Verbrennungsofen, Fig. 30, befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes *a* eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungs-

Fig. 30.



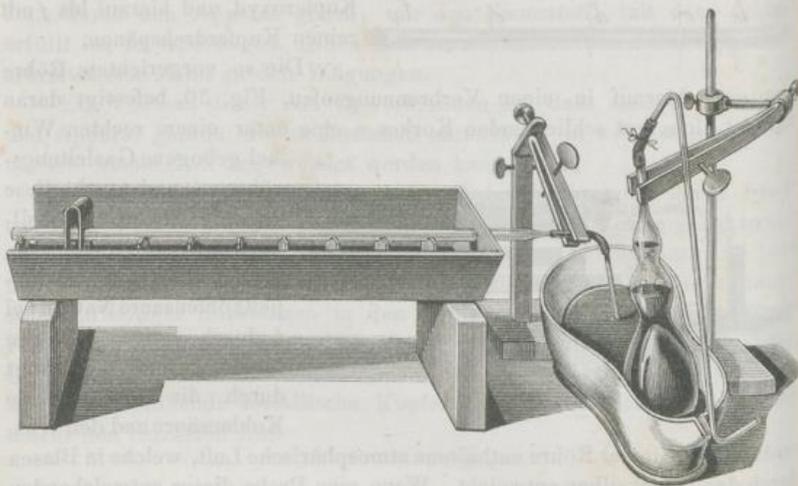
röhre *cf*, und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbiert wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun über die Mündung der Gasleitungs- röhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in C. C. getheilte Glasglocke *C*, und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht, und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppelt-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgibt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbiert, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbiert, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und

den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, wobei man die Tem

Fig. 31.

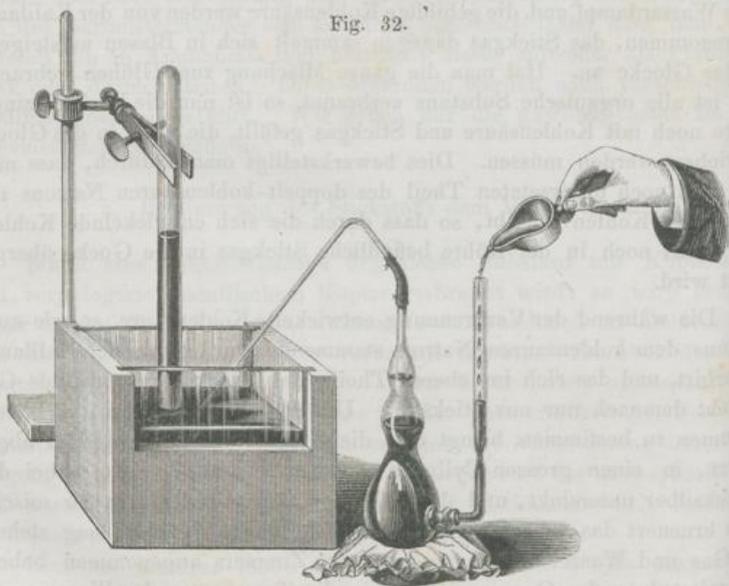


sion des Wasserdampfes in Rechnung bringt, und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

$V$  = das Volumen des Stickstoffs in C. C.,

$b$  = der Barometerstand in Millimetern,

Fig. 32.



$t$  = die Temperatur des Wassers nach Graden C.

$w$  = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur  $t$   
in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

$$= \frac{V \cdot (b - w)}{760 \cdot (1 + 0,0367 t)} \times 0,0012562$$

Vgl. übrigens Bd. I. S. 145.

Statt in der so eben beschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch das gebildete Stickgas in dem mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Gefässe, Fig. 31, ansammeln, welches während der Verbrennung oben luftdicht verschlossen ist. Ist die Verbrennung zu Ende, so führt man das Stickgas in ein Eudiometerrohr über, indem man durch Eingießen von Quecksilber in das seitliche Rohr das Gas aus dem Gefässe verdrängt, und mittelst einer unter das Quecksilber der Quecksilberwanne tauchenden Gasleitungsröhre dasselbe in das Eudiometer leitet, Fig. 32, wo es mit allen bei eudiometrischen Analysen nöthigen Cautelen und Correcturen genau bestimmt werden kann.

#### b. Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak.

Diese Methode gründet sich auf das S. 64 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämmtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, sogenanntem Natronkalk in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie die bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten Kugelapparat und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 33.

Fig. 33.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbiert, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoff entweichen, und Kohlensäure von dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung

bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat, und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült denselben mit einem Gemische von Alkohol und Aether vollständig aus, und bestimmt nun das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft, und den Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Aether extrahirt, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt, und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wiegt das rückständige Platin.

Auch kann man das Ammoniak auf mehrfache Weise titriren.

### 3. Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen.

Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels.

Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet, und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder den schwefelsauren Baryt ebenfalls wägt.

### 4. Bestimmung des Sauerstoffs.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine genaue Methode zur Bestimmung desselben bisher noch fehlt.

### Berechnung der Analyse und Ableitung der Formeln.

Berechnung der Analysen.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Wie dies geschieht, wird durch ein Beispiel am einfachsten erläutert.

Gesetzt, wir hätten Rohrzucker verbrannt, und es hätten gegeben:

0,300 Grm. Zucker 0,463 Grm. Kohlensäure  
und 0,174 „ Wasser.

22 Thle. Kohlensäure enthalten 6 Thle. Kohlenstoff, wir haben daher den Ansatz:

$$22 : 6 = 0,463 : x = 0,126$$

oder was dasselbe ist  $0,463 \cdot 3 = 0,126$ .

11

9 Thle. Wasser enthalten 1 Thl. Wasserstoff, daher:

$$9 : 1 = 0,174 : x = 0,0193$$

0,300 Grm. Zucker enthalten also 0,126 Kohlenstoff  
0,0193 Wasserstoff.

Daher 100 Thle. nach den Ansätzen:

$$0,300 : 0,126 = 100 : x = 42,0 \text{ Kohlenstoff}$$

$$0,300 : 0,0193 = 100 : x = 6,4 \text{ Wasserstoff}$$

Summa 48,4

In 100 Thln. Rohrzucker sind demnach 48,4 Thle. Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; der Verlust beträgt daher  $100 - 48,4 = 51,6$  Thle. und wird als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Sonach sind in 100 Gewichtstheilen Rohrzucker nach der ausgeführten Analyse enthalten:

Kohlenstoff 42,0

Wasserstoff 6,4

Sauerstoff 51,6

100,0

Aus der procentischen Zusammensetzung einer organischen Verbindung allein kann eine eigentliche Formel derselben nicht abgeleitet werden. Wenn wir durch die procentische Zusammensetzung erfahren, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w. in 100 Thln. einer organischen Verbindung enthalten sind, so wissen wir damit nicht, wie viele Aequivalente der genannten Elemente dieselbe enthält. Wenn wir in die procentischen Zahlen mit den respectiven Aequivalenten der Elemente dividiren, so drücken zwar die Quotienten das Verhältniss der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- etc. Aequivalente aus, allein wir erfahren damit nicht, wie viele Aequivalente C, H, O u. s. w. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende:

Kohlenstoff 40,00

Wasserstoff 6,67

Sauerstoff 53,33

100,00

Nun ist  $40,00 = 6,67$

6

„  $6,67 = 6,67$

1

„  $53,33 = 6,67$

8

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von  $6,67 : 6,67 : 6,67$ , oder was dasselbe ist, von  $1 : 1 : 1$ , und der einfachste Ausdruck für die Essigsäure ist daher: CHO, wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck, um die Aequivalentzahl CHO in einem Aequivalent Essigsäure auszudrücken, verdoppelt, verdreifacht u. s. w. werden muss. Man muss daher erst das Aequivalent der Essigsäure feststellen.

Man ermittelt bekanntlich das Aequivalent einer Verbindung, indem

Berechnung der Formeln.

man die Gewichtsmenge derselben ermittelt, die sich mit einem Aequivalente eines anderen Körpers verbindet, dessen Aequivalent bereits festgestellt ist.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure, die sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigt. Stellen wir das essigsäure Silberoxyd dar, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silberoxyd	69,46
Essigsäure	30,54
	100,00

Es verbinden sich also mit 69,46 Gewichtstheilen Silberoxyd 30,54 Gewichtstheile wasserfreie Essigsäure.

Wie viele Gewichtstheile Essigsäure sich mit einem Aequivalente Silberoxyd = 116 Gewichtstheilen verbinden, oder mit anderen Worten: das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure können wir nun durch einen einfachen Ansatz finden.

$$69,46 : 30,54 = 116 : x = 51,0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der Essigsäure in den Salzen ist demnach 51; die freie enthält aber 1 Aeq. basisches Wasser = 9 Gewichtstheile, welches zu 51 addirt, als Aequivalent des Essigsäurehydrats die Zahl 60 gibt. Berechnen wir nun, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 60 Gewichtstheilen, einem Aequivalente Essigsäure, enthalten sind, so haben wir die Ansätze:

$$\begin{aligned} 100 : 40,00 &= 60 : x = 24 \text{ Kohlenstoff} \\ 100 : 6,67 &= 60 : x = 4 \text{ Wasserstoff} \\ 100 : 53,33 &= 60 : x = 32 \text{ Sauerstoff} \end{aligned}$$

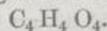
60

In einem Aequivalente Essigsäure sind daher enthalten:

$$\begin{aligned} \text{Kohlenstoff } 24 &= 4 \times 6 = 4 \text{ C} \\ \text{Wasserstoff } 4 &= 4 \times 1 = 4 \text{ H} \\ \text{Sauerstoff } 32 &= 4 \times 8 = 4 \text{ O} \end{aligned}$$

60

Und die Formel der Essigsäure ist demnach



In ähnlicher Weise ermittelt man das Aequivalent und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt und dazu eine Säure von genau bekanntem Atomgewicht wählt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Salze der organischen Basen mit Sauerstoffsäuren auf 1 Aeq. Säure noch 1 Aequivalent Wasser enthalten, und jene mit Wasserstoffsäuren eine Verbindung von 1 Aeq. Basis mit 1 Aeq. der Wasserstoffsäure darstellen, ohne dass dabei Wasser austritt. Ihr Charakter ist demnach der der Ammoniaksalze, vergl. Bd. I S. 385.

In anderen Fällen wählt man zur Aequivalentbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind, und wobei das hohe Aequivalent des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Aequivalent derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Aequivalent zerlegt, oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

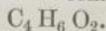
Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgibt, auch dazu dienen, das Aequivalent derselben festzustellen, namentlich wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Aequivalentvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 4 ist.

Bestimmung der Dampfdichte.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und die unten verzeichneten Werke nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an Beispielen zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bande dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wenn wir aus der Analyse einer organischen Verbindung eine Formel ableiten, und aus dieser die Dampfdichte theoretisch berechnen, so muss das berechnete Resultat, vorausgesetzt, dass die Analyse richtig ist, mit dem durch das Experiment gefundenen nahezu übereinstimmen. Die Summe der einzelnen Volumina der Bestandtheile der Verbindung muss ferner durch 4 getheilt, die Dampfdichte, d. h. das Gewicht eines Volumens Dampf, geben.

Wir schreiben bekanntlich die Formel des Alkohols



Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte des Alkohols, so haben wir:

$$C\ 4 = 4\ \text{Vol.} = 4 \times 0,8292 = 3,3168$$

$$H\ 6 = 12\ \text{Vol.} = 12 \times 0,0692 = 0,8304$$

$$O\ 2 = 2\ \text{Vol.} = 2 \times 1,1056 = 2,2112$$

$$\begin{array}{r} 6,3584 \\ \hline 4 \\ \hline = 1,5896 \end{array}$$

Die directe Bestimmung der Dampfdichte ergab 1,602, eine Zahl, die mit obiger sehr nahe übereinstimmt.

Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Laurineencamphors wäre  $C_{10} H_8 O$ .

Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte, so haben wir:

$$\text{C } 10 = 10 \text{ Vol.} = 10 \times 0,8292 = 8,2920$$

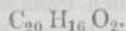
$$\text{H } 8 = 16 \text{ Vol.} = 16 \times 0,0692 = 1,1072$$

$$\text{O } 1 = 1 \text{ Vol.} = 1 \times 1,1056 = 1,1056$$

---

10,5048

Nun wurde die Dampfdichte des Camphors durch das Experiment = 5,298 gefunden. Vergleichen wir diese Zahl mit der Summe der Volumina der einzelnen Elemente, so finden wir, dass Letztere durch 2 dividirt 5,2524 gibt, eine Zahl, die wohl die Richtigkeit der Analyse bestätigt, das Aequivalentvolumen des Camphors aber = 2 Volumina geben würde, was gegen die Regel erschiene. Es ist daher die Formel des Camphors zu verdoppeln und zu schreiben



$$\text{C } 20 = 20 \text{ Vol.} = 20 \times 0,8292 = 16,5840$$

$$\text{H } 16 = 32 \text{ Vol.} = 32 \times 0,0692 = 2,2144$$

$$\text{O } 2 = 2 \text{ Vol.} = 2 \times 1,1056 = 2,2144$$

1 Aeq. Camphor 4 Vol.

---

21,0128

4

= 5,2532

Gefunden 5,298.

Diejenigen Leser, welche sich über die hier nur kurz angedeuteten Methoden der Elementaranalyse, über Berechnung der Analyse, Ableitung der Formeln, Dampfdichtebestimmungen u. s. w. des Näheren belehren wollen, verweisen wir auf nachstehende Werke:

Anleitung zur Analyse organischer Körper von J. Liebig. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, zweite Auflage, Bd. I. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose.