

Sechster Abschnitt.

Elementaranalyse organischer Körper.

§. 171.

Die organischen Verbindungen enthalten, wie bekannt, von der ziemlich bedeutenden Zahl der überhaupt vorkommenden Elemente verhältnissmässig nur wenige. — Eine kleine Anzahl derselben enthält nur zwei:

C u. H;

die grössere Menge drei: in der Regel

C , H u. O;

die meisten der übrigen vier: meistens

C , H , O u. N;

eine kleine Anzahl fünf:

C , H , O , N u. S;

und einige wenige sechs:

C , H , O , N , S u. P.

Diese Sätze sind gültig für alle organischen Verbindungen, denen man bis jetzt in der Natur begegnet ist. Durch Kunst lassen sich jedoch welche darstellen, die ausser den genannten Elementen noch andere enthalten; — so kennen wir viele, die Chlor, Jod oder Brom, andere, die Arsenik, Antimon, Zinn, Zink, Platin, Eisen, Kobalt etc. enthalten, und es ist nicht vorauszusehen, welche von den übrigen Elementen in ähnlicher Weise fähig sind, entferntere Bestandtheile organischer Verbindungen (Bestandtheile organischer Redicale) zu werden.

Mit diesen Verbindungen dürfen die nicht verwechselt werden, in denen organische Säuren mit unorganischen Basen oder organische Basen mit unorganischen Säuren zu Salzen oder salzartigen Verbindungen vereinigt sind, z. B. weinsteinsaures Bleioxyd, kieselsaures Aethyloxyd, borsaures Morphin etc.; denn dass in solchen alle und jede Elemente vorkommen können, liegt auf der Hand.

Bei der Analyse einer organischen Verbindung kann man entweder ihre quantitative Zerlegung in etwaige nähere Bestandtheile im Auge haben, so eines Gummiharzes in Harz, Gummi und ätherisches Oel, — oder man kann sich die Gewichtsbestimmung der entferntesten Bestandtheile (der Elemente) der Substanz zum Vorwurfe machen. — Analysen ersterer Art vollbringt man nach Methoden, die denen, welche wir zur Zerlegung unorganischer Substanzen zu Hülfe nehmen, ganz ähnlich sind, das heisst, man sucht die einzelnen Bestandtheile entweder geradezu, oder nachdem man sie in geeignete Verbindungen übergeführt hat, durch Lösungsmittel, durch Verflüchtigung des einen, oder auf sonstige Weise zu trennen. Diese Art der organischen Analyse, bei der die Methoden fast ebenso mannigfaltig sein müssen, als die Fälle, auf die man sie anwendet, besprechen wir im Folgenden nicht, sondern wir wenden uns sogleich zu der zweiten Art der Analyse, die zur Unterscheidung von der anderen genannt wird: Elementaranalyse organischer Körper.

Dieselbe beschäftigt sich dem Gesagten gemäss mit der Gewichtsbestimmung der in organischen Substanzen enthaltenen Elemente. Sie erreicht ihre Aufgabe, indem sie uns lehrt, die zu bestimmenden Elemente zu isoliren oder in — ihrer Zusammensetzung nach — bekannte Verbindungen überzuführen, diese von einander zu trennen und aus dem gefundenen Gewichte oder Volumen der einzelnen auf die Menge der betreffenden Bestandtheile zurückzuschliessen. Sie befolgt demnach kein anderes Princip als dasjenige, welches auch den meisten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der unorganischen Verbindungen zu Grunde liegt.

Da es bei den meisten organischen Substanzen nicht schwierig ist, dieselben vollständig in bestimmt charakterisirte, leicht von einander zu trennende und sichere Gewichtsbestimmung zulassende Zersetzungsproducte zu verwandeln, so ist die Elementaranalyse organischer Körper in der Regel eine der leichteren Aufgaben der analytischen Chemie, — und da bei der geringen Anzahl der die organischen Körper constituirenden Elemente die Zersetzungsproducte, mit denen man zu thun hat, stets dieselben sind, so ist die Ausführung der Analyse immer eine sehr ähnliche, und wenige Methoden reichen für alle Fälle aus. — Diesem letzteren Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Elementaranalyse die Stufe der Vollkommenheit, auf der wir sie jetzt sehen, so schnell erreicht hat; denn indem viele Chemiker sich mit Prüfung und Verbesserung weniger Methoden beschäftigten, konnte es nicht fehlen, dass die Sache im Ganzen und Einzelnen mit vollkommenster Genauigkeit ermittelt wurde.

Bei der Elementaranalyse organischer Körper kann man entweder bloss den Zweck haben, die relative Anzahl der constituirenden Elemente kennen zu lernen — so analysirt man z. B. Holzarten, um ihren Werth als Brennmaterial, Fette, um ihren Werth als Leuchtmaterial kennen zu lernen —, oder man will nicht nur die relative Anzahl der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge kennen lernen, man will wissen, wieviel

Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. Den letzteren Zweck sucht man bei wissenschaftlichen Untersuchungen stets zu erstreben; dass man aber bis jetzt denselben noch nicht in allen Fällen zu erreichen im Stande ist, werden wir unten sehen. — Beide Zwecke lassen sich nicht durch eine Operation erreichen, sondern die Erstrebung eines jeden erheischt einen besonderen Versuch.

Den Inbegriff der Methoden, welche uns die Kenntniss des relativen Verhältnisses der constituirenden Elemente verschaffen, kann man Elementaranalyse der organischen Körper im engeren Sinne nennen, die Gesamtheit der anderen: Aequivalentbestimmung der organischen Körper.

Das Gelingen einer Elementaranalyse organischer Körper ist von zwei Umständen abhängig: erstens von der Methode, zweitens von ihrer Ausführung. Diese erfordert Geduld, Umsicht und Geschick; wer damit nur einigermaassen begabt ist, wird sie in kurzer Zeit erlernen. Die Wahl der Methode hingegen ist bedingt durch die Kenntniss der Bestandtheile der Substanz, sie erleidet je nach den Eigenschaften und dem Aggregatzustande derselben gewisse Modificationen. Ehe wir demnach zur Besprechung der in den verschiedenen Fällen anzuwendenden Methoden übergehen können, müssen wir zuerst die Mittel kennen lernen, organische Substanzen auf die Art ihrer Bestandtheile zu prüfen.

I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen auf die darin enthaltenen Elemente.

§. 172.

Es ist, um die richtige Wahl des analytischen Verfahrens treffen zu können, nicht nothwendig, dass man alle Elemente einer organischen Verbindung kennt, indem die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs z. B. kein Verfahren in irgend einer Weise ändert; über etwaigen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, Brom etc., sowie über Gegenwart und Natur von Metallen hingegen muss man unter allen Umständen volle Gewissheit haben. Man verschafft sich dieselbe in folgender Weise.

1. Prüfung auf Stickstoff.

Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder starken Erhitzen den bekannten Geruch gesengter

Haare oder Federn. Ist derselbe deutlich und unverkennbar, so ist jede weitere Prüfung überflüssig, im anderen Falle nimmt man zu einem der folgenden Versuche seine Zuflucht.

a. Man mischt die Substanz mit gepulvertem Kalihydrat oder mit Natronkalk (§. 66. 4.) und erhitzt die Mischung in einem Proberöhrchen. Im Falle die Substanz Stickstoff enthält, entweicht Ammoniak, durch Geruch, Reaction und Nebelbildung mit flüchtigen Säuren leicht zu erkennen. Sollte man durch diese Reactionen nicht völlige Gewissheit erlangen können, so wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man eine etwas grössere Menge der Substanz in einem kurzen Rohre mit einem Ueberschuss von Natronkalk erhitzt, die Verbrennungsproducte in verdünnte Salzsäure leitet, diese im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnimmt und die Lösung mit Platinchlorid und Alkohol versetzt. Entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so war die Substanz stickstofffrei.

b. Lassaigne hat ein anderes Mittel vorgeschlagen, welches sich darauf gründet, dass, wenn man Kalium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht. Das Verfahren führt man am besten folgendermaassen aus.

Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen allen Kaliums mit wenig Wasser (Vorsicht hierbei), versetzt die filtrirte Lösung mit zwei Tropfen einer etwas Oxyd enthaltenden Eisen-*vitriollösung*, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue oder blaugrüne Färbung oder ein solcher Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen.

Beide Methoden sind empfindlich. Die erste ist die gewöhnlichere und genügt fast in allen Fällen; die letztere gelingt bei sauerstoffhaltigen Alkaloiden (Morphium, Brucin) weniger gut.

c. In denjenigen organischen Substanzen, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich der Stickstoffgehalt nach den in a. und b. angegebenen Methoden nicht sicher nachweisen, wohl aber dadurch leicht erkennen, dass diese Substanzen, in einer Röhre erhitzt, oft unter Verpuffen, rothe, saure, Jodamylumpapier bläuende Dämpfe ausgeben.

2. Prüfung auf Schwefel.

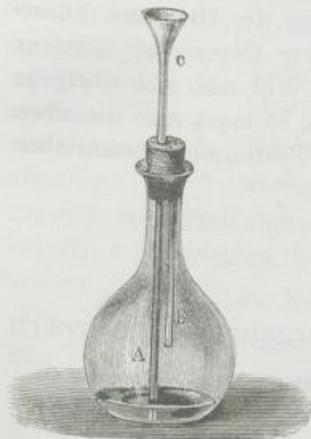
a. Feste Substanzen schmelzt man mit etwa 12 Thln. reinem Kalihydrat und 6 Thln. Salpeter, oder man mengt sie innig mit etwas reiner Soda und Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmählich ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft die Lösung, nach vorhergegangener Ansäuern mit Salzsäure, mit Baryt.

b. Flüssigkeiten behandelt man mit schwefelsäurefreier rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung von reiner Salpetersäure und chlor-

saurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung wie in a.

c. Da die in a. und b. angegebenen Methoden nur über die Anwesenheit des Schwefels im Allgemeinen belehren, ohne Aufschluss darüber zu geben, in welchem Zustande derselbe vorhanden ist, so führe ich nachstehend noch einige Methoden an, welche nur den Schwefel erkennen lassen, welcher in nicht oxydirtem Zustande in organischen Verbindungen enthalten ist.

Fig. 85.



Man kocht die Substanz mit starker Kalilauge und verdampft sie damit bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit ein wenig Wasser auf, bringt die Lösung in den kleinen Kolben *A*, Fig. 85, giesst durch die Trichterröhre *c* langsam verdünnte Schwefelsäure ein und beobachtet, ob der Papierstreifen *b*, welcher mit Bleizuckerlösung getränkt und dann mit ein paar Tropfen kohlensauren Ammons betupft ist, sich bräunt. Dass bei der

beschriebenen Anordnung des Apparates der Kork den Kolben nicht luftdicht schliessen dürfe, braucht kaum erwähnt zu werden.

Anstatt auf die beschriebene Weise kann man das entstandene Schwefelkalium auch mittelst eines blanken Silberbleches, mittelst Nitroprussidnatriums oder in der Art entdecken, dass man die verdünnte Lösung mit Salzsäure eben ansäuert und dann einige Tropfen einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium zufügt. (Siehe meine Anleitung zur qualit. Analyse, bei Schwefelwasserstoff.)

3. Prüfung auf Phosphor.

Man verfährt wie bei Schwefel unter a. und b. und prüft die erhaltene Lösung auf Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia, mit Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron, oder mittelst molybdänsauren Ammons (vergl. qualit. Analyse). Hat man nach b. verfahren, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure grösstentheils durch Verdampfen.

4. Prüfung auf unorganische Substanzen.

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf einem Platinblech und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinblechs, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. — Die Natur des Rückstandes erforscht man nach den gewöhnlichen Methoden. — Dass auf diese Weise flüchtige Metalle in flüchtigen organischen Verbindungen, z. B. Arsen im Kakodyl, nicht entdeckt werden können, versteht sich von selbst.

Die Vorprüfungen sollten niemals unterlassen werden, indem man

sonst die grössten Irrthümer machen kann. Man denke z. B. an das Taurin, für welches man früher die Formel $C_4 N H_7 O_{10}$ aufgestellt und in dem man später einen so bedeutenden Schwefelgehalt gefunden hat. Vorprüfungen organischer Körper auf Chlor, Brom und Jod sind in der Regel nicht nöthig, weil sie in von der Natur gebotenen Körpern nicht vorkommen, und weil man bei durch Einwirkung der Halogene künstlich erzeugten organischen Verbindungen von ihrer Gegenwart meistens auch ohne weitere Prüfung überzeugt sein kann. Will man sich übrigens durch eine qualitative Untersuchung vergewissern, so muss man dieselben Methoden befolgen, die wir bei der quantitativen Bestimmung beschreiben werden.

II. Quantitative Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Elemente.

§. 173.

Es ist nicht mein Zweck, eine Geschichte der Entwicklung und Ausbildung der Elementaranalyse organischer Körper zu geben; ich unterlasse es daher, sämtliche in Vorschlag gebrachte Methoden anzuführen, und hebe nur die heraus, die als die vorzüglichsten zu bezeichnen sind. Ich werde dabei die leichter ausführbaren Methoden, an welchen die Elementaranalyse erlernt zu werden pflegt, ganz speciell, die anderen etwas kürzer behandeln, weil Jeder, der letztere auszuführen unternimmt, mit den allgemeinen Manipulationen der Elementaranalyse nothwendigerweise schon vertraut sein muss.

Da die Genauigkeit der Resultate von einer zweckmässigen Zurüstung des Apparates ebenso abhängig ist, als von der Ausführung selbst, so mache ich besonders darauf aufmerksam, dass auf beide Theile gleiche Sorgfalt verwendet werden muss, sowie, dass man von den angegebenen Regeln nicht ohne Nachtheil abweichen wird, indem dieselben die Früchte langer Erfahrung und unzähliger Versuche der bedeutendsten Chemiker sind.

Es gilt nun, über das umfangreiche Gebiet zunächst einen klaren Ueberblick zu gewinnen, und ich schicke deshalb den Inhalt der Paragraphen voraus, in denen die Lehre von der Elementaranalyse organischer Körper abgehandelt werden soll.

A. Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Substanzen.

a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige. Verbrennung mit Kupferoxyd.

1. v. Liebig's Verfahren, §. 174.
 2. Bunsen's Modification, §. 175.
 - β. Schwer verbrennliche, nicht flüchtige.
 1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd (und saurem chromsauren Kali), §. 176.
 2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali, §. 177.
 3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff, §. 178.
 - γ. Flüchtige oder solche, welche bei 100° eine Veränderung erleiden, §. 179.
 - b. Flüssige Körper.
 - α. Flüchtige, §. 180.
 - β. Nicht flüchtige, §. 181.
- Anhang zu A. (zu §. 174 bis 182), §. 182.
1. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure.
 2. Directe Bestimmung des Sauerstoffs.
- B. Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.
- a. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in solchen, §. 183.
 - b. Bestimmung des Stickstoffs.
 - α. Aus dem Volum.
 1. Relative Methode, §. 184.
 - aa. Nach v. Liebig.
 - bb. Nach Bunsen.
 - cc. Nach Marchand und Gottlieb.
 2. Absolute Stickstoffbestimmung, §. 185.
 - aa. Nach Dumas.
 - bb. Nach Simpson.
 - β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak, nach Varrentrapp und Will, §. 186.
 - γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot, §. 187.
- C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen, §. 188.
- D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen, §. 189.

E. Analyse von Chlor, Brom oder Jod enthaltenden organischen Substanzen, §. 190.

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, §. 191.

Anhang zu §. 174 bis 192.

Verfahren von Cloëz zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie auch des Stickstoffs in organischen Verbindungen jeder Art, §. 192.

A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff allein, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Das Princip des für diese Stoffe anzuwendenden, in seiner jetzigen Form zuerst von v. Liebig aufgestellten Verfahrens ist ein höchst einfaches. Man verbrennt die Substanz zu Kohlensäure und Wasser, trennt diese Producte, bestimmt sie ihrem Gewichte nach und berechnet aus der Kohlensäure den Kohlenstoff, aus dem Wasser den Wasserstoff der Substanz. Ist die Summe des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs gleich dem Gewichte der verbrannten Substanz, so enthielt diese keinen Sauerstoff; ist sie geringer, so drückt die Differenz die Menge des letzteren aus*).

Das Verbrennen geschieht entweder durch Glühen der organischen Substanzen mit sauerstoffreichen Körpern, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben (Kupferoxyd, chromsaures Bleioxyd etc.), oder es geschieht auf Kosten von freiem und gebundenem Sauerstoff zugleich.

a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige (z. B. Zucker, Amylum, Weinsäure, überhaupt bei weitem die meisten der hierher gehörigen Körper).

Verbrennung mit Kupferoxyd.

1. v. Liebig's Verfahren.

§. 174.

I. Apparat und Vorbereitungen zur Analyse.

Im Folgenden finden sich, um Anfängern die Sache zu erleichtern, alle Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, ehe man die Ausführung der Analyse beginnen kann.

*) Die in Vorschlag gekommenen Methoden, den Sauerstoff in organischen Körpern direct zu bestimmen, haben bis jetzt auf die Elementaranalyse organischer Körper noch keinen erheblichen Einfluss ausgeübt; sie sollen in §. 182. 2. besprochen werden.

1. Die Substanz. Sie muss möglichst fein zerrieben, vollkommen rein und vollkommen trocken sein. Das Trocknen derselben geschieht nach §. 26.

2. Ein Röhrchen zum Abwägen der Substanz. Ein kleines, 4 bis 5 Centimeter langes, etwa 1 Centimeter weites, vollkommen trockenes Glasröhrchen, dessen Gewicht man etwa auf 1 Centigramm genau kennen muss (Fig. 86). Es wird bis zur Ausführung der Analyse am besten zu der Substanz in den Trockenapparat gelegt. Auf der Wage stellt man es zweckmässig in einen kleinen Fuss von Weissblech (Fig. 87).

Fig. 86.



Fig. 87.



3. Das Verbrennungsröhr. Man wählt eine etwa 90 Cm. lange Röhre von schwerschmelzbarem Glas (Kaliglas), welche ungefähr 12 bis 14 Mm. Durchmesser im Lichten hat und etwa 2 Mm. dick im Glase ist, erweicht sie in der Mitte vor der Glasbläserlampe, zieht sie in folgender Weise aus und zuletzt bei *b* (Fig. 88) von einander. Man lässt

alsdann die feinen Spitzen in der Flamme sich etwas verdicken, schmelzt zuletzt die scharfen Ränder bei *a* und *c* ein wenig rund und hat nunmehr

Fig. 88.



zwei fertige Verbrennungsröhren. Man sehe darauf, dass der hintere Theil der Röhre so gestaltet sei, wie es Fig. 89, nicht aber so, wie es Fig. 90 zeigt, sowie dass die Oeffnung beim Umschmelzen der Ränder

Fig. 89.

Fig. 90.



ganz rund bleibe. Das zur Analyse bestimmte Verbrennungsröhr reinigt man mit einem an einem Draht befestigten Leinwand- oder Papierwischer und trocknet es alsdann vollständig. Das Trocknen geschieht entweder, indem man das vorn mit Papier zugedrehte Röhr längere Zeit auf die Platte eines Stubenofens oder ein Sandbad legt, und dann und wann die darin enthaltene Luft mittelst einer eingeschobenen Glasröhre aussaugt, oder (wenn es schnell beendigt sein soll) indem man das Verbrennungsröhr durch Hin- und Herfahren über einer Gas- oder Weingeistlampe seiner ganzen Länge nach erhitzt und fortwährend die heisse Luft mittelst

der eingesteckten Glasröhre aussaugt (Fig. 91). Die ganz trockene Röhre verschliesst man luftdicht mit einem Kork und legt sie bis zum Gebrauch an einen warmen Ort.

Hat man keine hinlänglich schwer schmelzbaren Röhren, so ist man

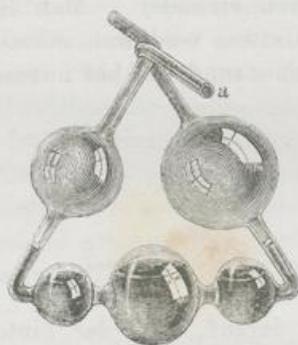
Fig. 91.



genöthigt, dieselben mit einem dünnen Messing- oder Kupferbleche oder mit Messingdrahtgewebe zu umgeben und diese Umhüllungen mit einem Eisendraht zu umwinden.

4. Der Kaliapparat, ein jetzt überall im Handel zu beziehender, von v. Liebig erdachter Glasapparat von beistehender Form (Fig. 92).

Fig. 92.



Derselbe wird mit einer klaren, von kohlen-saurem Kali möglichst freien Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (§. 66. 6.) so weit gefüllt, als es die Schattirung der Figur anzeigt. Das Füllen geschieht in der Art, dass man das Röhrenende *a* des Apparates (ja nicht das andere) in ein mit der Kalilauge gefülltes Gefäss steckt und mit dem Munde, mittelst eines Kautschuk-schlauches, am sichersten aber mit Hülfe eines Saugrohres, an dem Röhrenende *b* saugt (Fig. 93). Die beiden Röhrenenden

streifen vollständig aus und wischt den Apparat aussen mit einem reinen Tuche trocken ab.

Fig. 93.



Fig. 94.



5. Die Chlorcalciumröhre, ein ebenfalls leicht im Handel zu habender Apparat von vorstehender Form (Fig. 94). — Man füllt dieselbe also: zuerst verschliesst man das in die Kugel mündende Ende *a* der Röhre *ba* locker mit ein wenig Baumwolle und zwar in der Art, dass die Baumwolle etwa 1 Cm. in die enge Röhre hineinragt. Man vollbringt dies, indem man einen ganz lockeren Baumwollenpfropfen in die Mündung *c* steckt und alsdann bei *b* plötzlich und heftig saugt. — Man füllt

alsdann die Kugel der Chlorcalciumröhre mit grösseren Stückchen Chlorcalcium (§. 66. 7. b.), die Röhre *cd* mit kleineren, mit grobem Pulver untermischten bis *e*, setzt einen lockeren Baumwollenpfropf auf und verschliesst die Röhre mit einem Kork, in den ein Stückchen Glasröhre gepasst ist, schneidet den nicht eingedrehten Theil des Korkes weg, übersiegelt denselben und schmelzt die Kante des Röhrchens *fg* (Fig. 95) bei *g* ein wenig rund.

Fig. 95.



Fig. 96.



Kugel *a* verdichtete Wasser nach dem Versuche ausgiessen und auf seine Reaction etc. prüfen kann. Sie bietet zugleich den Vortheil, dass man sie weit öfter ohne neue Füllung gebrauchen kann, als eine Röhre ohne leere Kugel.

6. Ein Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Dasselbe sei so eng, dass es sich nur mit einiger Mühe einerseits über die Röhre *g* des Chlorcalciumrohres, andererseits über das Röhrenende *a* des Kaliapparates schieben lässt. Ein Umschnüren ist in dem Falle nicht nöthig. Wäre das Röhrchen etwas zu weit, so umbindet man es mit Fäden von gedrehter Seidenschnur oder auch mit ausgeglühtem Clavierdraht. — Man ersieht, dass es zweckmässig ist, das Röhrchen *g* des Chlorcalciumrohres von derselben Weite zu nehmen, welche die Röhre *a* des Kaliapparates hat. Das Kautschukröhrchen wird vor dem Gebrauche von etwa anhaftendem Schwefel gereinigt und im Wasserbade getrocknet.

7. Korkstopfen. Man nehme einen weichen, glatten, von sichtbaren Poren möglichst freien Korkstopfen, der sich in die Oeffnung des Verbrennungsrohres mit einiger Mühe höchstens zu einem Drittheil eindrehen lässt und dieselbe vollkommen schliesst, bohre mit Geduld und Sorgfalt mittelst einer feinen runden Feile ein ganz glattes und rundes Loch durch seine Achse, in welches das Röhrenende *ba* des Chlorcalciumrohres ganz genau passt, und trockne alsdann den Kork andauernd im Wasserbade. Es ist sehr zweckmässig, ausser dem zur Analyse zu verwendenden Kork einen zweiten in Reserve zu haben. — Anstatt der Korkstopfen kann man sich nach Sonnenschein *) auch der Stopfen aus gutem vulkanisirten Kautschuk bedienen. Derselbe empfiehlt solche als dauerhaft, gut schliessend und nicht hygroskopisch.

8. Mischungsmörser. Eine Reibschale von Porzellan, mehr breit

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 153.

als hoch, mit Ausguss. Sie sei innen nicht glasirt, ohne Vertiefungen und Sprünge. Man reinigt sie vor dem Gebrauche durch Ausspülen mit Wasser, stellt sie zum Trocknen an einen warmen Ort und lässt sie daselbst bis zum Gebrauche stehen.

9. Ein Saugrohr. Am besten von folgender Form (Fig. 97). In die Mündung *a* wird ein durchbohrter Kork gedreht, in dessen Oeffnung die Röhre *b* des Kaliapparates passt. Statt jenes kann man sich auch recht gut eines Kautschukschlauches bedienen.

Fig. 97.



10. Eine an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Glasröhre, welche so weit ist, dass sie sich über den Schnabel des Verbrennungsröhres schieben lässt; dieselbe wird beim Gebrauch an ein Filtrirgestell (siehe Fig. 108) angelehnt.

11. Ein Bogen Glanzpapier; derselbe ist an den Kanten zu beschneiden.

12. Kupferoxyd. Mit dem nach §. 66. 1. bereiteten Kupferoxyd*) füllt man einen etwa 100 CC. fassenden hessischen Tiegel fast voll, bedeckt ihn mit einem gehörig übergreifenden Deckel, erhitzt ihn zwischen ein paar Kohlen oder in einem geeigneten Gasofen**) zum ganz gelinden Glühen und sorgt, dass er bis zum Gebrauche gerade so weit abgekühlt ist, dass man ihn eben, aber kaum mit der Hand anfassen kann.

13. Eine Luftpumpe mit Chlorcalciumrohr (siehe Fig. 105). Wegen der Ausführung der Analysen ohne diesen Apparat vergleiche §. 176. 178. 179.

14. Heisser Sand. Derselbe wird entweder vom Sandbade genommen, oder er muss eigens zu diesem Behufe erhitzt werden. Seine Temperatur sei höher als 100°C., aber nicht so hoch, dass ein hineingestecktes Papier gebräunt wird.

15. Eine Holzrinne zur Aufnahme des Sandes, siehe Fig. 105.

16. Ein Verbrennungsofen. In früherer Zeit bediente man sich ausschliesslich des auf Holzkohlenfeuerung berechneten v. Liebig'schen Verbrennungsofens. Neben diesem kamen später Oefen mit Weingeistheizung in Gebrauch, und gegenwärtig sind in den meisten Laboratorien Gas-

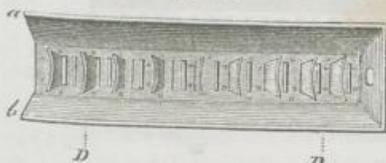
*) Enthält der zur Darstellung des Kupferoxyds zu verwendende Kupferhämmer Schlag Kalk, so digerire man denselben erst mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure längere Zeit, wasche ihn aus und behandle ihn dann entweder so oder nach vorherigem Glühen in der Muffel mit chlorfreier Salpetersäure. — Chlorkupfer enthaltendes Kupferoxyd reinigt man nach E. Erlenmeyer am besten dadurch, dass man das in einer Röhre befindliche Oxyd erst in einem Strome feuchter Luft und zuletzt, wenn die entweichenden Gase Lackmuspapier nicht mehr röthen, in trockner Luft glüht, bei welchen Operationen auch alle etwa noch vorhandenen Reste von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entfernt werden.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 194.

verbrennungsöfen eingeführt, nicht weil sie besser, sondern nur weil ihr Gebrauch angenehmer, reinlicher und bequemer ist. Wir betrachten zuerst den Kohlenofen, dann die Gasöfen.

a. Der v. Liebig'sche Verbrennungsöfen ist von Eisenblech, hat die Form eines langen, oben und hinten offenen Kastens und dient dazu, das Verbrennungsrohr mittelst glühender Holzkohlen zu erhitzen. — Fig. 98 zeigt denselben von oben gesehen. Er ist 50 bis 60 Cm. lang und

Fig. 98.



7 bis 8 Cm. tief; der Boden, welcher durch Ausschneiden von schmalen Streifen des Blechs in einen Rost verwandelt ist, hat eine Breite von etwa 7 Cm. Die Seitenwände sind etwas nach aussen geneigt, so dass ihre Entfernung von einander etwa 12 Cm. be-

trägt. Zum Tragen des Verbrennungsrohres dienen aufrechtstehende Stücke von starkem Eisenblech, welche die Gestalt *D* der Fig. 99 besitzen und auf dem Boden des Ofens in Zwischenräumen von etwa 5 Cm.

Fig. 99.



Fig. 100.



festgenietet sind. Die Höhe derselben correspondirt genau mit der runden Oeffnung in der Vorderseite des Ofens (Fig. 99 A). Diese Oeffnung sei so gross, dass die Verbrennungs-

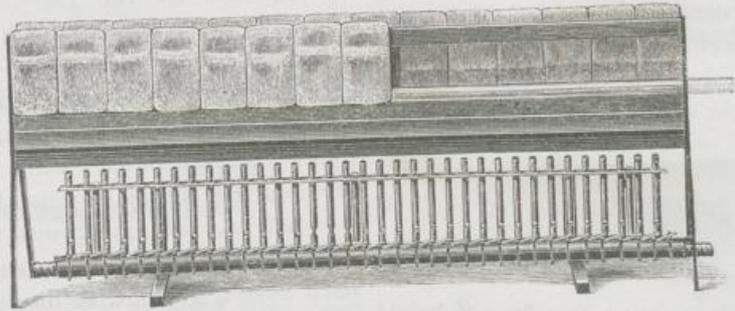
röhre mit Leichtigkeit hindurchgeschoben werden kann. Von den beiden Schirmen hat der eine die Form der Fig. 100, der andere die der Fig. 99 A, wenn man sich an der oberen Kante derselben einen umgebogenen Rand denkt. Ihre Ausschnitte seien so weit, dass die Röhre mit Leichtigkeit hineingelegt werden kann. — Den Verbrennungsöfen stellt man zweckmässig auf zwei auf einer festen Unterlage ruhende Backsteine und gibt ihm eine etwas nach vorn geneigte Lage, indem man zwischen die Unterlagen ein Holz schiebt (siehe Fig. 106). Die vorderen Rostöffnungen jedoch dürfen durch die Backsteine nicht verschlossen werden. Hat man gute Röhren, so bewirkt man die geneigte Lage des Ofens zweckmässiger, indem man ein Eisenstäbchen oder ein Ziegelstück zwischen den Ofen und den Backstein, auf dem er ruht, schiebt, in diesem Falle hat die Luft zu allen Rostöffnungen Zutritt; oder man stellt, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, den Ofen geradezu auf einen Dreifuss. — Legt man die Röhre in eine flach gewölbte Rinne von ganz dünnem Eisenblech, so wird sie sehr geschont.

b. Gasöfen zur Erhitzung von Röhren sind von den verschiedensten Einrichtungen in Vorschlag und Gebrauch gekommen*).

*) Vergl. die Abhandlungen von v. Baumhauer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 21), — Hofmann (ebendasselbst 90. 235), — Sonnenschein (Journ. f. prakt. Chem. 55. 478), — Magnus (Journ. f. prakt. Chem. 60. 32), — Wetherill (v. Liebig-Kopp's Jahresber. 1855. 828), — Pebal (Annal. d. Chem. u. Pharm. Fresenius, quantitative Analyse.

Fig. 101 stellt eine besonders häufig angewandte Construction dar*): Der Apparat besteht aus zwei Theilen, dem Lampensysteme und dem Gestelle. Jenes ist gebildet aus 24 bis 36 Bunsen'schen Brennern, von

Fig. 101.



denen jeder mit einem besonderen Hahn versehen ist. Dieselben sind aufgeschraubt auf eine 75 bis 90 Cm. lange, 25 Mm. weite Röhre, welche durch 2 oder 3 genügend weite Röhrenansätze mit dem gaszuführenden Rohre verbunden ist. Die Brennröhren sind oben bald rund, bald schlitzförmig. Das eiserne Gestell, welches die Figur zeigt, ist das v. Babo'sche. Die Flammen schlagen durch einen Schlitz, umspülen das in einer mit Magnesia oder Asbest ausgefütterten, auf schmalen Trägern ruhenden Eisenblechrinne liegende Rohr und entweichen oben wiederum durch einen Schlitz. Die Hitze wird zusammengehalten und reverberirt durch die zu beiden Seiten aufgesetzten, zusammen einen Dom bildenden feuerfesten Thonstücke, von denen die auf einer Seite ein für alle Mal befestigt, die auf der anderen aber einzeln beweglich sind, so dass man sie je nach Bedarf aufstellen und wegnehmen kann.

Als sehr bewährt wird mir auch der Heintz'sche Apparat gerühmt. Derselbe findet sich in der Preisliste von Hugershoff in Leipzig 1861, S. 31 abgebildet. Ich kenne denselben nicht aus eigenem Gebrauche. — Wesentlich abweichend in der Einrichtung und in seinen Leistungen ganz vorzüglich ist der von A. W. Hofmann**) construirte, namentlich in England verbreitete Ofen, dessen Einrichtung sich aus Fig. 102 und Fig. 103 ergibt.

In die etwa 90 Centimeter lange und 2 Centimeter dicke Messingröhre *a* (in Fig. 102), welche auf beiden Seiten mit der Gasleitung in Verbindung steht, sind 30 bis 34 mit Hähnen versehene, 30 Centimeter hohe und 1 Centimeter dicke Röhren *b* befestigt, deren jede einen 15 Cen-

95. 24), J. Lehmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 180), — v. Babo (Ber. über die Verhandl. der Gesellsch. f. Beförderung der Naturw. zu Freiburg im Br. 1857. Nr. 22 u. 23), — Heintz (Pogg. Annal. 103. 142), — G. J. Mulder (Scheik. Verhandl. en Onderzoek. II. deel, 2. stuk. Ondez. 289), — A. W. Hofmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 37), — Berthelot (Compt. Rend. 48. 469).

*) Vergl. das Preisverzeichniss Nr. 5 der Bunsen'schen Apparate vom Universitätsmechanikus Desaga in Heidelberg. Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn 1863.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 39.

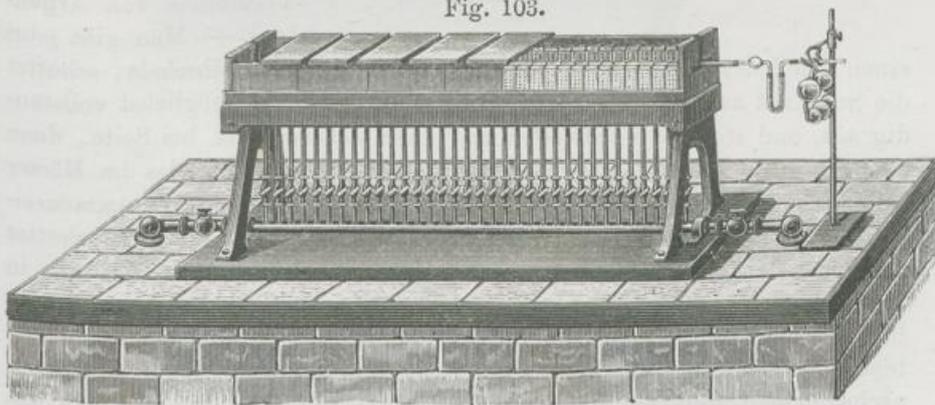
timeter langen und 15 Centimeter dicken Querarm *cc* trägt. In jeden dieser Querarme sind fünf gewöhnliche Gasbrenner

Fig. 102.



(Fischschwanzbrenner, welche bei vollem Lichteffect beiläufig 4 Cubikfuss Gas verbrauchen) eingeschraubt, auf welche man die entsprechende Anzahl von Thonbrennern aufsetzen kann. Die Thonbrenner *d, d, d, d* sind einfache, stark gebrannte, hohle, oben geschlossene Cylinder von gewöhnlichem Pfeifenthon oder ähnlicher Masse, 8,5 Centimeter hoch, von 2 Centimeter äusserem und 1 Centimeter innerem Durchmesser, deren Seitenwände mit vielen kleinen Oeffnungen versehen sind vom Durchmesser einer Stecknadel. Ein Cylinder von angegebenen Dimensionen hat 10 Reihen, jede von 15 Löchern. Die Thonbrenner *e* sind ganz ähnlich beschaffen, aber nur 4,5 Centimeter hoch und 70 bis 80 Brennlöcher enthaltend. Die niedrigeren Thonbrenner dienen als Unterlage für die Verbrennungsröhre *f*, welche auf diese Art in eine Rinne von Thon zu liegen kommt. Das ganze System der neben einander stehenden Brennerarme erhält durch einen starken eisernen Rahmen *g, g* die nöthige Stabilität. Dieser ruht auf zwei starken gusseisernen Füßen *h, h*, welche auf die eiserne Platte *i* aufgeschraubt sind. Der eiserne Rahmen *g, g* enthält überdies eine Rinne, in welche sich bewegliche Seitenplatten von Thon, *k, k*, einschieben lassen. Letztere sind von derselben Höhe wie die grösseren Brenner; da sie aber auf dem Rahmen aufsitzen, so überragen sie dieselben um etwa 1,5 Centimeter. Auf die Seitenplatten endlich werden bewegliche Deckplatten *l*, gleichfalls von Thon, aufgelegt. Die ganze Anordnung ergibt sich aus Fig. 103.

Fig. 103.



In dem vorderen, dem Kaliapparate zugewendeten Theile sind die Seitenplatten und Deckplatten weggelassen, um die Stellung der Thonbrenner zu veranschaulichen. Während der Verbrennung sind alle Bren-

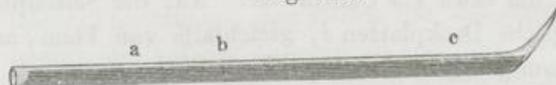
ner mit Thonplatten umgeben, wie dies der hintere Theil des Apparates darstellt. Der geeignetste Zwischenraum zwischen den einzelnen Brennern ist 3 Millimeter. Da es von Wichtigkeit für eine gleichmässige Temperatur ist, dass die Entfernung zwischen den einzelnen Brennerarmen sich stets gleich bleiben, so ist die Stellung derselben durch entsprechende Vertiefungen in dem eisernen Rahmen *g, g* (Fig. 102) noch besonders gesichert.

II. Ausführung der Analyse.

a. Man bestimmt zuerst das Gewicht des Kaliapparates, nachher das der Chlorcalciumröhre, bringt sodann von der Substanz etwa 0,350 bis 0,600 Grm. (bei sauerstoffreichen mehr, bei sauerstoffarmen weniger) in das nicht mehr warme Röhrchen, sorgt, dass an den Wänden des Röhrchens, wenigstens oben, keine Substanz hängt, und wägt dasselbe mit seinem Inhalte genau. Da man das Gewicht des leeren Röhrchens beiläufig kennt, so ist man sichergestellt, dass man nicht zu viel oder zu wenig Substanz darin hat. Man verschliesst es mit einem glatten Korke, den man zweckmässig mit Stanniol überzieht.

b. Man breitet auf einem reinen Tisch den Bogen Glanzpapier aus und stellt den noch ziemlich warmen Mischungsmörser darauf, spült alsdann die noch warme Verbrennungsröhre wie auch die Reibschale mit ein wenig des noch warmen Kupferoxyds aus (das so gebrauchte Kupferoxyd wird zurückgelegt) und füllt nunmehr die Verbrennungsröhre bis an den Strich *b* (Fig. 104) mit Kupferoxyd an, und zwar direct aus dem Tiegel, indem man das Oxyd mit dem Rohre gleichsam

Fig. 104.



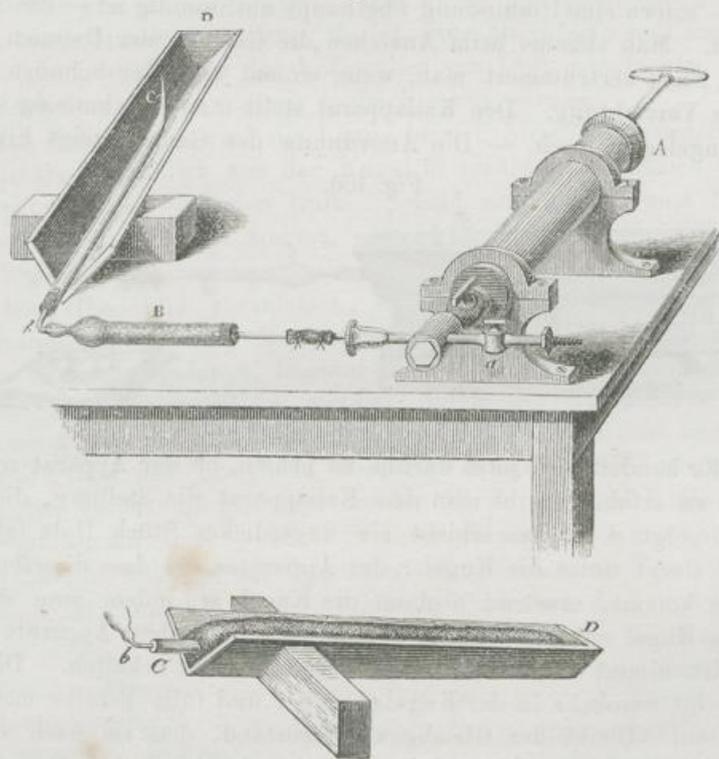
schöpft (oder auch mit Hilfe eines kleinen warmen Trichterchens von Kupferblech und eines Theelöffels von Argentan). — Man gibt jetzt

einen Theil des Kupferoxyds aus der Röhre in die Reibschale, schüttet die Substanz aus dem Röhrchen darauf, klopft dieses möglichst vollständig aus, und stellt es einstweilen an einen sicheren Ort bei Seite, denn es muss noch zurückgewogen werden. Man mengt nun das im Mörser befindliche Kupferoxyd mit der Substanz durch fleissiges Zusammenreiben (wobei heftiges Aufdrücken zu vermeiden ist) aufs Innigste, schüttet dann fast den ganzen Rest des in die Röhre eingefüllten Kupferoxyds in die Reibschale, so dass nur eine 3 bis 4 Cm. betragende Lage in der Röhre bleibt, und mischt das hinzugekommene Oxyd mit dem ersterhaltenen Gemenge genau. Man nimmt jetzt den Pistill aus dem Mörser, nachdem man ihn rein abgeklopft hat, und füllt die Mischung in das Rohr, indem man sie mit diesem mit Hilfe einer drehenden Bewegung gewissermaassen schöpft. Den im Mörser bleibenden Rest schüttet man auf ein glattes Kartenblatt und von diesem in die Röhre. — Man gibt alsdann neuerdings eine kleine Portion Kupferoxyd in die Reibschale,

reibt dieselbe damit aus, bringt es dann ebenfalls in die Röhre (wodurch diese etwa bis *a* angefüllt sein wird), füllt dieselbe zuletzt mit reinem Kupferoxyd bis auf etwa 3 bis 4 Cm. an und verschliesst sie einstweilen mit einem Korke. — Das Einfüllen des Gemisches in die Röhre nimmt man über dem Bogen Papier vor, damit, wenn etwa etwas verschüttet wird, dasselbe wieder in den Mörser gebracht werden kann*).

c. Man klopft die gefüllte Röhre der Länge nach wiederholt auf einen Tisch auf, so dass der Schnabel der Röhre von Kupferoxyd völlig frei wird, und sich über der Mischung ein Canal bildet, so wie dies die Schattirung in Fig. 104 anzeigt. Kann man seinen Zweck auf die angeführte Weise nicht erreichen (wie dies bei falscher Form des Schnabels häufig vorkommt), so stösst man die Röhre wagerecht mit ihrer Mündung einigemal gegen einen Tisch. — Man legt dieselbe alsdann in die Holzrinne *D* (Fig. 105), verbindet sie mittelst eines Korkes mit dem Chlor-

Fig. 105.

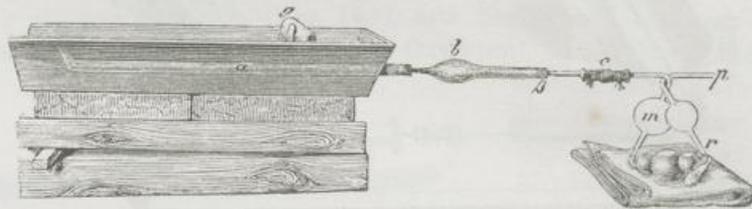


*) In G. J. Mulder's Laboratorium habe ich die Operation des Einfüllens auf eine andere, gewiss nicht minder zweckmässige Art vornehmen sehen. Die in einer kleinen kupfernen Reibschale bereitete Mischung wurde nämlich durch einen glatten, warmen, kupfernen Trichter in die in einem Retortenhalter aufrecht eingespannte Verbrennungsröhre eingeschüttet, was sich leicht und mit grosser Geschwindigkeit bewerkstelligen liess. — Der vordere Theil der Röhre wird mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, dessen Schicht mindestens 2 Decimeter betragen muss, ein Canal in

calciumrohr *B*, welches andererseits mit einer Handluftpumpe in Verbindung steht, und umgibt die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach mit dem heissen Sande. Man pumpt jetzt die Luft langsam aus (bei schnellem unvorsichtigen Ziehen pumpt man einen Theil der Mischung in die Chlorcalciumröhre), lässt alsdann durch Oeffnen des Hahnes *a* neue (beim Durchstreichen durch die Chlorcalciumröhre vollständig getrocknete) Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies 10- bis 12mal. Man kann alsdann sicher sein, alle und jede Feuchtigkeit, die das Kupferoxyd beim Mischen angezogen haben könnte, aus der Röhre entfernt zu haben.

d. Man verbindet das Ende *b* (Fig. 106) der gewogenen Chlorcalciumröhre mittelst des getrockneten Korkes mit dem Verbrennungsröhre, legt dieses in den auf seiner Unterlage etwas nach vorn geneigt stehenden Verbrennungsofen, verbindet alsdann das Ende β des Chlorcalciumrohrs mittelst des Kautschukröhrchens mit dem Ende *m* des Kaliapparates und schnürt — sofern eine Umbindung überhaupt nothwendig ist — die Seidenfäden fest. Man stemme beim Anziehen die Gelenke der Daumen gegen einander, sonst zertrümmert man, wenn einmal eine der Schnüre reisst, die ganze Vorrichtung. Den Kaliapparat stellt man zweckmässig auf ein zusammengelegtes Tuch. — Die Anordnung des Ganzen zeigt Fig. 106.

Fig. 106.



e. Es handelt sich jetzt darum, zu prüfen, ob der Apparat schliesst. Um dies zu erfahren, gibt man dem Kaliapparat die Stellung, die er in Fig. 106 zeigt, d. h. man schiebt ein fingerdickes Stück Holz (*s*), einen Kork od. dergl. unter die Kugel *r* des Apparates, so dass dieselbe höher zu liegen kommt, erwärmt alsdann die Kugel *m*, indem man ihr eine glühende Kugel nähert, bis eine Portion Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, nimmt dann das Holz *s* weg und lässt erkalten. Die Kalilauge steigt nunmehr in der Kugel *m* empor und füllt dieselbe mehr oder weniger an. Bleibt der Gleichgewichtszustand, den sie nach völligem Erkalten angenommen hat, einige Minuten hindurch derselbe, so kann man überzeugt sein, dass der Apparat schliesst; stellt sich hingegen die Lauge in beiden Schenkeln allmählich wieder gleich hoch, so schliesst er nicht. (Man benutzt die Zeit zwischen beiden Beobachtungen zweck-

demselben nicht gestattet und durch einen Pfropf von Asbest oder Kupferdrehspänen Sorge getragen, dass kein Kupferoxyd durch die Gase fortgetrieben werde; vergl. Zeitschr. f. Anal. Chem. 1. 7.

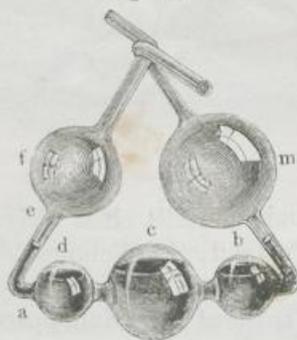
[§. 174]

mässig zum Zurückwägen des Röhrchens, in dem man die Substanz abgewogen hatte.)

f. Man rückt die Verbrennungsröhre so zurecht, dass sie einen starken Zoll aus dem Ofen herausragt, hängt den einfachen Schirm zum Schutze des Korkes über den Vorderrand des Ofens und setzt den doppelten etwa zwei Zoll davon entfernt über die Röhre (siehe Fig. 106), schiebt das Holz *s* wieder bei *r* unter den Kaliapparat und legt alsdann zuerst unter den durch den Schirm abgeschlossenen Theil der Röhre kleine, völlig glühende Kohlen, umgibt allmählich diesen Theil ganz damit und lässt ihn ins Glühen kommen. Man setzt jetzt den Schirm einen Zoll zurück, legt neue Kohlen auf und fährt auf diese Weise fort, indem man immer erst dann weiter rückt, wenn der vor dem Schirm liegende Theil völlig glüht, bis ans Ende der Röhre. Man trägt Sorge, dass alle vor dem Schirm im Ofen liegenden Theile der Röhre stets im Glühen bleiben. Der aus dem Ofen herausragende Theil muss so heiss gehalten werden, dass man ihn mit den Fingern nur sehr kurze Zeit anfassen kann, ohne sich zu verbrennen. Die ganze Operation ist in der Regel in $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde beendigt. Es ist ganz überflüssig und zweckwidrig, die Kohlen fortwährend durch Zuwehen von Luft anzufachen. Dasselbe geschieht nur zuletzt, wie wir sogleich sehen werden.

Im Kaliapparat wird die Lauge beim Erhitzen des vorderen Theiles der Röhre allmählich aus der Kugel *m* verdrängt, lediglich durch die Ausdehnung der erhitzten Luft. Sobald man an das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd kommt, entwickelt sich ein wenig Kohlensäure und Wasserdampf, welche die im ganzen Apparate befindliche Luft vor sich hertreiben und veranlassen, dass dieselbe in grossen Blasen durch den Kaliapparat geht. — Sowie man aber mit der Erhitzung zur eigentlichen Mischung gelangt, beginnt eine raschere Gasentwicklung. Die anfangs kommenden Blasen werden, indem der Kohlensäure noch Luft beigemischt ist, nur zum Theil, die später kommenden aber so vollständig absorbiert, dass nur manchmal noch eine Luftblase hindurchgeht. Man leitet den Verbrennungsprocess in der Weise, dass sich die Blasen in Zwischenräumen von $\frac{1}{2}$ bis 1 Secunde folgen. Die normale Stellung der Kalilauge während der Operation erkennt man aus Fig. 107.

Fig. 107.



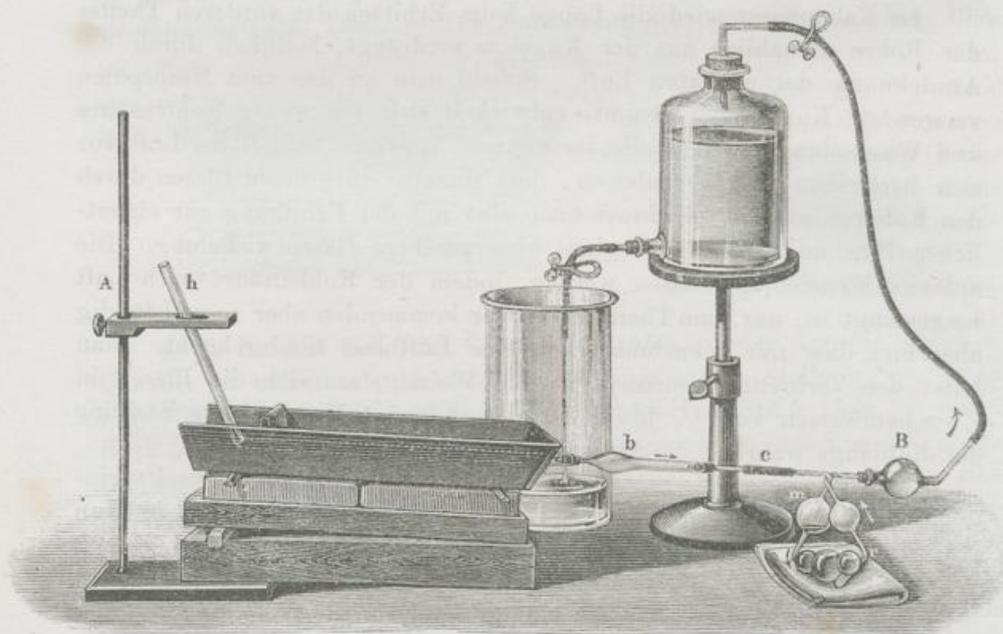
Man sieht hieraus, dass eine durch *m* eintretende Luftblase erst in die Kugel *b*, dann von *b* nach *c*, und von *c* nach *d* glückt, über die in *d* befindliche Lauge hinstreicht und endlich durch die die Oeffnung der Röhre *ae* eben noch sperrende Lauge in *f* austritt.

g. Wenn die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben ist, und die Gasentwicklung nachgelassen hat, facht man, mit Hülfe eines Stückes Pappe, die Kohlen etwas an; und wenn auch jetzt keine Gasblasen

mehr kommen, stellt man zuerst den Kaliapparat gerade, nimmt alsdann die Kohlen am hintersten Ende der Röhre weg und stellt den Schirm vor den Schnabel. Die hierdurch bewirkte Abkühlung einerseits, und das Absorbirtwerden der im Kaliapparat befindlichen Kohlensäure andererseits bewirken, dass die Lauge in demselben am Anfange langsam, sobald sie aber einmal in die Kugel *m* gekommen ist, schnell zurücksteigt. (Es ist hierbei, wenn man den Kaliapparat gerade gestellt hat, nicht die mindeste Gefahr des Zurücktretens in die Chlorcalciumröhre vorhanden.) Wenn sich die Kugel *m* etwa zur Hälfte mit Lauge gefüllt hat, kneipt man mittelst einer Drahtzange oder Scheere das Spitzchen des Schnabels der Verbrennungsröhre ab. Sobald dies geschehen, setzt sich die Lauge im Kaliapparat wieder ins Gleichgewicht. Man gibt demselben jetzt wieder seine ursprüngliche schiefe Stellung, steckt die (§. 174. 10.) erwähnte, an den Arm eines Filtrirgestells gelehnte Glasröhre über den Schnabel und saugt mittelst der Saugpipette oder eines Kautschukschlauches langsam Luft aus, und zwar so lange, bis sich die zuletzt kommenden Blasen im Kaliapparate nicht mehr verkleinern.

Die Anordnung, welche der Apparat dabei hat, zeigt Fig. 108.

Fig. 108.



Saugt man die Luft anstatt mit dem Munde mittelst eines kleinen Aspirators (Fig. 108) aus, so hat man den Vortheil, das Volumen der durchgesaugten Luft genau bestimmen zu können.

Die Analyse ist jetzt beendigt. — Man entfernt den Kaliapparat,

dreht die Chlorcalciumröhre sammt dem Stopfen, welcher nicht angebrannt sein darf, aus der Röhre, nimmt alsdann auch diesen weg und stellt die Chlorcalciumröhre aufrecht (die Kugel nach oben) hin. Nach Verlauf einer halben Stunde wägt man den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre und schreitet alsdann zur Berechnung der Resultate. Dieselben fallen im Ganzen sehr befriedigend aus. Den Kohlenstoff erhält man fast ganz genau, jedoch eher etwas zu gering, etwa 0,1 Proc., als zu hoch. Es kommen hier einige Fehlerquellen in Betracht, von denen jedoch keine das Resultat erheblich ändert, und die sich gegenseitig theilweise compensiren. Erstens wird durch die die Kalilauge während der Verbrennung und zuletzt beim Durchsaugen durchströmende Luft eine Spur Feuchtigkeit aus ersterer weggeführt. Dieser Fehler wird vermehrt, wenn die Gasentwicklung sehr rasch ist, in welchem Falle die Kalilauge sich erwärmt, sowie wenn Stickgas oder Sauerstoffgas durch den Kaliapparat streichen (vergl. §. 178 und §. 183). Er lässt sich beseitigen, wenn man vor den Kaliapparat ein mitgewogenes Röhrchen mit festem Kalihydrat oder Natronkalk bringt. — Zweitens werden mit der zuletzt hindurchgesaugten Luft Spuren von Kohlensäure aus der Atmosphäre in den Kaliapparat hineingesaugt. Dieser Umstand lässt sich beseitigen, wenn man beim Durchsaugen den Schnabel der Röhre mit einem Kalihydrat enthaltenden Rohre durch einen Kork oder Schlauch verbindet. — Drittens wird bei an Wasser oder Wasserstoff sehr reichen Verbindungen das Gewicht des Kaliapparates dadurch nicht selten ein wenig vermehrt, dass die Kohlensäure im Chlorcalciumrohr nicht absolut getrocknet wird, ein Fehler, dem man dadurch vorbeugen könnte, dass man hinter das Chlorcalciumrohr ein Röhrchen mit Asbest bringt, der mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet ist.

Den Wasserstoff erhält man in den meisten Fällen etwas zu hoch und zwar durchschnittlich um 0,1 bis 0,15 Proc., was hauptsächlich daher rührt, dass zuletzt mit der Luft ein wenig Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr gesaugt wird, eine Sache, der durch ein beim Durchsaugen aufgestecktes Kalihydrat enthaltendes Rohr vorgebeugt werden kann. — Ich bemerke ausdrücklich, dass es bei Weitem in den meisten Fällen höchst überflüssig ist, zur Vermeidung dieser Fehlerquellen das Verfahren complicirter zu machen, zumal man ihren Einfluss auf die Resultate durch unzählige Versuche kennt.

2. Bunsen's Modification des in 1. beschriebenen Verfahrens*).

§. 175.

Das Wesen dieser Modification, welche namentlich dann der in 1. beschriebenen Methode vorgezogen werden muss, wenn man mit sehr hy-

*) Kolbe im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente S. 186. — A. Strecker im Handwörterbuch der Chemie, zweite Auflage, I. 852.

groskopischen Substanzen oder mit solchen zu thun hat, die sich ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen lassen, besteht darin, dass man das Kupferoxyd in einer verschlossenen Röhre oder einem verschlossenen Kolben erkalten lässt, dass die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyde nicht in einer Reibschale, sondern in der Röhre selbst geschieht, und dass somit — da bei dieser Art des Mischens dem Kupferoxyde die Gelegenheit benommen ist, Wasser aus der Luft anzuziehen — das Auspumpen der Röhre erspart wird.

Das Abwägen der getrockneten Substanz geschieht in einem etwa 20 Cm. langen, am einen Ende zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhrchen von etwa 7 Millim. innerem Durchmesser, dessen offenes Ende durch einen kleinen glatten Kork während des Wägens verschlossen wird.

Ausser diesem Röhrchen erfordert das Bunsen'sche Verfahren: Verbrennungsrohr, Kaliapparat, Chlorcalciumrohr, vulkanisirtes Kautschukröhrchen, durchbohrten Kork, Saugrohr, Verbrennungsöfen und Kupferoxyd (siehe §. 174).

Um das frisch ausgeglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen und es in die Verbrennungsröhre einzufüllen, ohne dass es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient man sich einer weiteren, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre oder eines Kolbens (Fig. 109).

Das Kupferoxyd wird noch sehr heiss eingefüllt und dann die Röhre oder der Kolben mit einem Kork luftdicht verschlossen. Es ist zeitersparend, wenn man gleich so viel Kupferoxyd einfüllt, als man zu mehreren Analysen bedarf. Bei gutem Verschluss ist der Inhalt nach mehreren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht und den Kolben schon mehrmals geöffnet hat.

Fig. 109.



Fig. 110.

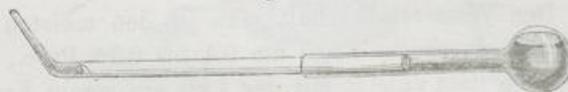


Fig. 111.



Das Füllen der getrockneten und mit etwas Kupferoxyd ausgespülten Röhre geschieht auf folgende Weise. Man bringt zuerst in das hintere Ende derselben eine etwa 10 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dadurch, dass man das Verbrennungsrohr in die das Kupferoxyd enthaltende Röhre oder den Kolben einschiebt (Fig. 110) und bei schiefer Richtung etwas klopft.

Kurz zuvor ist das die Substanz enthaltende Röhrchen mit dem Kork genau gewogen worden. Nachdem man den Kork behutsam ab-

genommen hat, so dass kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man jenes mit dem offenen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein und giesst daraus, während beide, wie in Fig. 111, ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Quantität aus. Man drückt hierbei den Rand des Röhrchens gelinde gegen die obere Wand des Verbrennungsrohres, um zu verhindern, dass er mit dem bereits ausgeschütteten Pulver in Berührung kommt.

Sobald man auf diese Weise eine genügende Menge davon ausgegossen hat, bringt man die Verbrennungsröhre wieder in die horizontale Lage, so dass das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann langsam, drehend herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder ins Röhrchen, so dass die Stelle frei wird, welche den Kork umschliesst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während dem man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichts-differenz ergibt die Menge der ausgeschütteten, zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man bringt alsdann aus dem Füllrohr oder Kolben eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, und spült damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Partikelchen der Substanz hinunter, so dass sich nun im hinteren Theile des Rohres eine etwa 20 Cm. lange Lage von Kupferoxyd befindet, in deren Mitte die Substanz angehäuft liegt.

Die Mischung geschieht mittelst eines korkzieherförmig (einmal) gewundenen, vorn zugespitzten blanken Eisendrahts, Fig. 112, durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, so vollständig, dass die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können. — Die Verbrennung geschieht alsdann wie in §. 174.

Fig. 112.



F e s t e K ö r p e r .

β. Schwer verbrennliche, nichtflüchtige, z. B. manche harzartige und extractive Substanzen, Steinkohle etc.

Wenn man dieselben nach den in §. 174 und 175 angegebenen Methoden behandelt, so bleiben leicht kleine Theile abgeschiedenen Kohlenstoffs unverbrannt. Um dies zu verhüten, wendet man eine der folgenden Methoden an.

1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, beziehungsweise mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsauren Kali.

§. 176.

Von den §. 174 genannten Gegenständen braucht man alle mit Ausnahme des Kupferoxydes; dagegen hat man chromsaures Bleioxyd (§. 66. 2.) nöthig. Man erhitzt eine zur Füllung der Röhre, welche man (da das chromsaure Bleioxyd bei gleichem Volumen eine viel grössere Menge verwendbaren Sauerstoff enthält als das Kupferoxyd) ziemlich eng wählen kann, mehr als hinreichende Menge in einer Platin- oder Porzellanschale über der Gas- oder Berzelius'schen Lampe bis zum Braunwerden und sorgt, dass dasselbe bis zum Gebrauch auf etwa 100°C. oder auch noch weiter abgekühlt ist.

Das Verfahren ist dem in §. 174. beschriebenen vollkommen gleich. Früher glaubte man bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds das Auspumpen der erwärmten Röhre unterlassen zu können, weil man das chromsaure Bleioxyd für nicht oder doch für viel weniger hygroskopisch hielt als das Kupferoxyd. Seit aber Erdmann (Journ. für prakt. Chem. 81, 180) nachgewiesen hat, dass diese Ansicht eine unbegründete ist, und dass chromsaures Bleioxyd eben so rasch Feuchtigkeit anzieht als Kupferoxyd, liegt zu der Unterlassung des Auspumpens kein Grund mehr vor.

Da das chromsaure Bleioxyd hauptsächlich dadurch vollständiger oxydierend wirkt als das Kupferoxyd, dass es bei gehöriger Hitze schmilzt, so hat man zuletzt die Temperatur durch Anfachen der Kohlen etc. so zu steigern, dass der ganze Inhalt der Röhre — soweit die Substanz gelegen hat — zum völligen Schmelzen kommt. Den vorderen Theil der Röhre so stark zu erhitzen, ist unzweckmässig, da hierdurch das chromsaure Bleioxyd alle Porosität verliert und etwa entwichene noch unverbrannte Zersetzungsproducte nicht mehr gehörig zu verbrennen vermag.

Weil auch das nicht geschmolzene chromsaure Bleioxyd in letzterer Beziehung vermöge seiner schweren Beschaffenheit Manches zu wünschen übrig lässt, so füllt man den vorderen Theil der Röhre statt mit solchem zweckmässiger mit grob gepulvertem stark geglühtem Kupferoxyd, oder auch mit Kupferdrehspänen, welche man durch Glühen in der Muffel, auch wohl in einem Tiegel bei Luftzutritt, oberflächlich oxydirt hat.

Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. Graphit, ist es wünschenswerth, dass die Masse nicht allein leicht zusammenbacke, sondern auch zuletzt etwas mehr Sauerstoff ausbebe, als dies bei dem chromsauren Bleioxyd der Fall ist. Man setzt daher in solchen Fällen dem chromsauren Bleioxyd zweckmässig $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes nach dem Schmelzen gepulvertes saures chromsaures Kali zu. Mit Hülfe dieses Zu-

satzes gelingt es, auch ganz schwierig verbrennende Körper vollständig zu oxydiren (v. Liebig*).

2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali.

§. 177.

Man bedarf hierzu aller der in §. 174, beziehungsweise §. 175 genannten Gegenstände und ausserdem einer kleinen Menge chlorsauren Kalis. Um es von Wasser zu befreien, erhitzt man dasselbe, bis es eben schmilzt, zerstösst es nach dem Erkalten zu grobem Pulver und bewahrt es an einem warmen Ort bis zum Gebrauch auf.

Das Verfahren ist dasselbe wie in §. 174 oder 175, mit dem Unterschiede, dass man die Schicht Kupferoxyd im hintersten Theil der Röhre etwas gross (5 Cm. lang) macht und durch Umschütteln mit etwa $\frac{1}{8}$ (3 bis 4 Grm.) chlorsauren Kalis mischt. Man füllt dann 2 Cm. reines Kupferoxyd und sodann die Mischung ein. — Wenn man beim Erhitzen sich der Stelle nähert, an der das chlorsaure Kali liegt, so muss man beim Auflegen der Kohlen oder beim Oeffnen der Gashahnen ausserordentlich vorsichtig sein, so dass sich das chlorsaure Kali nur ganz allmählich zersetzt; im anderen Falle wird durch den zu heftigen Gasstrom ein Theilchen der Kalilauge herausgeworfen und die Analyse ist verloren.

Das aus dem chlorsauren Kali entwickelte Sauerstoffgas treibt die die Röhre erfüllende Kohlensäure vor sich her, verbrennt alle unverbrannten Kohlentheilchen und oxydirt das reducirte Kupfer. Es kann daher erst dann Sauerstoffgas durch den Kaliapparat austreten, wenn alles Oxydirbare oxydirt worden ist.

Ist in dieser Weise zuletzt viel Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgegangen, so ist es unnöthig, die Spitze der Röhre abzukneipen und Luft durch dieselbe zu saugen, da in der Röhre nur Sauerstoff, aber keine Kohlensäure und kein Wasserdampf mehr enthalten ist. Durch das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat muss aber jedenfalls Luft durchgesaugt werden (am besten getrocknete und von Kohlensäure befreite), da ja sonst diese Apparate mit Sauerstoffgas erfüllt gewogen werden würden.

Das chlorsaure Kali zersetzt sich, wie bekannt, etwas stürmisch. Man kann daher statt desselben auch das ruhigerer Zersetzung unterliegende, durch Erhitzen des chlorsauren Kalis dargestellte, überchlorsaure Kali anwenden, wie dies Bunsen zuerst vorgeschlagen hat. Man bringt es im geschmolzenen Zustande und noch heiss in den hintersten Theil

*) Belege zu dieser sehr empfehlenswerthen Methode lieferte Mayer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 204).

der Röhre, setzt einen lockeren Pfropf frisch ausgeglühten Asbestes darauf und füllt dann wie gewöhnlich. Befolgt man die in §. 175 angegebene Bunsen'sche Mischungsmethode, so muss stets nach dieser Angabe verfahren werden.

Da das den Kaliapparat durchstreichende trockene Sauerstoffgas etwas Wasserdampf aus der Kalilauge wegführt, so verbindet man die Ausgangsröhre des Kaliapparates zweckmässig mit einer kleinen, mitzuwägenden, mit Kalihydrat gefüllten Röhre und zwar entweder mittelst eines Korkes oder durch ein kleines Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates sammt der dieses Röhrchens ist gleich der aufgenommenen Kohlensäure.

3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff.

§. 178.

Viele Chemiker sind gegenwärtig bei der Analyse organischer Körper von den im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrungsweisen abgewichen und verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, welches aus einem Gasometer zugeleitet wird. Hess, Dumas und Stas, Erdmann und Marchand, Wöhler und Andere haben Verfahrungsweisen beschrieben, welche sich auf dieses Princip gründen. Sie wenden dieselben nicht nur zur Verbrennung schwer verbrennlicher Substanzen, sondern ganz allgemein zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen an.

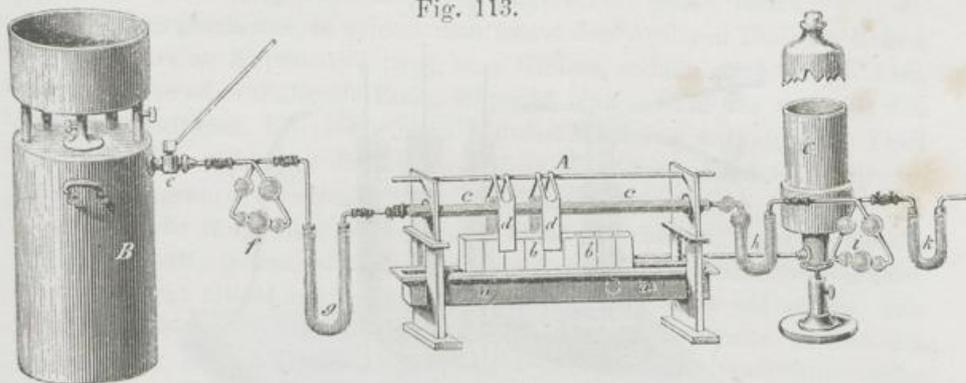
Da diese Methoden ausser dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer Vorrichtungen erfordern, um das Sauerstoffgas vollkommen zu trocknen und von Kohlensäure zu befreien, so ersieht man leicht, dass ihr Apparat complicirter ist als der so einfache v. Liebig'sche oder Bunsen'sche. Sie empfehlen sich daher hauptsächlich dann, wenn grössere Reihen organischer Elementaranalysen nach einander ausgeführt werden sollen, sowie insbesondere bei der Analyse von Substanzen, die, weil sie nicht pulverisirbar sind, mit dem Kupferoxyd nicht innig gemischt werden können.

Zur Erhitzung des Verbrennungsrohres bedienten sich Hess, wie Erdmann und Marchand des Weingeistes. Die Fig. 113 stellt den von Hess angewandten Apparat mit Weingeistheizung dar. Zieht man — wie dies jetzt häufig geschieht — Gasheizung vor, so ändert sich nur der Heizapparat. Sehr gut lässt sich die Erhitzung auch in dem Fig. 98 Seite 561 abgebildeten Verbrennungsofen mit Holzkohlen ausführen. Auf die Operation selbst ist die Art der Heizung ohne Einfluss und auch die Genauigkeit der Resultate bleibt sich bei verschiedenen Methoden der

Heizung gleich, vorausgesetzt, dass die Erhitzung nach Belieben und hinlänglich stark gesteigert werden kann.

a. Bei dem Hess'schen Apparate ist *aa* ein trogförmiger Weingeistbehälter, bis zur Hälfte mit Weingeist gefüllt, der in dem Maasse, als er

Fig. 113.



verbrennt, aus der Flasche *C* durch eine unter dem Niveau des Weingeistes mündende Röhre zufließt. *bb* sind Dochtalter aus Blech, welche breite platte Döchte enthalten. Sie besitzen fast die Breite der Rinne, so dass sie in dieser hin- und hergeschoben werden können. *dd* sind Schirme, welche die Hitze zusammenhalten und den Zug befördern.

Die Verbrennungsröhre *cc* liegt in einer schmalen Rinne von Eisenblech auf einer Schicht gebrannter Magnesia.

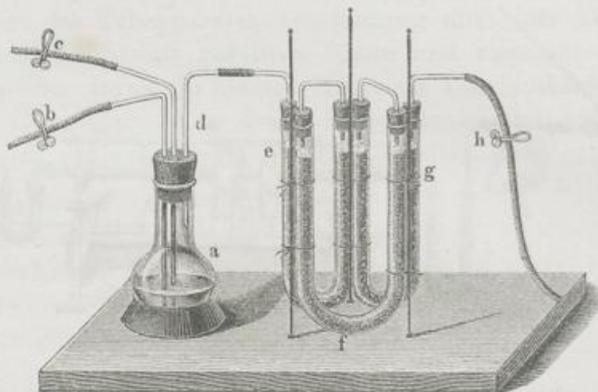
B ist ein Gasometer mit Sauerstoff (§. 66. 3.); der Hahn *e*, dessen beweglicher Theil durch einen langen Hebel gedreht und dessen Oeffnung hierdurch leicht dem Bedürfniss angepasst wird, ist durch ein Messingrohr mit dem Kugelapparate *f* verbunden, der concentrirte Schwefelsäure enthält. In dem genannten Messingrohre befindet sich ein seitlicher Ansatz, welcher mittelst eines Schlauches von vulkanisirtem Kautschuk mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer in Verbindung steht (diese Einrichtung ist in der Figur weggelassen). Die Röhre *g* (besser zwei oder drei solcher Röhren) enthält festes Kalihydrat. — *cc* stellt die an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Verbrennungsröhre dar. Dieselbe ist mittelst durchbohrter Korkstopfen hinten mit dem Kalirohre, vorn mit dem Chlorcalciumrohre *h* verbunden. *i* ist ein Kaliapparat, *k* enthält festes Kalihydrat.

Recht zweckmässig ist auch folgende Einrichtung des zum Reinigen des Sauerstoffgases und der Luft dienenden Apparates (Fig. 114 a. f. S.). Das mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropf versehene Kölbchen *a* enthält concentrirte Kalilauge. Je nachdem man den Schraubenquetschhahn *b* oder *c* öffnet, dringt aus den mit den Röhren verbundenen Gasometern Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft ein, deren Zuströmen durch die Schraubenquetschhähne besser als auf jede andere Art regulirt werden kann. Das aus *d* ausströmende Gas durchstreicht nach einander

die mit körnigem Natronkalk gefüllte Röhre *e*, die mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllte Röhre *f* und die mit festem Kalihydrat gefüllte Röhre *g*.

Versäumt man es nicht, die Kalilauge in *a* von Zeit zu Zeit zu er-

Fig. 114.



neuern und die Quetschhähne *b*, *c* und *h* nach gemachtem Gebrauche zu schliessen, so bleibt der Apparat sehr lange wirksam.

Das Ausglühen des Kupferoxyds geschieht in der Röhre selbst. Man versieht dieselbe am vorderen Ende mit einem ziemlich dichten Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt sie darauf bis zu zwei Drittel ihrer Länge mit Kupferoxyd, verbindet die hintere Mündung mit dem zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr eingeschalteten Reinigungsapparat und erhitzt das Rohr seiner ganzen Länge nach zum gelinden Glühen, während man einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft hindurchleitet. Nach vollständigem Ausglühen entfernt man das Feuer, verbindet das vorher offen gelassene vordere Ende mit einem ungewogenen Chlorcalciumrohr und lässt in langsamem Luftstrome erkalten. Man öffnet jetzt die kalte Röhre am hinteren Ende, bringt die Substanz mit Hilfe eines langen Röhrchens hinein (vergl. §. 175), mischt mittelst des in Fig. 112, S. 571 abgebildeten Drahtes rasch, füllt den hinteren Raum mit ausgeglühtem und in dem Rohre oder Kolben, Fig. 109, S. 570, erkalteten Kupferoxyd an (doch nur so, dass noch etwa 12 Cm. leer bleiben), klopft die Röhre etwas, damit sich ein Canal bildet, setzt alsdann das hintere Ende der Röhre mit *g* wieder in fest schliessende Verbindung, nimmt das während des Erkaltens angesetzte Chlorcalciumrohr weg, ersetzt es durch das gewogene *h**) und fügt auch die gewogenen Apparate *i* und *k* an.

*) Anstatt den das Chlorcalciumrohr *h* mit der Verbrennungsröhre verbindenden Kork zu trocknen, überziehen ihn Erdmann und Marchand mit Bleifolie auf folgende Weise: Die untere Fläche des durchbohrten Korkes wird mit einer runden Scheibe der Bleifolie von geeigneter Grösse bedeckt und die überstehenden Ränder

Man dreht nun den Hahn *e* (des Sauerstoffgasometers) ein wenig auf, so dass das Gas in ganz langsamem Strome durch den Apparat geht, schliesst dann plötzlich den Hahn und überzeugt sich vom vollkommenen Schliessen des Apparates, indem man beobachtet, ob der Stand der Flüssigkeiten in den Kugelapparaten sich längere Zeit gleich bleibt.

Ist dies geschehen, so erhitzt man zuerst den vorderen Theil der Röhre, soweit das reine Kupferoxyd liegt, zum Glühen, sodann auch das hintere, nur Kupferoxyd enthaltende Ende, während man sowohl den vorn als den hinten befindlichen Kork, wie auch den die Mischung enthaltenden Theil durch Schirme schützt. Das Sauerstoffgas leitet man dabei fortwährend, aber im langsamsten Strome, durch den Apparat.

Nunmehr fängt man an auch den Theil zu erhitzen, welcher die Mischung enthält, indem man von vorn nach hinten langsam fortschreitet. Man verstärkt allmählich den Sauerstoffstrom etwas, doch nie soweit, dass Sauerstoffgas durch den Kaliapparat *i* hindurchgeht. Wenn endlich die Röhre ihrer ganzen Länge nach glüht, und keine Gasentwicklung mehr stattfindet, öffnet man den Hahn etwas weiter, bis zuletzt (wenn alles reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt ist) das Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat zu gehen anfängt. Man schliesst jetzt den Sauerstoffhahn, öffnet dagegen den Hahn des Luftgasometers ein wenig, lässt die Röhre allmählich abkühlen (durch Wegnahme der Kohlen oder Absperren des Gases) und wägt, wenn das Ganze im langsamen Luftstrome erkaltet ist, das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat und das dazu gehörige Kaliröhr.

Ein ungemeiner Vortheil dieser Methode liegt darin, dass die Verbrennungsröhre nach Beendigung der ersten Analyse für die zweite vollkommen vorbereitet ist.

b. Bei der Verbrennung der meisten Substanzen ist es nicht nöthig, dieselben mit dem Kupferoxyd zu mischen, man kann sie vielmehr in einem

Fig. 115.



Schiffchen von Platin, Kupfer oder Porzellan abwägen und hat dabei den Vortheil, dass man zugleich etwa unverbrannt bleibende Theile (Asche) bestimmen kann, eine Sache, welche z. B.

bei der Analyse von Steinkohlen sehr angenehm ist. Das Abwägen der Substanz nimmt man in dem in eine kleine zu verstopfende Glasröhre eingeschobenen Schiffchen (Fig. 115) vor.

Um die Verbrennung auszuführen, bringt man vorn in die Röhre einen Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt dann die Röhre bis auf etwa

gegen die Seiten des Korkes fest angedrückt. Man durchbricht alsdann die Folie an der Stelle, wo sie die Durchbohrung des Korkes bedeckt, mit der engen Röhre des Chlorcalciumrohres, indem man diese vorsichtig eindreht, zieht sie dann wieder heraus und dreht sie nun von der entgegengesetzten Seite ein. Es gelingt alsdann meits, sie durchzuschieben, ohne dass die Bleifolie wieder losgestossen wird.

Preussens, quantitative Analyse.

20 Cm., welche frei bleiben, mit Kupferoxyd, und schiebt einen Asbestpfropfen nach, um das Oxyd am Zurückfallen zu verhindern. Man erhitzt jetzt die Röhre in dem Verbrennungsofen zum Glühen, leitet einen Luftstrom durch dieselbe, welcher alle Feuchtigkeit austreibt, lässt — nachdem man vorn ein ungewogenes Chlorcalciumrohr angesteckt hat — erkalten, schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis an den Asbestpfropfen und verbindet die Röhre hinten mit dem zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr eingeschalteten Reinigungsapparat, vorn mit dem gewogenen Chlorcalciumrohre, Kaliapparate und Kalirohre. Man erhitzt jetzt das Kupferoxyd zum Glühen. Sobald man sich der Stelle einigermaßen nähert, wo das Schiffchen sich befindet, öffnet man den Sauerstoffhahn ein wenig. Man schreitet mit dem Erhitzen nach dem Schiffchen hin fort, erhitzt endlich auch seinen Inhalt vorsichtig und gibt dabei Acht, dass man nicht zu wenig und nicht zu viel Sauerstoff zuleitet. Zuletzt verstärkt man den Strom desselben etwas und lässt endlich im langsamen Strome von atmosphärischer Luft erkalten.

Bei letzterer Methode wird der Vortheil, dass das eben gebrauchte Rohr unmittelbar wieder zu einer folgenden Verbrennung benutzt werden kann, in noch höherem Grade erreicht, als bei der vorhergehenden, indem man nur ein neues Schiffchen mit Substanz statt des herausgenommenen einzuschieben braucht.

Dieses Verfahren ist von Wöhler, Piria, Hoffmann, Strecker u. A. mit bestem Erfolge angewandt worden; auch in meinem Laboratorium ist es schon seit Jahren neben den übrigen in Gebrauch.

Piria*) empfiehlt folgende Modificationen. Die 80 bis 84 Cm. lange, 15 bis 16 Mm. weite Röhre wird mit Thon beschlagen und dann noch mit Messingblech umgeben. Sie hält alsdann mindestens 8 bis 12 Verbrennungen aus. Die vorderen $\frac{3}{4}$ sind mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, dann kommt eine Spirale von Kupferblech, um das Zurückfallen des Oxyds zu verhindern, nunmehr das Schiffchen, zuletzt zwei oberflächlich oxydirte Kupferblechspiralen. Bei der Verbrennung erhitzt man erst den vorderen Theil, dann den hinteren, endlich die (zuvor durch Schirme gegen frühere Erhitzung geschützte) Substanz. — Die gewogenen Absorptionsapparate werden unter Einschaltung eines schützenden Kalirohres mit einem Aspirator verbunden; derselbe hat die Bestimmung, den Druck der Gase im Inneren und somit die Möglichkeit des Entweichens von Kohlensäure durch den Korkverschluss zu verhindern.

Die Methode von Cloëz werde ich, um sie im Zusammenhange geben zu können, in einem besonderen Abschnitte §. 192 beschreiben.

*) Cimento V. 321; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1857. 573.

Feste Körper.

7. Flüchtige, oder solche, die bei 100°C. eine Veränderung erleiden, z. B. Wasser verlieren.

§. 179.

Würde man mit denselben so verfahren, wie §. 174 angegeben, so entweiche bei dem Mischen mit warmem Kupferoxyd und beim Auspumpen der mit heissem Sand umgebenen Röhre ein Theil der Substanz oder des Wassers, und die Resultate könnten somit unmöglich genau werden. Würde man hingegen auf dieselbe Art kalt mischen, so zöge die Mischung eine erhebliche Menge Wasser an.

Man verfäht daher entweder nach §. 175 oder nach §. 178. — Auch mit chromsaurem Bleioxyd lassen sich solche Substanzen recht gut verbrennen; doch hat man die Vorsicht zu gebrauchen, dasselbe in einem verschlossenen Rohre erkalten zu lassen.

In Betreff der Methode von Cloëz siehe §. 192.

b. Flüssige Körper.

- α. Flüchtige (z. B. ätherische Oele, Alkohol etc.).

§. 180.

1. Zur Analyse flüchtiger Körper bedarf man der sämtlichen in §. 174 angeführten Gegenstände mit Ausnahme der zum Abwägen, Mischen und Auspumpen dienenden. Das Verbrennungsrohr wähle man länger, es mag bei minder flüchtigen Substanzen 50, bei flüchtigeren 60 Centimeter lang sein. Weiter hat man erstens ein Rohr oder einen Kolben zur Aufnahme des Kupferoxyds nöthig, wie in §. 175, und ferner kleine Glaskugeln zur Aufnahme der zu verbrennenden Flüssigkeit. Diese Kugeln verfertigt man in folgender Art:

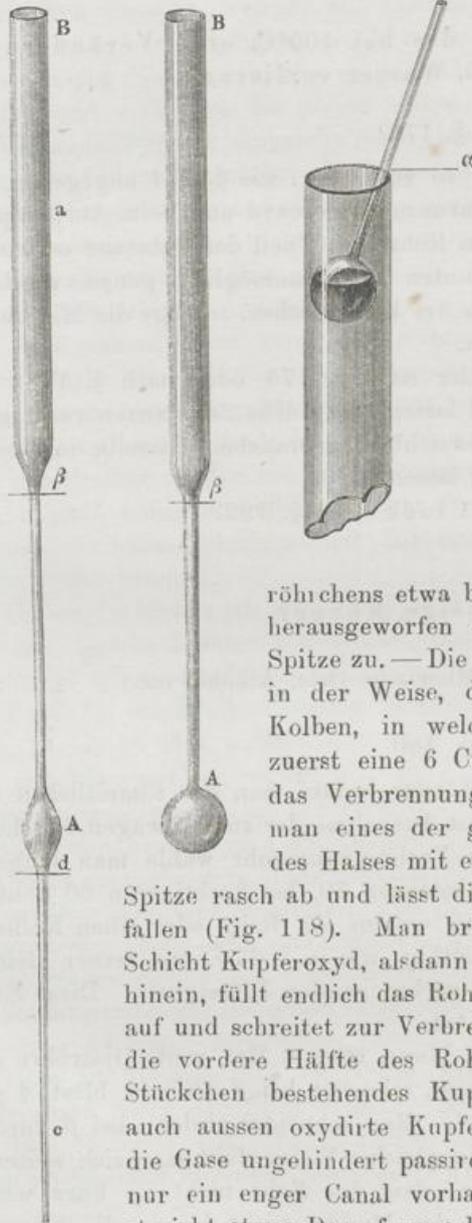
Man zieht eine etwa 30 Cm. lange, etwa 8 Mm. weite Glasröhre so aus, wie es Fig. 116 (a. f. S.) zeigt, schmelzt bei *d* ab und bläst *A* so auf, wie es Fig. 117 (a. f. S.) zeigt. Man schneidet alsdann bei *β* durch und hat jetzt eine Kugel fertig. In gleicher Weise stellt man sich weitere dar. Man hat dabei zu beachten, dass das Rohr nicht zu kurz werden darf, damit die Feuchtigkeit des Mundes nicht bis in die Kugeln gelangen kann. Man wägt von diesen Kugeln zwei zuerst leer, füllt sie alsdann mit Flüssigkeit, schmelzt sie zu und wägt wieder. Das Füllen vollbringt man, indem man das Kügelchen über der Lampe ein wenig erwärmt und alsdann seine Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit

taucht. Beim Erkalten tritt ein Theil derselben hinein. Ist nun die Flüssigkeit sehr flüchtiger Natur, so verwandelt sich die in das noch warme

Fig. 116.

Fig. 117.

Fig. 118.



Kügelchen dringende Portion in Dampf, welcher die Flüssigkeit wieder hinaustreibt; sobald sich aber der Dampf verdichtet, füllt sich die Kugel jetzt um so vollständiger an. — Ist die Flüssigkeit minder flüchtig, so dringt zuerst nur ein wenig ein. Man erhitzt die Kugel neuerdings, so dass der eingedrungene Tropfen in Dampf verwandelt wird, und steckt jetzt die Spitze wiederum in die Flüssigkeit. Bei dem Abkühlen füllt sich alsdann die Kugel völlig an. Man bewirkt jetzt durch eine schnellende Bewegung, dass die in dem Halse des Kugelhörnchens etwa befindliche Flüssigkeit vollständig herausgeworfen wird, und schmelzt alsdann die Spitze zu. — Die Beschickung der Röhre geschieht in der Weise, dass man aus dem Röhre oder Kolben, in welchem das Kupferoxyd erkaltete, zuerst eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd in das Verbrennungsröhr bringt. Alsdann versieht man eines der gefüllten Kügelchen in der Mitte des Halses mit einem feinen Feilstriche, bricht die Spitze rasch ab und lässt die Kugel und Spitze in die Röhre fallen (Fig. 118). Man bringt nun eine 6 bis 9 Cm. hohe Schicht Kupferoxyd, alsdann in gleicher Art die zweite Kugel hinein, füllt endlich das Rohr mit Kupferoxyd fast voll, klopft auf und schreitet zur Verbrennung. (Es ist zweckmässig, in die vordere Hälfte des Rohres etwas gröberes, aus kleinen Stückchen bestehendes Kupferoxyd [vergl. §. 66. 1.] oder auch aussen oxydirte Kupferdrehspäne zu bringen, so dass die Gase ungehindert passiren können, auch wenn kein oder nur ein enger Canal vorhanden; denn ist derselbe weit, so streicht etwas Dampf unverbrannt durch die Röhre.)

Die Ausführung der Verbrennung erfordert bei sehr flüchtigen Körpern viele Aufmerksamkeit und macht einige Modificationen nöthig. Zuerst erhitzt man die durch einen Schirm geschiedene vordere Hälfte der Röhre zum Glühen (bei sehr flüchtigen Substanzen bringt man statt eines

leert
binde
die I
in j
welch

Kupf
brenn
liegen
§. 17

(im S
feine
werde
ohne
hinter
das e
es du
des e
für g
jedoch
den s

verbr

Schirmes zwei an), legt dann eine glühende Kohle hinter die Röhre, damit der Schnabel heiss werde und sich kein Dampf darin verdichten kann, und nähert alsdann der ersten Kugel eine glühende Kohle. Man bewirkt dadurch ein Ausfliessen und Verdampfen des Inhalts. Der Dampf streicht über das Kupferoxyd, verbrennt, und somit beginnt die Gasentwicklung. Durch sehr allmähliches Erwärmen der ersteren, dann der zweiten Kugel erhält man sie im Gange und zwar zweckmässiger in etwas zu langsamem, als zu schnellem. — Erhitzt man nicht allmählich, sondern plötzlich, so wird die Kalilauge ohne Weiteres aus dem Apparate geschleudert. — Zuletzt umgibt man die ganze Röhre mit Kohlen und verfährt wie gewöhnlich. — Schmeckt die durchgesaugte Luft nach dem verbrannten Körper, so war die Verbrennung unvollständig.

2. Da sich bei Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte und grossem Kohlenstoffgehalt, z. B. bei ätherischen Oelen, auf das in der Umgebung derselben vollständig reducirte Kupfer leicht etwas Kohlenstoff absetzt, so vertheilt man die zur Analyse erforderliche Quantität, welche etwa 0,4 Grm. beträgt, besser in drei Kügelchen, die durch Kupferoxydschichten zu trennen sind.

3. Hat man mit weniger flüchtigen Flüssigkeiten zu thun, so entleert man die Kügelchen zweckmässig vor der Verbrennung. Man verbindet die gefüllte Röhre zu dem Ende mit der Luftpumpe und verdünnt die Luft im Rohre durch einen einfachen Zug. Hierdurch dehnt sich die in jedem Kügelchen enthaltene Luftblase aus und treibt das Oel heraus, welches von dem Kupferoxyde eingesaugt wird.

4. Fürchtet man, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs durch das Kupferoxyd nicht vollständig geschehen möchte, so beendet man das Verbrennen im Sauerstoffstrome, den man aus im hinteren Theile der Röhre liegenden chlorsauren oder überchlorsauren Kali entwickelt (vergl. §. 177).

5. Soll die Verbrennung in dem in §. 178 beschriebenen Apparate (im Sauerstoffstrome) ausgeführt werden, so müssen die Kügelchen in eine feine lange Spitze ausgezogen und fast ganz mit der Flüssigkeit angefüllt werden. Man schmelzt alsdann die Spitze zu und bringt die Kügelchen, ohne sie zu öffnen, in das Verbrennungsrohr. Sobald der vordere und hinterste Theil des Rohres im Glühen ist, nähert man der Stelle, an welcher das erste Kügelchen liegt, eine glühende Kohle, und bewirkt so, dass es durch die Ausdehnung der Flüssigkeit platzt. Nachdem der Inhalt des ersten verbrannt ist, erhitzt man das zweite etc. — Diese Methode für ganz flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Aether, anzuwenden, ist jedoch nicht wohl möglich, da bei solchen Explosionen nicht zu vermeiden sind.

6. Die Art, wie flüchtige Flüssigkeiten nach der Methode von Cloëz verbrannt werden, ist im §. 192 beschrieben.

Flüssige Körper.

β. Nichtflüchtige (z. B. fette Oele).

§. 181.

Zu ihrer Verbrennung wendet man stets entweder 1. chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd mit chlorsaurem, beziehungsweise überchlorsaurem Kali an, oder man vollführt sie 2. in dem in §. 178 beschriebenen Apparate.

1. Im Falle 1. verfährt man im Allgemeinen nach §. 176 oder 177. Die Substanzen wägt man in einem kleinen, beim Wägen in einen Blechfuss (Fig. 119) zu stellenden Röhrchen ab und verfährt beim Mischen also: Zuerst bringt man in die Röhre eine 6 Cm. lange Lage Kupferoxyd

Fig. 119.



mit chlorsaurem Kali, oder aber chromsaures Bleioxyd, alsdann wirft man das Röhrchen mit der Substanz hinein und lässt das Oel in die Röhre vollständig ausfließen. Durch geeignetes Neigen bewirkt man, dass es in der Röhre herumfließt, und zwar in der Art, dass das erste $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Röhre rein bleibt und ebenso die obere für den Canal bestimmte Seite derselben. Man füllt sie alsdann mit — in einer Röhre oder einem Kolben erkaltetem — Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd fast voll, trägt Sorge, dass das Röhrchen mit diesen Verbrennungsmitteln völlig angefüllt wird, legt zwischen heissen Sand, damit das hierdurch dünnflüssig werdende Oel vollständig von dem Verbrennungsmittel aufgesaugt werde, pumpt, wenn nöthig, aus und schreitet zur Verbrennung. Es ist zweckmässig, eine ziemlich lange Röhre zu nehmen. Chromsaures Bleioxyd ist in der Regel vorzuziehen. Bei seiner Anwendung gibt man zuletzt vorsichtig ganz starke Hitze, so dass der Inhalt der Röhre schmilzt. Hat man feste Fette, oder wachsartige Körper, die sich nicht pulvern und demzufolge nicht auf die gewöhnliche Art mischen lassen, so verfährt man in ähnlicher Weise, wie bei fetten Oelen. Zum Abwägen bringt man dieselben in einen kleinen

Fig. 120.



gewogenen Glasnachen, welchen man aus einer der Länge nach gespaltenen Röhre darstellt, Fig. 120, schmelzt sie darin, wägt wieder und lässt diesen dann in die 6 Cm. weit mit chromsaurem Bleioxyd oder (mit chlorsaurem Kali gemischtem) Kupferoxyd gefüllte Röhre gleiten. Man bringt alsdann die Substanz zum Schmelzen, verbreitet sie ebenso wie die Oele in der Röhre und verfährt im Uebrigen überhaupt, wie bei diesen angegeben. — Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd ist Zusatz von saurem chromsaurem Kali zu empfehlen (§. 176).

2. Sollen Fette oder ähnliche Körper im Sauerstoffstrom in dem in §. 178 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so wägt man sie in einem Porzellan-, Kupfer- oder Platinschiffchen, schiebt sie darin in die Röhre ein und füllt den hinteren Theil der Röhre, wie oben angegeben, mit Kupferoxyd. Die Verbrennung muss sehr sorgfältig geleitet werden. Sobald das im vorderen und hinteren Theile der Röhre befindliche Kupferoxyd glüht, nähert man der Substanz eine Kohle. Die bei der trockenen Destillation entstehenden flüchtigen Producte verbrennen auf Kosten des Kupferoxyd. Wenn man merkt, dass dieses an der Oberfläche reducirt ist, lässt man mit dem Erhitzen der Substanz nach und fährt erst dann wieder fort, wenn sich das Kupfer im Sauerstoffstrome wieder oxydirt hat. Zuletzt sorgt man, dass alle im Schiffchen gebliebene Kohle im Sauerstoffgase verbrenne.

3. In Betreff der Methode von Cloëz siehe §. 192.

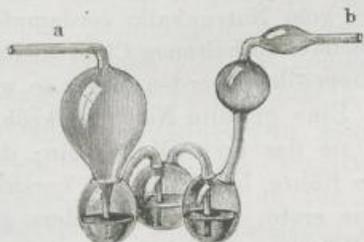
Anhang zu A zu §. 174 bis §. 182.

§. 182.

1. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure.

a. Der v. Liebig'sche Kaliapparat ist mannigfach modificirt worden. Ich sehe von den Umgestaltungen ab, welche weniger in Aufnahme gekommen sind, und mache hier nur auf den Geissler'schen Kaliapparat aufmerksam (Fig. 121). Derselbe steht ohne Unterstützung, bietet

Fig. 121.



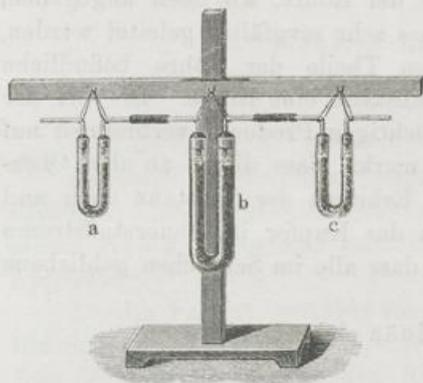
Sicherheit, dass das Gas die Kalilauge dreimal durchdringt, und macht ein Herausschleudern der Kalilauge fast unmöglich. Er wird daher von manchen Chemikern dem oben angegebenen vorgezogen. Das Füllen und Entleeren des Apparates ist sehr einfach. Zu ersterem Behufe taucht man *a* in die Kalilauge und saugt an *b*, zu letzterem kehrt man den Apparat um und bläst nöthigenfalls in *a*.

b. G. J. Mulder*) hat den Kalilauge enthaltenden Kugelapparat durch einen ganz anderen Absorptionsapparat ersetzt und zwar durch denselben, welcher bereits Seite 368 Erwähnung gefunden hat. Mit dem Chlorcalciumrohre wird zunächst das U-förmige Röhrenchen *a* (Fig. 122 a. f. S.) verbunden. Es enthält kleine Stückchen Glas, 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und oben in den Schenkeln Asbestpfropfen. An dieses schliesst sich das zu $\frac{7}{8}$ mit körnigem Natronkalk (etwa 20 Grm.),

*) Zeitschrift f. analyt. Chemie. I. 2.

zu $\frac{1}{8}$ (oben im zweiten Schenkel) mit Chlorcalcium (etwa 3 Grm.) gefüllte U Rohr *b* und an letzteres das mit Kalihydratstückchen gefüllte Röhren *c*. *a* und *b* sind zusammen gewogen, *c* dient nur zum Schutz von *b* und ist nicht gewogen. — Das Schwefelsäureröhrchen dient dazu,

Fig. 122.



den Gang der Gasentwicklung zu beobachten; es ist hinreichend Schwefelsäure darin, wenn der untere Theil durch dieselbe eben gesperrt ist. Bei gutem Verfahren nimmt das Gewicht des Röhrens nicht mehr als 1 Milligramm zu, meistens ist die Zunahme unwägbar. Verschliesst man das Röhren nach gemachtem Gebrauche mit Kautschuk-käppchen, so kann man es sehr oft

gebrauchen. — Die Schwefelsäure hat anderen Flüssigkeiten gegenüber den Vortheil, dass sie anzeigt, ob die Verbrennung eine vollständige war, oder nicht; denn im ersten Falle bleibt sie farblos, im zweiten aber färbt sie sich durch die entweichenden Kohlenwasserstoffe braun, und dann können vollkommen genaue Resultate nicht erwartet werden. — Die Absorption der Kohlensäure durch das Natronkalkrohr erfolgt eben so rasch als vollständig; selbst wenn man einen Strom von Kohlensäure hindurchleitet, zehnmal schneller als es je bei einer Elementaranalyse geschieht, wird keine Spur Kohlensäure aus der Röhre entweichen. Die fortschreitende Absorption der Kohlensäure gibt sich durch die Erwärmung des Natronkalkes zu erkennen; das Wasser, welches vom Natronkalk verdampfen könnte, wird von dem oben im zweiten Schenkel enthaltenen Chlorcalcium zurückgehalten. Die Korke der Absorptionsröhre werden, eben so wie die der anderen, mit Lack überzogen. — Eine gefüllte Natronkalkröhre wiegt etwa 40 Grm. — Man gebraucht sie das erste Mal allein; das zweite Mal gebraucht man wieder dieselbe Röhre, legt aber aus Vorsicht eine zweite Röhre an, eingerichtet wie die erste, welche besonders gewogen wird. Selten hat dann die zweite Röhre an Gewicht zugenommen und man kann in dem Fall die erste Röhre (in Verbindung mit der zweiten) ein drittes Mal gebrauchen. Hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite und gebraucht die zweite nun allein etc. — Wenn man nach der Verbrennung einen Strom Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr gehen lässt, sind zuletzt die Röhren mit Sauerstoff gefüllt. Trägt man nun Sorge, dass die zu wägenden vor dem Versuche mit Sauerstoff gefüllt werden, so kann man zuletzt das Durchleiten von Luft ersparen. — Beim Wägen verschliesst Mulder die Enden der Glasröhren mit aus Kautschukschlauch dargestellten Käppchen.

wenn
vollst
plötz

Elem
Früh
man
dung
Resu
die e
sodar
Verfa

Subst
Ende
wie i
gethe
der
Verb
das
der A
Anal
und
besti
Ther
brenn
brenn
Sauer
Zieht
Kohle
Rest
gehal
Resul
fang
Volur
haue
sind

Das

*)

Der Mulder'sche Absorptionsapparat ist ganz besonders geeignet, wenn die Kohlensäure mit einem anderen Gase gemengt ist. Er sichert vollständige Absorption, lässt kein Wasser abdunsten und bietet auch bei plötzlich eintretender zu rascher Gasentwicklung volle Sicherheit.

2. Directe Bestimmung des Sauerstoffs.

Wie oben erwähnt, bestimmt man bei der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse organischer Körper den Sauerstoff aus dem Verluste. Früher kannte man keine Methoden zur directen Bestimmung, jetzt kennt man solche zwar, sie kommen aber nur ganz ausnahmsweise zur Anwendung, weil sie umständlich sind und nur bei grosser Vorsicht genaue Resultate liefern. Ich führe zuerst die v. Baumhauer'sche Methode an, die erste, welche zum genannten Zwecke in Vorschlag gekommen ist, sodann die kürzlich von Stromeyer und von Maumené veröffentlichten Verfahrungsweisen.

a. Nach v. Baumhauer*) wird die zu untersuchende organische Substanz wie gewöhnlich mit Kupferoxyd gemengt in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt. Die Kohlensäure und das Wasser werden wie üblich aufgefangen. Die zwei Enden des Apparates stehen mit genau getheilten Glasröhren in Verbindung, deren eine (und zwar die hinter der Röhre befindliche) mit Sauerstoffgas gefüllt ist. Nach geschehener Verbrennung wird dieser Sauerstoff über das glühende Kupferoxyd und das reducirte Kupfer geleitet und hierdurch letzteres wieder oxydirt. Ist der Apparat abgekühlt, so wird, wie dies auch vor der Anstellung der Analyse geschah, der Gasgehalt in den zwei getheilten Röhren abgelesen und dann erst das Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers bestimmt. Nach Anbringung der Correctionen für den Barometer- und Thermometerstand wird das Volumen des Gases, welches nach der Verbrennung in den beiden Röhren enthalten ist, von dem vor der Verbrennung darin enthaltenen abgezogen; die Differenz ist die Menge Sauerstoff, die durch das reducirte Kupfer wieder aufgenommen wurde. Zieht man diese Menge ab von derjenigen, welche in der gewogenen Kohlensäure und dem gewogenen Wasser enthalten ist, so erhält man als Rest den Sauerstoffgehalt der verbrannten Substanz. Da der ganze Gasgehalt des Apparates nicht genau bekannt sein kann, so können auch die Resultate nur dann genau ausfallen, wenn Druck und Temperatur zu Anfang und zu Ende des Versuches nahezu gleich sind; auch darf sich das Volumen der Röhre nicht verändert haben. Die Resultate, welche Baumhauer bei Analysen von Oxalsäure und von oxalsaurem Bleioxyd erhielt, sind sehr befriedigend, wie folgende Belege darthun:

0,9895 Grm. Oxalsäure gaben 0,969 Kohlensäure und 0,203 Wasser.
Das corrigirte Gasvolumen des gesammten Apparates war vor der Ver-

*) Annal. der Chem. und Pharm. 90. 228.

brennung 485,90 Cubikcentimeter, und nach der Verbrennung 360,33 CC. Berechnet man hieraus die procentische Zusammensetzung der Oxalsäure, so ergibt sich:

	berechnet:		gefunden:
Kohlenstoff . . .	12 . . .	26,66 . . .	26,71
Wasserstoff . . .	1 . . .	2,23 . . .	2,28
Sauerstoff . . .	32 . . .	71,11 . . .	71,32
	45	100,00	100,31

Bei der Analyse des oxalsauren Bleioxyds wurde 16,30 Proc. Sauerstoff gefunden, während die Berechnung 16,26 verlangt.

b. Maumené*) verbrennt die organische Substanz anstatt mit Kupferoxyd mit Bleiglätte, der, um das Schmelzen zu verhindern, $\frac{1}{4}$ phosphorsaurer Kalk beigemischt ist. Man erhält so Kohlensäure und Wasser wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, aber zugleich metallisches Blei. Um dies als Regulus zu erhalten, mischt man nach der Verbrennung den Inhalt des Rohres mit etwa der doppelten Menge reiner Glätte, bringt die Masse in einen Tiegel, bedeckt mit einer Lage reiner Glätte und erhitzt zum Schmelzen. Der erhaltene Regulus wird schliesslich gereinigt und gewogen. Man erhält den Sauerstoff der Substanz, wenn man den in der Kohlensäure und den im Wasser enthaltenen addirt und davon den abzieht, welcher dem erhaltenen Blei entspricht.

c. Stromeyer's Verfahren**) beruht auf der Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten metallischen Kupfers, beziehungsweise Kupferoxyduls. Er nimmt den Rückstand mit einer Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure, besser von schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure auf und titrirt das entstandene Eisenoxydul mit Chamäleon. $\text{Cu} + \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 = \text{Cu Cl} + 2 \text{Fe Cl}$ oder $\text{Cu}_2 \text{O} + \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 + \text{HCl} = 2 \text{Cu Cl} + \text{HO} + 2 \text{Fe Cl}$. Man ersieht, es mag aus Kupferoxyd Kupfer oder Kupferoxydul entstehen, für 1 Aeq. Sauerstoff, welches abgegeben ist, erhält man 2 Fe Cl oder 2 Fe O. — Addirt man schliesslich den in Kohlensäure und Wasser enthaltenen Sauerstoff und zieht für je 2 Aeq. gefundenen Eisenoxyduls 1 Aeq. Sauerstoff ab, so erhält man den in der Substanz enthaltenen Sauerstoff. — Da das anzuwendende Kupferoxyd frei sein muss von Kupferoxydul, so stellt man es aus basisch kohlsaurem Kupferoxyd durch Erhitzen in einem Glaskolben (nicht in einem Tiegel) dar. So bereitetes Oxyd eignet sich zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung weniger gut, weil sich die Kohlensäure und der Wasserdampf sehr rasch entwickeln. Stromeyer rath daher, die Bestimmung des Sauerstoffs nicht mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu verbinden, sondern mit einer besonderen Portion der Substanz vorzunehmen. Da das erwähnte Kupferoxyd sehr reducibel ist, so gebraucht man viel weniger davon, als von dem groben Oxyd. Organische Stoffe, welche so viel Sauerstoff ent-

*) Compt. rend. 55. 432; Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 487.

**) Annal. d. Chem. und Pharm. 117 247.

halten, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, erfordern etwa dreimal so viel desselben, als nach der Berechnung nothwendig ist, und die, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, viermal so viel. Der Sicherheit wegen nimmt man aber noch etwas mehr als diese Menge. — Dem Kupferoxyd mengt man die Hälfte seines Gewichtes von trockenem kohlensauren Natron zu. Dieses Gemenge sintert beim Glühen und verbrennt dadurch die letzten Antheile der Kohle. Der Schwefel in organischen Substanzen verbrennt mit dem Gemenge zu schwefelsaurem Natron. — Chlor liefert Chlornatrium, wobei nicht zu vergessen, dass dadurch der Sauerstoff des Natrons ausgetrieben und zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwendet wird. Bei stickstoffhaltigen Körpern ist die Methode bedenklicher, Nitroverbindungen lieferten zu viel reducirtes Kupfer, weil Oxydationsstufen des Stickstoffs entwichen, bei anderen Stickstoffverbindungen aber war das Resultat ein nahezu richtiges.

Man mischt die Substanz mit dem Gemenge von Oxyd und kohlensaurem Natron in einem glatten Schälchen mittelst eines kleinen Löffels, füllt das Gemenge mit Hilfe eines Trichterchens in die Glasröhre und gibt noch eben so viel Kupferoxyd davor. Das letztere körnt man wie Schiesspulver, indem man es mit $\frac{1}{10}$ kohlensaurem Natron und Wasser zu einer passenden Consistenz anmacht, durch ein Blechsieb mit Löchern von einer Linie Durchmesser treibt, dann trocknet und vom Staube durch Absieben befreit. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes oder Kautschukschlauches mit einer fein ausgezogenen vorn offenen Glasröhre. Nach dem Aufklopfen der Röhre erhitzt man wie gewöhnlich langsam fortschreitend von vorn nach hinten. Nachdem die ganze Röhre glüht, schmelzt man die Oeffnung des Glasröhrchens zu und lässt erkalten. Man bringt den Inhalt der Röhre mit den Stücken der Glasröhre, wenn es nicht anders geht, in eine Digerirflasche; zum Auflösen dient eine von Eisenoxydul und Salpetersäure freie, 8 Proc. Eisenoxyd enthaltende Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Man nimmt die doppelte Menge, welche der Berechnung nach genommen werden müsste und die man aus der gewöhnlichen Bestimmung des Sauerstoffs aus dem Verlust (die hier controlirt werden soll) kennt, und setzt etwas mehr aus destillirter Säure bereitete verdünnte Schwefelsäure zu, als zur Sättigung des kohlensauren Natrons und zur Auflösung des Kupferoxyds erforderlich. Die Digerirflasche versieht man mit Mohr's Kautschukventil (wenn man nicht vorzieht, einen Kohlensäurestrom durchzuleiten) und erhitzt vorsichtig, bis alles Kupfer gelöst ist. Bleiben in Folge zu starker Erhitzung rothe Flecken am Glase, so giesst man nach dem Erkalten die schwefelsaure Lösung in einen Literkolben ab, erhitzt die Röhrenstücke mit einer geringen Menge Eisenchlorid und Salzsäure und bringt diese Lösung zur anderen. Man verdünnt mit Wasser. Ist die Lösung nicht von der Farbe des Kupfervitriols, sondern gelbgrün, so fehlt es an Schwefelsäure, wovon somit noch zuzusetzen ist. Man füllt schliesslich mit Wasser bis zur Marke, mischt und verwendet zur Titrirung $\frac{1}{4}$ Liter, welches noch mit etwa $\frac{1}{4}$ Liter Wasser verdünnt

wird. Um den Fehler zu corrigiren, welcher daraus entsteht, dass eine schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd enthaltende Flüssigkeit mehr Chamäleonlösung zur Färbung gebraucht, als Wasser, löst man $\frac{1}{4}$ des verwendeten Kupferoxyds (des feinen und des gekörnten) in verdünnter Schwefelsäure, fügt $\frac{1}{4}$ der oben genannten Eisenoxydsulfatlösung zu, bringt auf $\frac{1}{2}$ Liter und setzt nun von derselben, aber zu diesem Zweck zehnfach verdünnten, Chamäleonlösung zu, bis zur Entfärbung und Röthung. Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen gaben sehr befriedigende Resultate*).

B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

Das Princip des bei solchen Verbindungen einzuschlagenden Verfahrens ist im Allgemeinen folgendes: Man bestimmt in einer Portion der Substanz den Kohlenstoff als Kohlensäure, den Wasserstoff als Wasser, — in einer zweiten den Stickstoff im gasförmigen Zustande, als Platinsalmiak, oder durch Neutralisation des aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniaks, und findet den Sauerstoff aus dem Verlust.

Da die Gegenwart des Stickstoffs auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einen Einfluss ausübt, so haben wir in diesem Abschnitte nicht allein die Methode der Stickstoffbestimmung, sondern auch die Abänderungen zu betrachten, welche durch die Gegenwart des Stickstoffs bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig werden.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern.

§. 183.

1. Glüht man stickstoffhaltige Substanzen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, so entweicht mit der Kohlensäure und dem Was-

*) Zur Verdeutlichung führe ich eine Analyse mit den Details nachstehend an: 0,202 Grm. Rohrzucker mit 3 Grm. CuO und 1,5 NaO, CO₂ gemengt und noch 3,0 Grm. gekörntes Kupferoxyd vorgelegt. In 50 CC. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd à 8 Proc. Fe₂O₃ und 8 CC. destillirtem Schwefelsäure-Hydrat gelöst und zu 1 Liter verdünnt. 250 CC. davon zu 500 verdünnt, erforderten in zwei Versuchen 48,6 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 17,3 CC. = 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder 0,020408 Sauerstoff waren. Zu einer Auflösung von 0,75 feinem und 0,75 Grm. gekörntem CuO in verdünnter Schwefelsäure, vermischt mit 12,5 CC. Eisenoxydlösung und Wasser bis zu $\frac{1}{2}$ Liter, wurden bis zur Röthung verbraucht 0,9 CC. Diese von 48,6 abgezogen, bleiben 47,7, welche, multiplicirt mit 4, liefern 190,8 = 0,225071 O. Das macht für 1 At. Rohrzucker (C₁₂ H₁₁ O₁₁) 190,5 O statt 192 (24 At.), welche wirklich erforderlich sind.

serdampf ein Theil des Stickstoffs als Gas, ein anderer, sehr geringer, bei sehr sauerstoffreichen Körpern aber doch nicht unbedeutender Theil verwandelt sich in Stickoxydgas, welches von der im Apparate befindlichen Luft ganz oder theilweise in salpetrige Säure übergeführt wird. Würde man demnach bei stickstoffhaltigen Substanzen die oben (§. 174 etc.) beschriebenen Verfahrungsweisen ohne Weiteres beibehalten, so bekäme man einen zu hohen Gehalt an Kohlenstoff, indem im Kaliapparate nicht allein die Kohlensäure, sondern auch die gebildete salpetrige Säure und ein Theil des Stickoxyds (welches sich mit Kali langsam in salpetrige Säure und Stickoxydul umsetzt) zurückgehalten würde. Man beseitigt diesen Uebelstand einerseits, indem man recht innig mischt, langsam verbrennt und — wenn möglich — chromsaures Bleioxyd, sowie die Mitankwendung chromsauren oder chlorsauren Kalis vermeidet (denn bei ihrem Gebrauche und raschem Verbrennen ist die Stickoxydentwicklung bedeutender als bei der Anwendung reinen Kupferoxyds und bei langsamem Erhitzen des innigen Gemenges), andererseits, indem man eine um 12 bis 15 Cm. längere Verbrennungsröhre anwendet, dieselbe wie gewöhnlich füllt und alsdann eine 9 bis 12 Cm. lange, lockere Schicht blanker und feiner Kupferdrehspäne (§. 66. 5.) hineinbringt. (Die Kupferdrehspäne können nicht durch aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoffs reducirtes Kupferpulver ersetzt werden, da dieses Wasserstoff hartnäckig zurückhält und in Folge dessen merkliche Mengen von Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt, Schrötter, Lautemann, Journ. f. prakt. Chem. 77. 316.) Bei der Verbrennung erhitzt man dieselben zuerst zum Glühen und erhält sie darin während der ganzen Operation. In allen übrigen Stücken bleiben sich die oben beschriebenen Methoden gleich. — Die Wirkung des Kupfers beruht darauf, dass es im glühenden Zustande alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zerlegt in Sauerstoff, mit dem es sich verbindet, und in reines Stickgas. — Weil diese Wirkung nur von ganz glühendem Kupfer ausgeübt wird, so hat man Sorge zu tragen, dass der vordere Theil der Röhre immer gehörig im Glühen bleibe. — Da das metallische Kupfer, frisch reducirt, Wasserstoffgas, nach längerem Aufbewahren Wasserdampf an seiner Oberfläche verdichtet zurückhält, so muss dasselbe heiss — wie es aus dem auf 100°C. erhitzten Trockenschranke kommt — in die Röhre gebracht werden. v. Liebig empfiehlt, den Kupferdrehspänen durch Einpressen in eine Röhre cylindrische Form zu geben. Sie können so leicht und rasch in die Verbrennungsröhre gebracht werden.

2. Sollen stickstoffhaltige Körper in dem in §. 178 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so müssen Röhren von etwa 80 Cm. Länge angewendet werden. Der vordere Theil derselben wird alsdann ebenfalls mit einer 15 bis 18 Cm. langen Schicht blanker Kupferdrehspäne gefüllt. Man hat Sorge zu tragen, dass wenigstens die vordere Hälfte derselben sowohl während des Ausglühens im Luftstrom, als auch bei der Verbrennung unoxydirt bleibt. — Ist die Operation beendigt, so schliesst man den Sauerstoffhahn, sobald eine sichtbar fortschreitende Oxydation des

metallischen Kupfers eintritt, und öffnet statt dessen den des Luftgasometers ein wenig, so dass die Röhre im langsamen Luftstrome erkaltet.

3. Die Art wie Cloëz den Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Körpern verbrennt, ist im §. 192 beschrieben.

b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs sind, wie oben bereits angedeutet, zwei wesentlich verschiedene Methoden im Gebrauche. Nach der einen wird der Stickstoff im reinen Zustande abgeschieden, und sein Volum gemessen, — nach der anderen wird er in Ammoniak verwandelt, und dieses als Platinsalmiak oder durch Neutralisation bestimmt.

α. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum.

Die vielen Methoden, welche zur Erreichung des in Rede stehenden Zweckes in Vorschlag gekommen sind, lassen sich alle unter zwei Rubriken zusammenfassen. Die einen bezwecken das Auffangen der ganzen in einer gewogenen Portion der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge, — die anderen bestimmen bloss das relative Verhältniss zwischen dem entwickelten Kohlensäure- und Stickgas und lassen aus diesem die Menge des Stickstoffs berechnen, wozu also unter allen Umständen erfordert wird, dass man zuvor die Menge des Kohlenstoffs in der Substanz kenne. — Die auf das erstere Princip gegründeten Methoden nennt man *absolute* oder *quantitative*, die anderen *relative* oder *qualitative*. Ich hebe von beiden Arten diejenigen heraus, welche sich am leichtesten ausführen lassen und die genauesten Resultate liefern.

1. Relative Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 184.

aa. Nach v. Liebig*).

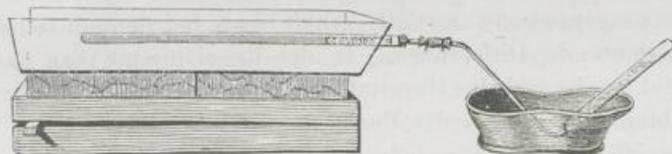
Dieselbe ist nur bei Substanzen anwendbar, die keine zu geringe Menge Stickstoff im Verhältnisse zu ihrem Gehalte an Kohlenstoff enthalten. Das Nähere siehe am Ende dieses Paragraphen. Zu ihrer Ausführung sind 6 bis 8 etwa 30 Centimeter lange, 15 Millimeter im Durchmesser haltende, genau graduirte Röhren von starkem Glase erforderlich, ferner ein hoher, oben erweiterter Cylinder von starkem Glase, siehe Fig. 124 (a. S. 592).

Man bringt in den hinteren Theil des 60 Cm. langen, hinten zugeschmolzenen Verbrennungsrohres eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd,

*) Anleitung zur Analyse organischer Körper. Zweite Auflage S. 66.

mischt alsdann etwa 0,500 Grm. der höchst fein gepulverten Substanz, deren Gewicht man nicht genauer zu kennen braucht, aufs Innigste mit einer die Röhre etwa zur Hälfte anfüllenden Menge Kupferoxyd, gibt die Mischung in die Röhre, bringt eine Schicht reines Oxyd darüber und füllt endlich den noch leeren Theil derselben mit Kupferdrehspänen an, so dass wenigstens ein 12 Cm. langes Stück mit solchen erfüllt ist. — Man verbindet die beschickte Röhre mit dem Gasleitungsrohre, legt sie in den Verbrennungssofen und umgiebt zuerst den vorderen Theil mit glühenden Kohlen, während man den, an welchem die Mischung liegt, durch einen Schirm schützt, dann schreitet man mit dem Erhitzen zur Mischung vor, indem man den Schirm je um 3 Cm. zurücksetzt. Wenn etwa $\frac{1}{4}$ derselben zerlegt, und somit durch die entstandenen Verbrennungsproducte die atmosphärische Luft fast vollständig aus der Röhre getrieben ist, stürzt man über den Ausgang des unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohres eine von den mit Quecksilber ganz*) gefüllten graduirten Röhren, lässt dieselbe sich zu $\frac{3}{4}$ mit Gas füllen, hebt sie dann heraus, so dass der Rest des Quecksilbers ausfließt, und schaut der Länge nach durch dieselbe. Ist nicht die geringste rothe Färbung des Gasinhaltes zu bemerken, so kann man sicher sein, dass den Gasen kein Stickoxydgas beigemischt war. (Diese Probe muss in der Mitte und gegen Ende der Operation wiederholt werden, wenn man volle Sicherheit über die Abwesenheit des Stickoxyds in allen Röhren haben will.) Nach diesem vorläufigen Versuche füllt man nun eine von den graduirten Röhren nach der anderen (Fig. 123), indem man die Erhitzung langsam und gleichmässig fortführt. Man muss zu dieser Arbeit entweder einen Apparat haben, der das gleichzeitige Aufstellen von 6 bis 8 Röhren gestattet**),

Fig. 123.



oder man muss sich von einem Gehülfen die gefüllten Röhren einstweilen halten lassen. Man merke sich, welche Röhre die erste, zweite, dritte u. s. w. bei der Füllung war. — Der vordere Theil des Verbrennungsrohres ist während der ganzen Operation in starkem Glühen zu erhalten.

*) Um eine Röhre mit Quecksilber so zu füllen, dass keine Luftblase darin bleibt, giesst man dasselbe durch eine Trichterröhre ein, welche bis auf den Boden des zu füllenden Rohres reicht, kehrt die mit dem Finger verschlossene Röhre einmal um, so dass sich die grosse Luftblase mit etwaigen kleinen vereinigt, und füllt zuletzt auch den noch leeren Theil an.

**) Ein solcher ist beschrieben und abgebildet in „Das chem. Laboratorium zu Giessen“ von J. P. Hofmann. Heidelberg 1842.

Wenn sämtliche Röhren gefüllt sind, bestimmt man das darin enthaltene Gasgemenge in einer nach der anderen auf folgende Art. Man

Fig. 124.



taucht zuerst die Röhre einige Zeit in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder (Fig. 124) ganz ein, damit ihre Temperatur gleichförmig und mit der des Quecksilbers übereinstimmend werde, hebt sie alsdann so weit heraus, dass das Quecksilber innen und aussen in gleichem Niveau steht, liest ab (§. 13) und bemerkt das Volum. Man lässt alsdann eine kleine Quantität Kalilauge aus der damit fast ganz angefüllten Pipette β in die Röhre treten, indem man vorsichtig in jene bläst, befördert die Absorption der Kohlensäure, indem man, nach Entfernung der Pipette, die festgefasste Röhre in der Weise im Quecksilber auf- und abbewegt, dass man ihre Mündung an eine Seite des Cylinders fest anlegt, taucht zuletzt die Röhre wieder ganz unter, bringt wie oben das Quecksilber innen und aussen ins Niveau und liest ab. — (Den Druck, welchen die kleine Flüssigkeitssäule der

Kalilauge ausübt, kann man ohne Weiteres vernachlässigen.) Wenn man die bei der zweiten Messung gefundene Zahl (das Stickgas) von der bei der ersten notirten (dem Stickgas + dem Kohlenräuregas) abzieht, so bekommt man das Volum der Kohlensäure. — Wenn man auf diese Art den Inhalt der einen Röhre bestimmt hat, reinigt man das Quecksilber durch Waschen mit ein wenig salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und Fliesspapier und geht zur zweiten Röhre über. — Man findet in der Regel, dass die Resultate der einzelnen Röhren ziemlich nahe übereinstimmen; in manchen Fällen jedoch, wenn nämlich die stickstoffhaltige Substanz vor der völligen Verbrennung in verschieden flüchtige Zersetzungsproducte zerfällt, erhält man bei den einzelnen Röhren nicht unbedeutende Differenzen. In der Regel nimmt man das arithmetische Mittel als das richtige Resultat an, und es ist als um so zuverlässiger zu betrachten, je weniger die Resultate der einzelnen Röhren von demselben abweichen. — Zeigen jedoch die ersteren Röhren einen auffallend grösseren Stickstoffgehalt als die späteren, so ist anzunehmen, dass die Luft noch nicht vollständig ausgetrieben war, und man nimmt in dem Falle dieselben nicht mit in Rechnung.

Das relative Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas drückt unmittelbar und ohne weitere Rechnung das Verhältniss der Aequivalente des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs aus, denn 1 Aeq. Kohlenstoff verbrennt ja in 2 Aeq. Sauerstoff, ohne dessen Volum zu verändern, und liefert demnach 2 Volumina Kohlensäure, — 1 Aeq. Stickstoff liefert aber ebenfalls 2 Volumina (also die gleiche Anzahl) Stickgas.

Gesetzt, wir hätten das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas gefunden, wie 4 : 1, so enthält die Verbindung auf 4 Aeq. Kohlenstoff = $4 + 6 = 24$, 1 Aeq. Stickstoff = 14. Hätten wir demnach in 100

Thln. 26 Thle. Kohlenstoff gefunden, so enthielte die Verbindung 15,17 Thle. Stickstoff, denn $24 : 14 = 26 : x$; $x = 15,17$.

Die eben besprochene Stickstoffbestimmung hat, weil die Luft nicht vollständig aus der Röhre entfernt wird, eine unvermeidliche Fehlerquelle, welche veranlasst, dass der Stickstoffgehalt immer ein wenig zu hoch ausfällt. Dieser Fehler lässt jedoch über das richtige Verhältniss nicht in Zweifel, wenn die Stickstoffmenge bedeutend ist; so sieht man auf der Stelle, wenn man gefunden hat 1 : 4,1, dass das wahre Verhältniss 1 : 4 ist. Bei relativ geringem Stickstoffgehalt jedoch werden die Resultate durch diesen Fehler trügerlich, und die Erfahrung hat gezeigt, dass die Methode sich bei Substanzen nicht mehr anwenden lässt, die weniger als 1 Aeq. Stickstoff auf 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

bb. Nach Bunsen*).

Die Methode gibt schärfere Resultate, kostet aber mehr Zeit und Mühe und erfordert auch grössere Geschicklichkeit, als die in aa. angegebene.

Man zieht zunächst eine etwa 38 Cm. lange, 2 Cm. weite Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem Glas am einen Ende so aus, wie es

Fig. 125.

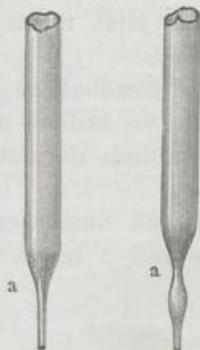


Fig. 125 A. darstellt, und verengt dann, sowie es die Fig. 125 B. zeigt, die Stelle *a*. Die letztere Manipulation ist nöthig, um der Röhre die nöthige Widerstandsfähigkeit gegen den beim Glühen eintretenden, von innen nach aussen wirkenden Druck zu ertheilen. Der ausgezogene Theil muss überhaupt stark im Glase bleiben.

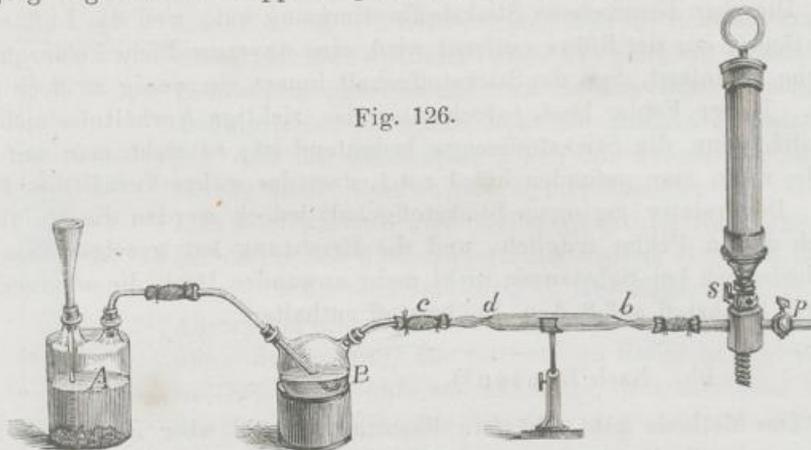
Nachdem die Röhre aufs Vollständigste gereinigt ist, wird ein inniges Gemenge von etwa 5 Grm. lockeren ausgeglühten Kupferoxyds mit 3 bis 5 Centigramm. der zu analysirenden Verbindung (die indess nicht genau abgewogen zu sein braucht) nebst einer kleinen Menge von reinen Kupferdreispänen (§. 66. 5.) in die Röhre gebracht. Man zieht alsdann auch deren anderes Ende, 17 bis 20 Cm. von dem bereits verengten Theile entfernt, in gleicher Weise aus, wie es zuvor angegeben. — Flüchtige flüssige Körper werden am besten in einem an einer Seite oder auch an beiden Enden zugeschmolzenen Haarröhrchen in die Röhre gebracht.

Man verbindet jetzt die Röhre, so wie es die Fig. 126 (a. f. S.) zeigt, einerseits mit der mit Schwefelsäure halb gefüllten Kugel *B*, in welcher das aus *A* sich entwickelnde Wasserstoffgas getrocknet wird, andererseits mit der Handluftpumpe, deren Hahn *p* geöffnet ist.

*) Siehe Kolbe's Abhandlung im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente zur ersten Auflage S. 200.

Wenn auf diese Weise das Wasserstoffgas (welches aus *p* austritt) lange genug durch den Apparat gestrichen ist, und man sicher sein kann,

Fig. 126.

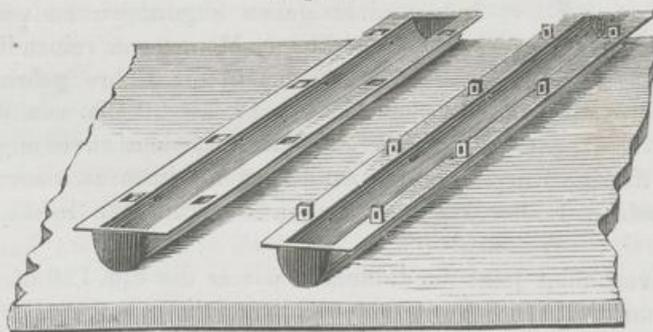


dass alle Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn *p*, öffnet *A*, klemmt *c* mit einer Klemmschraube zusammen, zieht den Stempel der Luftpumpe rasch in die Höhe und schliesst darauf den Hahn *s* sogleich wieder. Das Wasserstoffgas in der Röhre ist hierdurch verdünnt worden, und man kann somit jetzt, ohne ein Aufblasen befürchten zu müssen, die Röhre bei *d* mit dem Löthrohre abschmelzen. Man evacuirt jetzt möglichst vollständig und schmelzt alsdann die Röhre auch bei *b* ab.

Da sich das so vorgerichtete Rohr beim Glühen auf gewöhnliche Art unfehlbar durch den Druck des Gases aufblasen würde, so bedient man sich der in Fig. 127 abgebildeten, aus starkem Eisenblech dargestellten Form.

Die beiden Hälften passen genau auf einander und umschliessen einen hohlen cylindrischen Raum von 30 Cm. Länge und 5 bis 6 Cm.

Fig. 127.

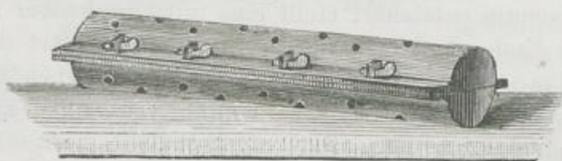


Durchmesser. Man füllt beide mit frisch bereitetem Gypsbrei, dem man eine Handvoll zerschnittener Kuhhaare beimischt, drückt die Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Formhälfte ein, deckt die andere, sobald der Brei anfängt zähe zu werden, darauf und schliesst die Form mit

kleinen eisernen Keilen (siehe Fig. 128). Die bauchige Wand jeder Halbform hat 10 bis 12 Löcher, um den Wasserdämpfen etc. einen Ausgang zu gestatten.

Nachdem der Gyps vollständig erhärtet ist, wird die Form in einem geeigneten Ofen langsam zum dunkelen Rothglühen erhitzt. Sobald der

Fig. 128.



Geruch nach verbrannten Haaren nachlässt und die mit glühenden Kohlen ganz umlegte Form durch und durch glüht, bedeckt man die Kohlen mit Asche und setzt das Glühen auf diese Art noch eine halbe Stunde fort. Nach dem Erkalten nimmt man die Röhre vorsichtig heraus; sie muss matt und undurchsichtig sein und eine blasige Oberfläche besitzen, also völlig erweicht gewesen sein. Hat man zu viel Substanz angewandt oder ist die Temperatur zu hoch gewesen, so findet sich das Rohr öfters an einer Stelle aufgeblasen. Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass der gasförmige Inhalt in einer mit Quecksilber gefüllten Messröhre (S. 26), in deren Wölbung man einen Wassertropfen gebracht hat (§. 16), aufgefangen wird. Das an und für sich schon feuchte Gas wird hierdurch mit Wasserdampf gesättigt. Es ist nicht nöthig, den ganzen Gasinhalt des Verbrennungsrohres in die Messröhre zu bringen, doch rathlich, ein möglichst grosses Gasvolumen zu der folgenden Analyse anzuwenden.

Man notirt jetzt Barometer-, Thermometer- und Quecksilberstand, schiebt dann eine befeuchtete, an einen Eisen- oder Platindraht angeschmolzene Kalihydratkugel ein und lässt durch sie das kohlen saure Gas absorbiren. Nachdem man durch Einschieben einer zweiten unbefeuchteten Kalihydratkugel das rückständige Stickgas getrocknet hat, wird es gemessen. Reducirt man die Volumina auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und trockenen Zustand, so erfährt man das relative Verhältniss der Kohlensäure und des Stickgases und somit auch das der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz.

cc. Nach Marchand*), modificirt von Gottlieb**).

Man zieht ein langes Verbrennungsrohr hinten in eine offene Spitze aus und bringt erst einen Asbestpfropf, dann die Mischung von 0,1 bis 0,12 Grm. Substanz mit viel Kupferoxyd, ferner 6 Cm. reines Kupferoxyd, 12 bis 14 Cm. Kupferdrehspäne und endlich 6 Cm. gröblich gepulvertes geschmolzenes Chlorcalcium in die Röhre. Man verbindet jetzt die Röhre

*) Journ. f. prakt. Chem. 41, 177.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 78. 241.

vorn mit einer rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre, deren abwärts gehender Schenkel 80 Cm. lang ist, und leitet sodann durch die ausgezogene Spitze zwei Stunden lang getrocknetes Wasserstoffgas durch den Apparat; gegen Ende muss das Gasleitungsrohr unter das Quecksilber der Wanne tauchen. Man schmelzt nunmehr die Röhre hinten ab, erhitzt das reine Kupferoxyd (dessen Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet, wodurch ein Vacuum entsteht), stellt eine mit Quecksilber gefüllte Messröhre über das Ende der Gasleitungsröhre und schreitet dann zur Verbrennung. Man erhält 90 bis 100 CC. Gas, von denen man etwa die Hälfte zur Analyse, den Rest zur Prüfung verwenden kann, ob etwa Stickoxydgas entstanden ist. Die von Gottlieb mitgetheilten Belege zeigen sehr befriedigende Genauigkeit *).

dd. Eine vierte Methode hat Simpson **) mitgetheilt.

Die Verbrennung wird mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgeführt. Das Nähere siehe in der Abhandlung.

2. Absolute Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 185.

aa. Nach Dumas.

Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. — Zu ihrer Ausführung ist ein graduirter Glaszylinder von etwa 200 CC. Inhalt erforderlich, der unten durch eine mattgeschliffene Glasplatte verschlossen werden kann.

Man bringt in die etwa 70 bis 80 Cm. lange, hinten rund zugeschmolzene Röhre eine 12 bis 15 Cm. lange Schicht reines und trockenens doppelt-kohlensaures Natron, darauf eine 4 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dann das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz (0,300 bis 0,600 Grm., oder bei stickstoffarmen Substanzen mehr) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete und eine Schicht reines Oxyd, und endlich eine etwa 15 Cm. lange Lage Kupferdrehspäne ***). Die Röhre verbindet man sodann, nachdem man durch Aufklopfen einen Canal hergestellt hat, mit dem Gasleitungsrohre *cf* (Fig. 129), legt sie in den Verbrennungsofen und erhitzt allmählich, während man die Hitze

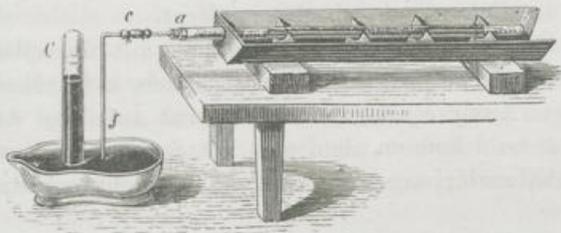
*) Auf derselben Grundlage beruht das von Heintz (Journ. f. prakt. Chem. 55. 229) angegebene Verfahren zur absoluten Bestimmung des Stickstoffs.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 64.

***) Melsens (Annal. d. Chem. u. Pharm. 60. 115) empfiehlt Röhren von 1,10 bis 1,25 Meter Länge und füllt also: doppelt-kohlensaures Natron 10 Cm., größeres Kupferoxyd 20 Cm., die mit feinem Oxyd zerriebene, dann mit größerem gemischte Substanz 30 Cm., grobes Oxyd 30 Cm., metallisches Kupfer 20 Cm.

durch einen Schirm von allen anderen Theilen der Röhre abhält, das hinterste Ende (etwa 6 Cm.) derselben zum Glühen. Das doppelt-kohlensaure Natron wird hierdurch zerlegt, die entweichende Kohlensäure treibt die in der Röhre befindliche Luft vor sich her und entfernt sie aus der Röhre. Wenn die Gasentwicklung eine Zeit lang im Gange ist,

Fig. 129.



taucht man das Ende der Gasentwicklungsröhre unter Quecksilber, stürzt einen mit Kalilauge gefüllten Probecylinder darüber und rückt mit den glühenden Kohlen ein wenig vor. Werden die kommenden Gasblasen vollständig absorbiert, so ist alle Luft ausgetrieben, und man schreitet zur eigentlichen Verbrennung; im anderen Falle muss man das Entwickeln von Kohlensäure noch so lange fortsetzen, bis der genannte Punkt erreicht ist. — Man lässt alsdann das Gas in den graduirten Cylinder treten, welcher zu $\frac{2}{3}$ mit Quecksilber, zu $\frac{1}{3}$ mit starker Kalilauge angefüllt und in die Quecksilberwanne (mit Hülfe der mattgeschliffenen Glasplatte) umgestürzt ist*), erhitzt, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, zuerst den vordersten Theil der Röhre zum Glühen und schreitet alsdann langsam nach hinten fort. Zuletzt zersetzt man die andere Hälfte des doppelt-kohlensauren Salzes, so dass durch die entweichende Kohlensäure alles noch in der Röhre befindliche Stickgas in den Cylinder getrieben wird. Man wartet nunmehr, bis das Gasvolum, auch wenn man den Cylinder bewegt, nicht mehr abnimmt (bis demnach alle Kohlensäure absorbiert ist), und bringt denselben in ein grosses und hohes mit Wasser gefülltes Glasgefäss, indem man ihn bei dem Transporte mit einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen schliesst. Quecksilber und Kalilauge sinken im Wasser zu Boden und werden durch Wasser ersetzt. Man taucht die Glocke unter, bringt dann das Wasser innen und aussen ins Niveau, notirt das Gasvolum, die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, und berechnet, nach vorhergegangener Reduction auf 0° und Normalbarometerstand und unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, aus dem erhaltenen Volum Stickgas dessen Gewicht (vergl.

*) Das Füllen und Umstürzen des Cylinders vollbringt man also am besten: Man schüttet zuerst das Quecksilber hinein, entfernt die Luftblasen, die an den Wandungen hängen, wie gewöhnlich, giesst alsdann die Kalilauge ein, so dass noch ein etwa 2 Linien langes Stück frei bleibt, füllt dies mit reinem Wasser bis zum Ueberlaufen behutsam an, schiebt alsdann die matt geschliffene Glasplatte darüber, dreht um, taucht die Mündung unter das Quecksilber und schiebt die Glasplatte weg. Auf diese Art lässt sich die Operation leicht ausführen, ohne dass man sich die Hände mit der Lauge beschmutzt. — Stromeyer empfiehlt dem Kupferoxyd kohlensaures Natron zuzusetzen, um so der Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs von vorn herein entgegenzuwirken (Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 250).

unten „Berechnung der Analysen“). — Die Resultate fallen in der Regel etwas zu hoch aus, und zwar etwa um 0,2 bis 0,5 Proc., was daher rührt, dass die Kohlensäure die dem Kupferoxyd adhärirende Luft auch bei langem Durchströmen durch die Röhre nicht absolut entfernt.

Sehr zweckmässig ist es, nach dieser Methode und mit denselben Materialien zuerst eine stickstofffreie Substanz zu verbrennen, z. B. reinen Zucker, ehe man zur gültigen Analyse schreitet. Man lernt auf diese Art die Grösse des Fehlers annähernd kennen, dem man später ausgesetzt ist. Mehr als 1 bis $1\frac{1}{2}$ CC. unabsorbirtbares Gas darf dabei nicht erhalten werden.

Bei irgend schwerer verbrennlichen Substanzen rüth Strecker*), um sicher vollständige Verbrennung zu bewirken, dem zum Mischen zu verwendenden Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zuzusetzen. Dieselbe verdampft beim Erhitzen und verbrennt gleich einem Sauerstoffströme alle Kohle. An dem vorderen Theile der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

bb. Nach Simpson**).

Die Grundlage dieser Methode, welche auf alle stickstoffhaltigen Körper angewandt werden kann und auch bei schwer verbrennlichen genaue Resultate liefert, ist die nämliche, wie die des Dumas'schen Verfahrens, in der Ausführung aber finden sich charakteristische Unterschiede. Die Kohlensäure, durch welche die Luft aus der Röhre getrieben wird, entwickelt man aus kohlensaurem Manganoxydul, — die Verbrennung wird auf Kosten von mit Kupferoxyd gemischtem Quecksilberoxyd ausgeführt, — das freie Sauerstoffgas wird durch glühendes Kupfer beseitigt, — das Gasgemenge fängt man in einem eigenthümlichen Apparate auf, entfernt in diesem die Kohlensäure durch Kalilauge und bringt dann das Stickgas zum Behufe der Messung in eine graduirte Röhre. Die Messung geschieht über Quecksilber.

Man wähle ein starkes Verbrennungsrohr von etwa 80 Cm. Länge und schmelze es an einem Ende zu. In dasselbe kommt zunächst eine Mischung von 12 Grm. bei 100° C. getrocknetem kohlensaurem Manganoxydul und 2 Grm. Quecksilberoxyd. (Durch den Zusatz von letzterem wird die durch etwa eingemengte organische Substanzen etc. mögliche Bildung von Kohlenoxydgas sicher verhütet.) Einen Zoll von dem Gemenge entfernt bringt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest, so dass sich bei horizontaler Lage des Rohres ein hinlänglich weiter Canal bildet, und auf jenen 1 Grm. Quecksilberoxyd. Man mischt alsdann die genau abgewogene Substanz, und zwar etwa 0,5 bis 0,6 Grm. mit dem 45fachen Gewicht eines Gemenges von 4 Thln. frisch ausgeglühtem Kupferoxyd und 5 Thln. Quecksilberoxyd, welches Gemenge man zu-

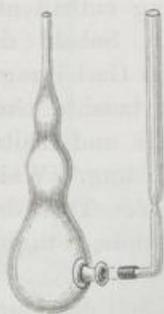
*) Handwörterbuch d. Chem. 2. Aufl. I. 878.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 74.

vor bereitet und getrocknet hat, und bringt die Mischung ohne Verlust in das Verbrennungsrohr. Der Mischungsmörser wird mit etwas reinem Kupferoxyd und etwas von der Oxydmischung nachgespült und Alles gleichfalls in das Rohr eingefüllt. Man schiebt nun wieder einen Asbestpfropf ein. Derselbe bleibt etwa 30 Cm. von dem ersten entfernt, die Mischung darf später keine zu dicke Lage bilden; hierauf, wie auch auf den Umstand, dass durch den Pfropf alle etwa noch in dem Rohre haftenden Theilchen der Mischung nach hinten geschoben worden, ist beim Einschieben des Asbests zu achten. Man füllt jetzt 6 bis 9 Cm. reines Kupferoxyd, dann — nach Einschlebung eines dritten Asbestpfropfes — 20 bis 24 Cm. metallisches Kupfer (durch Reduction körnigen Kupferoxyds im Wasserstoffstrome — oder besser im Kohlenoxydstrome, vergl. S. 589 — bereitet) ein*). Das Rohr wird jetzt vorn ausgezogen und mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit einer in die Quecksilberwanne tauchenden, unten rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre verbunden.

Nachdem durch Aufklopfen ein Canal hergestellt ist, legt man das Rohr in den Verbrennungssofen und rüstet jetzt zunächst den Apparat, in welchem das Gasmengenge aufgefangen werden soll. Derselbe ist in Fig. 130

Fig. 130.



dargestellt. Er fasse etwa 200 CC. und sei hinlänglich stark im Glase; der obere Theil habe 7 bis 8 Millimeter äusseren Durchmesser. Man schiebt ein 5 Cm. langes Rohr von dickem vulkanisirten Kautschuk über die Spitze, so dass es etwa 3 Cm. vorsteht, umbindet es fest mit einer Seidenschnur, schiebt dann ein an beiden Enden abgeschliffenes, 15 Millimeter langes Stückchen eines massiven Glasstabes ein, der denselben Durchmesser hat wie das Kautschukrohr, bis er die Spitze des Gefässes berührt, und befestigt endlich in dem oberen Theile ein Gasleitungsrohr von sehr engem Lumen, von gleichem Durchmesser wie der Glasstab.

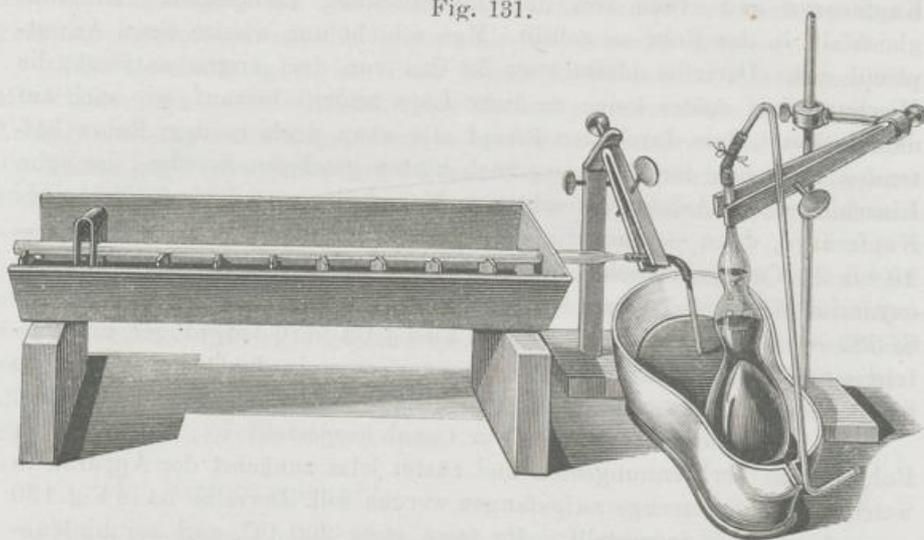
Nachdem dieses festgebunden, umschnürt man auch die Stelle, an welcher der Glasstab liegt, und stellt auf diese Art einen luftdichten Verschluss des Gefässes her. Ob derselbe wirklich luftdicht ist, prüft man, indem man das mit Quecksilber theilweise gefüllte Gefäss unter Quecksilber umkehrt, und beobachtet, ob dessen Stand nicht sinkt. Haben sich die Fugen als dicht erwiesen, so füllt man den Apparat mit Quecksilber und 16 bis 17 CC. concentrirter Kalilauge ganz an, kehrt ihn in der Wanne um und befestigt ihn, wie es die Fig. 131 (a. f. S.) zeigt.

Man schliesst jetzt die hintere Hälfte des kohlen-sauren Manganooxyduls durch einen Schirm ab, erhitzt dieselbe einige Minuten lang durch ein Paar Kohlen, bis die entwickelte Kohlensäure die Luft aus diesem Röhrentheile getrieben hat, nimmt dann die Kohlen wieder weg, und er-

*) Ueber die Modificationen, welche bei der Füllung eintreten, wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, vergl. die Originalabhandlung S. 83.

hitzt jetzt nach und nach den Theil des kohlen sauren Mangan oxyduls vor dem Schirm und gleichzeitig auch das Kupfer und Kupferoxyd im vorderen

Fig. 131.



ren Theile des Rohres zum Rothglühen. Der die Mischung enthaltende Theil des Rohres wird dabei durch Schirme geschützt. Sobald die Kohlensäureentwicklung aufhört, führt man das Ende des Gasleitungsrohres, welches von Anfang an unter den Quecksilberspiegel tauchte, ohne es über diesen zu heben, in die Oeffnung des Gasapparates ein und erhitzt dann von vorn nach hinten langsam fortschreitend die Mischung. Während der ganzen Verbrennung muss nicht allein der vordere Theil des Rohres, sondern auch der das erschöpfte Mangansalz enthaltende, rothglühend erhalten werden.

Ist die Verbrennung zu Ende, so zersetzt man den Theil des Mangansalzes hinter dem Schirm und treibt durch die Kohlensäure alles Stickgas in den Gasapparat. Sobald die Gasblasen von der Kalilauge vollständig absorbirt werden, kann das Gasleitungsrohr entfernt werden.

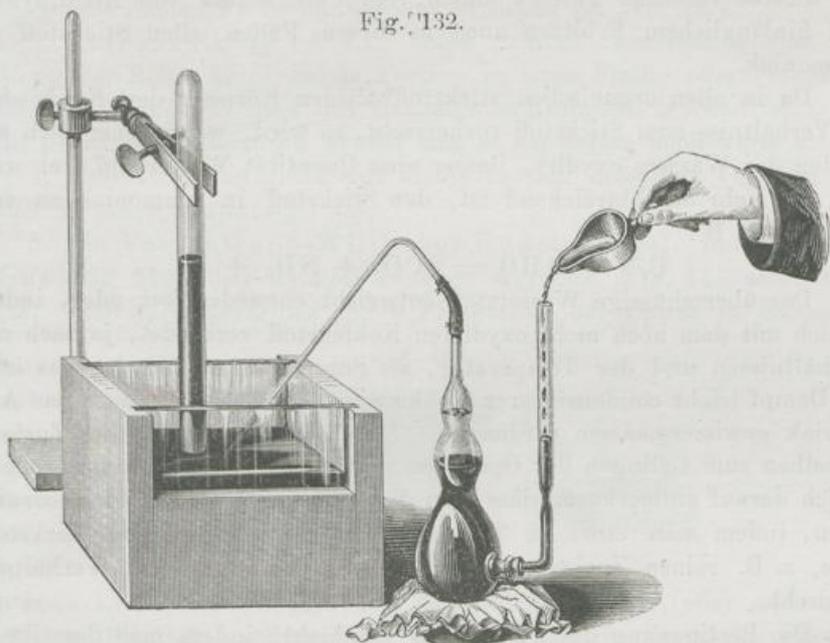
Es gilt jetzt, den in dem Apparate aufgesammelten Stickstoff in die Messröhre zu übertragen. Zu dem Behufe wird ein Rohr von der in Fig. 130 angegebenen Gestalt mittelst eines durchbohrten Korke unter dem Quecksilber fest in den Tubulus des Gasgefässes eingepasst. Dass dabei nicht zugleich mit dem Korke Luft eintritt, verhindert man am besten durch Anfeuchten desselben mit Quecksilberchloridlösung. Jetzt wird Quecksilber in das Rohr gegossen, so dass sein Niveau beträchtlich höher steht als im Glasgefäss, und das Ganze 2 Stunden stehen gelassen, damit alle Kohlensäure vollständig absorbirt wird.

Mittlerweile füllt man die zum Messen des Stickgases bestimmte Röhre, nachdem man einen Tropfen Wasser darin abgestrichen hat, mit Quecksilber und kehrt sie um.

Das Ende der mit dem Gasapparate verbundenen Röhre wird jetzt unter die Messröhre gebracht, die Umschnürung des Glasstabes gelöst und Quecksilber in das aufrechtstehende Rohr gegossen (Fig. 132).

Wenn das Gas auf diese Weise fast ganz übergetrieben ist, muss das Quecksilber tropfenweise zugesetzt werden, bis die Kalilauge in der Gasleitungsröhre eben sichtbar wird. Es bleibt auf diese Art genau so viel Stickgas ausser der Messröhre, als anfangs Luft (Inhalt des Gasleitungsröhres) in dieselbe eintrat. Beim Eingiessen des Quecksilbers muss man Sorge tragen, dass keine Luft mitgerissen wird. Man halte zu dem Ende das Rohr von Anfang an immer ziemlich voll und Sorge schon bei der Wahl des eingeschobenen Glasstabes, dass das Gas nur mit beträchtlichem Widerstande durchgelassen wird. Nachdem Barometer- und Thermometerstand notirt sind, misst man das feuchte Gas und be-

Fig. 132.



rechnet dann sein Gewicht. — Die Resultate, welche Simpson bei der Analyse von Alkaloiden, Salpeter und Chlorammonium erhielt, sind sehr befriedigend.

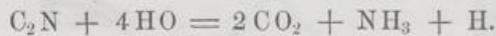
β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung
in Ammoniak nach Varrentrapp und Will.

§. 186.

Die zu beschreibende Methode ist bei allen Stickstoffverbindungen anwendbar, welche den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure, Un-

tersalpetersäure etc. enthalten; sie beruht auf demselben Princip, auf welches die Prüfung organischer Körper auf Stickstoff (§. 172. 1. a.) gegründet ist, nämlich darauf, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Körper mit dem Hydrat eines Alkalimetalls das Hydratwasser dieses letzteren in der Art zerlegt wird, dass sein Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, welche sich mit dem Alkali verbindet, während sein Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit allem vorhandenen Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. — Bei sehr stickstoffreichen Materien, wie bei Harnsäure, Mellon etc., wird zu Anfange der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwendet. Ein Theil desselben tritt mit einer Portion des Kohlenstoffs der Materie zu Cyan zusammen, welches sich als solches, wohl auch als Cyansäure, mit dem Alkalimetall oder im letzteren Falle mit dem Alkali selbst verbindet. Als Endproduct erhält man jedoch, wie directe Versuche gezeigt haben, bei Ueberschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen auch in diesen Fällen allen Stickstoff als Ammoniak.

Da in allen organischen stickstoffhaltigen Körpern der Kohlenstoff im Verhältniss zum Stickstoff vorherrscht, so wird, wenn jener sich auf Kosten des Wassers oxydirt, immer eine Quantität Wasserstoff frei werden, die mehr als hinreichend ist, den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, z. B.:



Der überschüssige Wasserstoff entweicht entweder frei, oder, indem er sich mit dem noch nicht oxydirten Kohlenstoff verbindet, je nach den Verhältnissen und der Temperatur, als Sumpfgas, ölbildendes Gas oder als Dampf leicht condensirbarer Kohlenwasserstoffe, welche Gase das Ammoniak gewissermaassen verdünnen. Da ein solcher verdünnter Zustand desselben zum Gelingen der Operation nothwendig ist, so mache ich hier gleich darauf aufmerksam, dass man denselben nach Belieben hervorrufen kann, indem man einer an Stickstoff reichen Substanz eine stickstofffreie, z. B. reinen Zucker, in geringerem oder grösserem Verhältniss zumischt.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht, indem man dasselbe in Salzsäure auffängt, den entstandenen Salmiak in Platinsalmiak überführt und diesen entweder geradezu wägt, oder aber glüht, und seine Menge beziehungsweise die des Ammoniaks oder Stickstoffs, aus dem erhaltenen metallischen Platin berechnet.

Manche stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natronkalk kein Ammoniak, sondern andere sauerstofffreie, stickstoffhaltige flüchtige Basen; so liefert Indigblau Anilin, so liefern Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin neue flüchtige Basen. — Alle diese flüchtigen Basen haben, ebenso wie das Ammoniak, die Fähigkeit, mit Salzsäure und Platinchlorid Doppelsalze zu liefern. Würde man diese Doppelsalze, in der Meinung sie seien Platinsalmiak, wägen und daraus den Stickstoff berechnen, so machte man natürlich einen grossen Fehler.

Glüht man sie aber und berechnet den Stickstoff aus dem erhaltenen metallischen Platin, so wird jeder Fehler vermieden, indem diese Basen, ebenso wie das Ammoniak, in der Platinverbindung auf je 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthalten (v. Liebig). — Das Verhältniss des weiteren Verfahrens (Auffangen und Bestimmen des Ammoniaks) bedarf keiner theoretischen Erläuterung.

aa. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die zum Abwägen der Substanz und zum Mischen dienenden §. 174 angeführten Gegenstände.

2. Ein Verbrennungsrohr. Dasselbe sei etwa 40 Ctm. lang, etwa 12 Mm. weit, hinten schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen, vorn mit rund geschmolzenem Rande (siehe §. 174. 3.). — Es kommt in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen zu liegen (§. 174. 16.).

3. Natronkalk (§. 66. 4.). Man erhitzt zweckmässig eine zur Füllung der Röhre hinreichende Portion in einer Platin- oder Porzellschale ein wenig, so dass das Gemenge vollkommen trocken ist. Bei nicht flüchtigen Substanzen wendet man es am besten noch warm an.

4. Asbest. Man glüht eine kleine Portion desselben vor dem Gebrauch in einem Platintiegel aus.

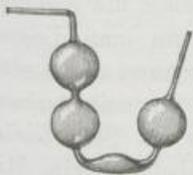
5. Ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat. Derselbe kann gegenwärtig überallher käuflich bezogen werden. Fig. 133 zeigt seine Form. Man füllt denselben durch Eintauchen der Spitze in Salzsäure

Fig. 133.



von etwa 1,13 specif. Gewicht und Saugen am Ende *d*, oder auch mittelst einer Pipette so weit mit der Säure an, dass der Stand der Flüssigkeit das in Fig. 133 angedeutete Niveau hat.

Um das Zurückspritzen der Salzsäure in das Verbrennungsrohr sicherer zu verhüten, gibt man dem Kugelapparat nach Arendt und Knop zweckmässig die durch Fig. 134 angedeutete Gestalt.



6. Ein weicher gut durchbohrter Kork, welcher die Verbrennungsröhre luftdicht schliesst, und in dessen Bohrloch die Röhre *d* des Kugelapparates genau passt.

7. Ein mit Kalihydrat gefülltes Saugrohr, welches vorn mit einem durchbohrten Korke geschlossen ist, in dessen Oeffnung die Spitze des Kugelapparates passt.

Die zur weiteren Behandlung der bei der Verbrennung zu erhaltenen Flüssigkeit nothwendigen Reagentien etc. führe ich hier nicht an, weil es nicht nothwendig ist, dass man dieselben beim Beginn des Versuches rüstet.

bb. *Ausführung.*

Man füllt die Verbrennungsröhre zur Hälfte mit Natronkalk, mischt denselben in dem völlig trockenen, wenn zulässig etwas warmen Mischungsmörser nach und nach aufs Innigste mit der abgewogenen Substanz (vergl. §. 174), indem man alles heftige Drücken vermeidet, bringt etwa 8 Cm. Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt nach gewöhnlicher Weise die Mischung (etwa 20 Cm.), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten (5 Cm.), zuletzt reinen Natronkalk (12 Cm.), so dass etwa 4 Cm. der Röhre leer bleiben. Man verschliesst sodann die Röhre mit einem lockeren Asbestpfropfe, klopft sie zur Herstellung eines Canals auf, verbindet sie mittelst des Korkes mit dem Kugelapparat und legt sie wie gewöhnlich in den Verbrennungsofen (siehe Fig. 133).

Man prüft jetzt zuerst, ob der Apparat luftdicht schliesst, indem man aus der Kugel *a* durch Daranhalten einer glühenden Kohle etwas Luft aus dem Apparate treibt und dann beobachtet, ob die Flüssigkeit beim Erkalten in der Kugel *a* höher zu stehen kommt als in dem anderen Schenkel, und ob diese Stellung constant bleibt, — umgibt nachher zuerst den vorderen Theil der Röhre, alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre mit glühenden Kohlen und verfährt im Allgemeinen gerade so, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung (§. 174). Man trage Sorge, den vorderen Theil der Röhre immer ziemlich heiss zu halten; hierdurch wird das Uebergehen flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit in der Salzsäure unangenehm ist, fast ganz verhütet. — Man halte den Stopfen hinlänglich warm, damit er kein Wasser und mit diesem Ammoniak zurückhalte. — Man leite den Gang der Verbrennung so, dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwicklung stattfindet. Es ist auch bei ziemlich rascher Entwicklung nicht zu befürchten, dass Ammoniak unabsorbirt entweiche, weit eher hat man ein Zurücksteigen der Salzsäure zu besorgen, welches unausbleiblich eintritt, so wie die Gasentwicklung aufhört, und welches leicht mit solcher Heftigkeit geschieht, dass die Salzsäure in die Verbrennungsröhre tritt, und somit die Analyse verloren ist. Bei sehr stickstoffreichen Verbindungen kann man diesem Uebelstande auch durch die grösste Sorgfalt beim Verbrennen nicht vorbeugen, indem die Begierde der Salzsäure, in den fast nur mit Ammoniakgas gefüllten Raum der Röhre zu steigen, allzu gross ist. Sehr leicht begegnet man demselben aber dadurch, dass man der Substanz beim Mischen eine etwa gleiche Menge Zucker beimischt, wodurch mehr permanente, das Ammoniak verdünnende Gase erzeugt werden.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht

ist, und die Gasentwicklung völlig aufgehört hat (was eintritt, wenn alle auf der Oberfläche der Mischung ausgeschiedene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weiss erscheint), kneipt man die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volumen der letzteren an atmosphärischer Luft durch den Kugelapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak an die Salzsäure zu binden. Man bedient sich hierzu, um der sauren Dämpfe überhoben zu sein, des mit Kalihydrat gefüllten Saugrohres oder eines kleinen Aspirators*).

Hat man mit flüssigen stickstoffhaltigen Körpern zu thun, so wägt man dieselben in kleinen zugeschmolzenen Glaskugeln und verfährt mit diesen wie bei Kohlenstoffbestimmungen (§. 180), indem man statt des Kupferoxyds Natronkalk nimmt. Es ist bei Flüssigkeiten zweckmässig, etwas längere Verbrennungsröhren zu nehmen, als bei festen Körpern. — Am geregeltsten geht die Operation von Statten, wenn man zuerst das vordere Drittheil der Röhre erhitzt und nun durch Erwärmen des hinteren Endes die Substanz aus den Kugeln treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittleren Theile der Röhre, ohne dort zersetzt zu werden, und wenn man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwicklung zu bewerkstelligen.

Nach beendigter Verbrennung entleert man den Kugelapparat durch seine Spitze in eine kleine Porzellanschale und spült denselben mit Wasser nach, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Haben sich flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter, um dieselben abzuscheiden. — Der salmiakhaltigen Flüssigkeit setzt man nunmehr reine**) Platinchloridlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze auf einem Wasserbade zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit einer Mischung von 2 Vol. starkem Alkohol und 1 Volum Aether. Nimmt die Flüssigkeit eine hochgelbe Farbe an, so kann man sicher sein, dass die Quantität des zugesetzten Platinchlorids hinlänglich war, im anderen Falle muss solches (am besten in alkoholischer Lösung) zugesetzt werden***). — Den ungelöst gebliebenen Platinsalmiak sammelt man endlich auf einem bei 100°C. getrock-

*) Will man dieses Durchsaugen vermeiden, so kann man in den hinteren Theil des Rohres nach Bonis' Vorschlag eine Schicht bei 110°C. getrockneten oxalsäuren Kalk legen.

**) Enthält das Platinchlorid Chlorkalium oder Chlorammonium, so findet man zu viel, enthält es Salpetersäure, zu wenig Stickstoff. Der Gehalt an Salpetersäure schadet insofern, als beim Abdampfen Chlor entsteht, welches einen Theil des Ammoniaks zerstört. Man versäume nie, das Platinchlorid vor seiner Anwendung sorgfältig zu prüfen.

***) Da die Platindoppelsalze einiger der flüchtigen Basen, welche als Zersetzungsproducte mancher stickstoffhaltiger organischer Substanzen auftreten (s. oben), in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man, sofern solche zu vermuthen sind, statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist (A. W. Hofmann)

neten gewogenen Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung von Alkohol und Aether aus, trocknet und wägt ihn (vergl. §. 99. 2.). Das Wägen des getrockneten Filters geschieht zwischen zwei genau auf einander passenden, durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern. Der so erhaltene Platinsalmiak ist nicht immer schön gelb, sondern zuweilen dunkeler und braungelb. Dieses Verhalten beobachtet man namentlich bei schwer verbrennlichen, an Kohlenstoff sehr reichen Substanzen, weil bei diesen die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche beim Abdampfen die Salzsäure schwärzen, schwieriger zu vermeiden ist. Directe Versuche haben übrigens dargethan, dass diese dunklere Farbe des Niederschlages keinen das Resultat merklich verändernden Einfluss hat — Zur Prüfung, ob der Platinsalmiak rein war, kann man denselben nach §. 99. 2. in Platin verwandeln.

Die Resultate fallen genau aus, in der Regel eher ein wenig zu gering, als zu hoch, etwa 0,1 bis 0,2 Procent. Es kann dies daher rühren, dass in dem Absorptionsapparate Spuren des sich bildenden Salmiakdampfes nicht condensirt, sondern mit den permanenten Gasen weggeführt werden*), sowie daher, dass die Verbrennung nicht ganz vollständig ist, d. h. stickstoffhaltige Zersetzungsproducte entweichen, welche durch Platinchlorid nicht gefällt werden; wie endlich daher, dass bei zu starker Erhitzung des vorderen Theiles der Röhre ein Theilchen des Ammoniaks in Wasserstoffgas und Stickgas zerlegt wird. Man erkennt, dass wenn man die vorletzte Fehlerquelle durch Anwendung einer längeren Schicht gekörnten Natronkalks nach E. Mulder's Vorschlag vermeiden will, man Gefahr läuft, den aus der letzten Quelle stammenden Fehler zu vergrößern (W. Knop**). Fällt das Resultat zu hoch aus, so rührt dies meist daher, dass das angewendete Platinchlorid nicht rein war.

γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot.

§. 187.

Das Wesen dieser Modification besteht darin, dass man das durch Glühen der Substanz mit Natronkalk erzeugte Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure auffängt und durch Neutralisation der noch freien Säure mittelst titrirter Natronlauge die Quantität der durch das Ammoniak gesättigten Säure und somit auch die Menge des Ammoniaks bestimmt (vergl. §. 99. 3.).

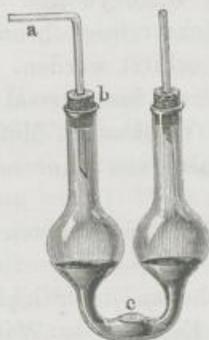
Man bedient sich am bequemsten der Normal-Oxalsäure oder der Normal-Schwefelsäure (§. 215). 10 CC. derselben, enthaltend 0,63 kry-

*) Mulder ersetzt aus diesem Grunde den Salzsäureapparat durch ein U-förmiges Rohr, welches mit Salzsäure benetzte Glassplitter enthält.

***) Chem. Centralbl. 1860. 44.

stallisirte Oxalsäure oder 0,49 Schwefelsäurehydrat und somit entsprechend 0,17 Ammoniak oder 0,14 Stickstoff, sind in der Regel ausreichend, wenn man von einer Substanz, welche 10 bis 20 Procent Stickstoff enthält, 0,5 Grm. verbrennt. Die Säure kann in demselben Apparate vorgeschlagen werden, der in Fig. 133 oder 134 abgebildet ist. Man bringt in dem Falle die genau abgemessene Menge in ein Becherglas, saugt so viel als möglich davon in den Kugelapparat, spült die Spitze ab, entleert nach der Verbrennung in dasselbe Becherglas, spült sorgfältig nach und neutralisirt dann. Bequemer ist aber für den vorliegenden Zweck folgende Vorlage (Fig. 135). Die schon mit dem Kautschukstopfen *b* versehene Röhre *a* wird zuerst mit Hilfe eines guten Korks mit dem Verbrennungsröhre verbunden, dann wird die U-förmige Röhre *c* angefügt, nachdem man in dieselbe die entsprechende Menge Probesäure aus der mit Quetschhahn versehenen Bürette hat einfließen lassen. Nach beendigter Verbrennung und nachdem Luft durch den Apparat gesaugt ist, spült man das Röhrchen *a* in den Apparat *c* ab, fügt etwas Lackmustinctur zu und lässt in die Röhre Natronlauge aus einer zweiten Bürette einfließen, bis fast blau. Nunmehr erst

Fig. 135.



schüttet man den Inhalt in ein Becherglas, spült mit etwas Wasser nach und titrirt fertig. — Bei dieser Vorlage ist ein Zurücksteigen und Herausspritzen unmöglich, ebenso ein Verlust an Säure. Der Umstand, dass man die Flüssigkeit erst ausgiesst, wenn der Punkt der Sättigung schon fast erreicht ist, veranlasst, dass man die Röhre nur mit wenig Wasser nachzuspülen braucht.

Die zur Sättigung des Säureüberschusses zu verwendende Natronlauge sei ganz frei von Kohlensäure. Ich verdünne sie gern so, dass etwa 3 CC. 1 CC. der Säure sättigen.

Dieses Verfahren ist namentlich für technische und agriculturchemische Untersuchungen höchst empfehlenswerth. Ist man auf das Titriren gut eingübt und sind die Probeflüssigkeiten und Messgefäße richtig, so steht dies Verfahren dem in §. 186 beschriebenen an Genauigkeit wohl kaum nach.

C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen.

§. 188.

Wollte man versuchen, den Kohlenstoffgehalt derselben auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd zu bestimmen, so fiel derselbe zu hoch aus, indem — namentlich

bei Anwendung von Kupferoxyd — ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrannt und diese mit der Kohlensäure im Kaliapparat absorbiert würde. Um diesen Fehler zu vermeiden, brachten v. Liebig und Wöhler zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 10 bis 20 Centimeter langes, mit vollkommen trockenem Bleihyperoxyd angefülltes Röhrchen an. Dieses Mittel ist nach den Erfahrungen von Carius*) einerseits bei schwefelreichen Substanzen nicht genügend, um alle erzeugte schweflige Säure zurückzuhalten, andererseits beeinträchtigt es die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung, da Bleihyperoxyd nicht unerhebliche Mengen von Kohlensäure aufzunehmen vermag (Bunsen). Man verbrennt nach Carius schwefelhaltige Substanzen am besten in 60 bis 80 Centimeter langen Röhren mit chromsaurem Bleioxyd und trägt Sorge, dass die vorderen 10 bis 20 Centimeter, welche reines chromsaures Bleioxyd enthalten, nur zum schwachen Glühen erhitzt werden. Das chromsaure Bleioxyd kann ohne neue Schmelzung drei- bis viermal wieder benutzt werden und wird schliesslich, nach der Vohl'schen Methode (Seite 117) umgearbeitet, wieder ebenso brauchbar, als wenn keine schwefelhaltige Substanz damit verbrannt worden wäre.

In Betreff der Art, wie Cloëz bei schwefelhaltigen Substanzen verfährt, vergl. §. 192.

Für die §. 185, 186 und 187 angeführten Methoden der Stickstoffbestimmung ist die Gegenwart von Schwefel ohne Einfluss. — Was die Bestimmung des Schwefels selbst betrifft, so wird derselbe stets als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die Ueberführung des Schwefels in diese Verbindung geschieht entweder auf trockenem oder auf nassem Wege. Beide Verfahrungsweisen führen sicher zum Ziele.

Enthält die schwefelhaltige Substanz auch Sauerstoff, so wird dieser aus dem Verluste gefunden.

a. Methoden auf trockenem Wege**).

1. *Methode, welche sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in schwefelarmen, nicht flüchtigen Substanzen, z. B. in den sogenannten Proteinkörpern, eignet; nach v. Liebig.*

Man bringt einige Stücke schwefelsäurefreies Kalihydrat (§. 66. 6. c.) in eine geräumige Silberschale, fügt $\frac{1}{8}$ reinen Salpeter zu und schmelzt beide unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammen. Nach dem Erkalten bringt man die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu, schmelzt über der Lampe, rührt mit einem Silberspatel um und setzt das Schmelzen bei verstärkter Hitze fort, bis die Masse weiss geworden, d. h. bis die anfangs ausgeschiedene Kohle verbrannt ist.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 28.

***) Vergl. auch b. 2. β.

Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas Salpeter in kleinen Portionen zu. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, übersättigt die Lösung in einem geräumigen, mit einer Glasschale bedeckten Becherglase mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag ist mit siedendem Wasser anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter aufs Beste auszuwaschen. Nach dem Glühen muss der schwefelsaure Baryt jedenfalls so behandelt werden, wie dies Seite 324 angegeben ist. Unterlässt man dies, so wird das Resultat fast immer zu hoch ausfallen.

2. *Methode, welche sich namentlich zur Analyse von nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Substanzen eignet, die mehr als 5 Proc. Schwefel enthalten; nach Kolbe*).*

Man bringt in den hinteren Theil einer rund zugeschmolzenen 40 bis 45 Cm. langen Verbrennungsröhre eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht eines innigen Gemenges von 8 Thln. reinem, wasserfreiem kohlsauren Natron und 1 Theil reinem chlorsauren Kali**), hierauf die abgewogene schwefelhaltige Substanz, dann wieder eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht desselben Gemenges, mischt die organische Verbindung mittelst des Mischdrahtes (Fig. 112, Seite 571) innig mit dem Salzgemenge, so dass sie sich auf die ganze Masse gleichförmig vertheilt, und füllt zuletzt den noch übrigen Theil der Röhre mit wasserfreiem kohlsauren Kali oder Natron, dem nur wenig chlorsaures Kali zugesetzt ist, stellt dann durch geeignetes Aufklopfen der Röhre einen weiten Canal her, legt die Röhre in einen Verbrennungsofen, erhitzt den vorderen Theil derselben zum Glühen und umgibt alsdann, langsam nach hinten fortschreitend, auch den mit glühenden Kohlen, welcher die Mischung enthält. — Bei sehr kohlehaltigen Substanzen ist es zweckmässig, in den hinteren Theil der Röhre noch einige Stückchen reines chlorsaures Kali zu bringen, damit alle Kohle verbrennt und die etwa gebildeten Verbindungen des Kalis mit niederen Oxydationsstufen des Schwefels vollkommen in schwefelsaures Salz verwandelt werden. Im Inhalte des Rohres bestimmt man die Schwefelsäure wie in 1.

3. *Methode, welche sich sowohl für nicht flüchtige, als namentlich auch für flüchtige Substanzen eignet; von Debus***).*

Man löst 1 Aeq. (149 Thle.) durch Umkrystallisiren gereinigtes saures chromsaures Kali mit 2 Aeq. kohlsaurem Natron (106 Thle.) in

*) Supplemente zum Handwörterbuch S. 205.

**) Statt des Gemenges von chlorsaurem Kali und kohlsaurem Natron wandte Hobson (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 77) ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlsaurem Magnesia an.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 90.

Presenius, quantitative Analyse.

Wasser, verdampft zur Trockne, pulvert die citronengelbe Salzmasse (K_2O , $\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$, $\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$), glüht sie scharf in einem hessischen Tiegel und bringt sie noch warm in einen Kolben, wie ihn Fig. 109, S. 570 darstellt*). Von dem erkalteten Pulver bringt man eine 7 bis 10 Cm. lange Lage in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, schüttet darauf die Substanz und dann wieder 7 bis 10 Cm. des Salzgemenges. Man mischt mit dem Mischdrahte, füllt den noch leeren Theil des Rohres mit dem Salzgemenge und erhitzt dann die Röhre wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn das Ganze glüht, leitet man $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang einen langsamen Strom von trockenem Sauerstoffgas darüber. Nach dem Erkalten reinigt man die Röhre von Asche, zerschneidet sie über einem Bogen Papier in mehrere Stücke und übergießt diese in einem Becherglase mit einer zur Lösung der Salzmasse genügenden Menge Wasser. Man setzt jetzt Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss, dann etwas Alkohol zu, erwärmt gelinde, bis die Auflösung schön grün geworden ist, filtrirt das durch die Verbrennung entstandene (schwefelsäurehaltige) Chromoxyd ab, wäscht es erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet es, bringt es in einen Platintiegel, fügt die Filterasche hinzu, mischt mit 1 Thl. chlorsaurem und 2 Thln. kohlsaurem Kali (oder Natron) und glüht bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaures Kali. Die geschmolzene Masse löst man in verdünnter Salzsäure, reducirt durch Erwärmen mit Alkohol, fügt diese Lösung zu der vom Chromoxyd abfiltrirten Hauptlösung und fällt aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Debus erhielt bei Anwendung dieser Methode auf Substanzen von bekanntem Schwefelgehalt sehr befriedigende Resultate, so statt 100 Schwefel 99,76 und 99,50, — so statt 30,4 Schwefel im Xanthogenamid 30,2 etc.

4. *Methode, welche sich ebenfalls bei festen wie bei flüssigen flüchtigen Verbindungen anwenden lässt; nach J. Russell**)* (auf Bunsen's Vorschlag).

Man bringt in ein hinten zugeschmolzenes 40 Cm. langes Verbrennungsrohr zuerst 2 bis 3 Grm. reines Quecksilberoxyd, dann ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und reinem wasserfreien kohlsauren Natron, gemischt mit der Substanz. Den Rest des Rohres füllt man mit kohlsaurem Natron, dem man auch etwas Quecksilberoxyd zusetzt. Das offene Ende des Rohres verbindet man mit einem unter Wasser tauchenden Gasleitungsrohre, damit die Quecksilberdämpfe

*) Die Salzmasse ist vor Allem zu prüfen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Man reducirt zu dem Behufe eine Probe mit Salzsäure und Alkohol, setzt Chlorbaryum zu, lässt 12 Stunden stehen und beobachtet alsdann genau, ob sich keine Spur eines Niederschlages zeigt.

***) Journ. f. prakt. Chem. 64. 230.

verdichtet werden. Vor dem Beginn des Erhitzens bringt man einen Schirm vor der Stelle an, wo die Substanz liegt, dann erhitzt man den vorderen Theil stark und erhält diese Temperatur während der ganzen Analyse. Gleichzeitig erhitzt man einen anderen Theil des Rohres näher am Ende, aber nicht so stark, damit es abwechselnd im Rohre Stellen gibt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Ist der vor dem Schirme befindliche Theil rothglühend, so entfernt man den Schirm, heizt jetzt die Mischung in der Art an, dass die Zersetzung in 10 bis 15 Minuten beendigt ist und erhitzt zu gleicher Zeit die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen, zuletzt das reine Quecksilberoxyd am Röhrende. Von Zeit zu Zeit ist das Gas zu prüfen, ob es freien Sauerstoff enthält. Den Inhalt des Rohres löst man in Wasser, setzt etwas Quecksilberchlorid hinzu, um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen, säuert mit Salzsäure an, oxydirt etwa gebildetes Schwefelquecksilber mit chlorsaurem Kali und fällt endlich die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — Die Resultate, welche J. Russell bei den Analysen von reinem Schwefel, Rhodankalium und Schwefelkohlenstoff erhielt, sind sehr befriedigend.

b. Methoden auf nassem Wege.

1. Nach Beudant, Daguin und Rivot*) lässt sich der Schwefel in organischen Substanzen leicht bestimmen, indem man sie mit reiner Kalilauge erhitzt, 2 Volumina Wasser zusetzt und Chlor einleitet. Nach geschehener Oxydation fällt man die angesäuerte, durch Erhitzen von Chlorüberschuss befreite und filtrirte Lösung mit Chlorbaryum. Herr C. J. Merz hat in meinem Laboratorium diese Methode und daneben die in a. 1. beschriebene v. Liebig'sche bei der Analyse feiner Hornspäne angewandt. Sie erwies sich dabei als bequem und genau**).

2. Nach Carius***). Derselbe hat die Bestimmung des Schwefels (Phosphors, Chlors, Broms, Jods, Arsens und anderer Metalle) zum Gegenstande einer sehr sorgfältigen und umfassenden Untersuchung gemacht. Wir verdanken derselben folgende in geschickter Hand nicht schwierige Methoden, welche den früher beschriebenen gegenüber namentlich den Vorzug haben, dass nicht so grosse Mengen von Reagentien ins Spiel kommen, sondern in der Regel nur eine mässige Menge von Salpetersäure. Die sehr zahlreichen Beleganalysen lassen in Betreff der Genauigkeit nichts zu wünschen.

*) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 135.

**) Nach der v. Liebig'schen Methode wurde in zwei Versuchen gefunden in 100 Thln. bei 100° C. getrockneten Horns 3,37 und 3,345 Proc., nach der von Beudant, Daguin und Rivot 3,31 und 3,33.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 11.

a. Methode, welche sich für alle schwefelhaltigen Substanzen (organische wie anorganische) eignet, mit Ausnahme derer, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck saure Aether der schwefligen Säure liefern.

Die Substanz (0,15 bis 0,40 Grm.) wird in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen abgewogen. Flüssigkeiten bringt man nach der S. 580 beschriebenen Weise in die Glaskügelchen. Fig. 136 stellt ein mit Flüssigkeit gefülltes Kügelchen dar. Die

Fig. 136.

Fig. 137.

Fig. 139.



Fig. 138.



Menge der eingeschlossenen Luft sei gering, die Enden müssen gekrümmt und sehr dünn im Glase sein — Bei festen Körpern bedient man sich kleiner Kugelröhrchen (Fig. 137) von dünnem Glase und mit 2 bis 3 Millim. weitem Halse. In das gewogene Röhrchen wird die gepulverte Substanz gebracht, so dass die Kugel fast erfüllt ist. Man wägt und schmelzt alsdann mit der Vorsicht ab, dass die Substanz nicht zersetzt wird und doch auch nicht zu viel Luft eingeschlossen bleibt. Fig. 138 zeigt das zugeschmolzene Röhrchen.

Man bringt das Kügelchen sammt einer zur Oxydation genügenden Menge reiner Salpetersäure in ein am einen Ende rund zugeschmolzenes böhmisches Kaliglasrohr von 10 bis 12 Millim. innerem Durchmesser, dessen Länge man so wählt, dass der frei bleibende Theil nach dem Zuschmelzen mindestens eben so gross ist, als der mit Substanz und Sal-

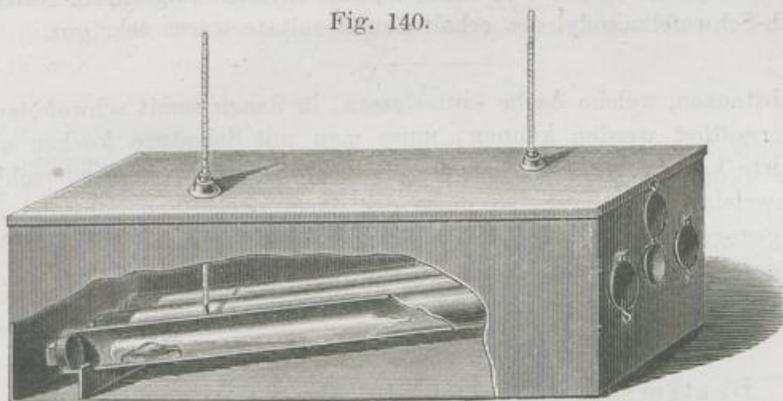
petersäure gefüllte, lässt das obere Ende des Glasrohres vor der Lampe zu einem flaschenförmigen Halse zusammenfallen (Fig. 139) und zieht alsdann bei *a* zum engen, dickwandigen Capillarrohre aus.

Was die anzuwendende Menge der Salpetersäure betrifft, so ist zu beachten, wie viel Sauerstoff die zu oxydirende Substanz bedarf. Man nimmt so viel Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dass der in NO_5 enthaltene Sauerstoff etwa vier Mal so viel beträgt, als die zur Oxydation wirklich nothwendige Menge, wobei vorausgesetzt wird, dass aller mit dem Stickstoff verbundene Sauerstoff abgegeben wird (1 Grm. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht enthält 0,215 Grm. solchen Sauerstoffs). Die Körper,

welche am wenigsten Sauerstoff zur Oxydation bedürfen, erfordern also ungefähr die 20fache, die, welche am meisten bedürfen, die 60fache Menge.

Die nach Angabe gefüllte und ausgezogene Röhre wird jetzt in der Mitte in einen eisernen Halter gespannt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und das Rohr der Länge nach hin und her durch die Flamme gezogen, bis der Salpetersäuredampf heftig ausströmt. Sobald hierdurch die Luft aus der Röhre ausgetrieben ist, schmelzt man das Capillarrohr zu. Nachdem man etwas hat abkühlen lassen, schüttelt man so lange, bis die beiden Spitzen des die Substanz enthaltenden Kügelchens so weit abgebrochen sind, dass an beiden Enden Oeffnungen von nahe 1 Mm. Weite entstanden sind; es ist dies durchaus nöthig, um eine rasche und vollständige Oxydation zu bewirken. Beim Schütteln im erkalteten luftleeren Rohre schlägt die Flüssigkeit stark an, wodurch die Spitze des Capillarrohres, wenn dieses nicht sehr eng (wie ein gewöhnliches Thermometerrohr) und ziemlich dickwandig ist, leicht abbricht. Die Glasröhre wird nun, eingeschoben in eine eiserne Röhre, in einem Luft-, Paraffin- oder Metallbade mit der Vorsicht erhitzt, dass die Eisenröhre vorn nur lose verschlossen und so gegen die Ecke oder Wand eines Zimmers oder übergedeckten Holzkastens gerichtet ist, dass bei einer etwaigen Explosion kein Schaden entsteht. Ich bediene mich bei solchen Versuchen eines kupfernen Kastens mit vier eingenietheten schmiedeeisernen Gasröhren. Derselbe ist mit Paraffin gefüllt. In das Paraffin reicht ein in einer Hülse im oberen Boden befestigtes Thermometer. — Carius wendet das in Fig. 140 im Durchschnitt gezeichnete, ebenfalls vier Röhren enthaltende Luftbad von Eisenblech an.

Fig. 140.



Die Erhitzung wird je nach der leichteren oder schwereren Oxydirbarkeit der Substanz auf 120° , 140° C. und bei sehr schwer oxydirbaren Körpern zuletzt bis 180° C. gesteigert und 1 bis 8 Stunden lang fortgesetzt. Man erhitzt nach dem Erkalten die Spitze des Rohres vorsichtig, um alle in derselben enthaltene Flüssigkeit zurückzutreiben, dann bringt man die äusserste Spitze zum Glühen. Sie bläst sich auf und die Gase

entweichen. Ist man im Zweifel, ob die Oxydation vollständig war, so schmelzt man, sobald die Gase entweichen, die Spitze wieder zu und erhitzt nochmals. Wenn beim Oeffnen der Spitze keine Gase mehr ausströmen, ist die Oxydation beendigt. — Man spült jetzt die saure Flüssigkeit aus dem Rohre, verdünnt und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum. Der geglühte schwefelsaure Baryt muss nach der Seite 324 angegebenen Methode gereinigt werden, bevor man ihn wägen kann.

β. Methode, welche bei den in α. ausgenommenen Körpern anzuwenden ist.

Für die Körper, deren Schwefelgehalt von Salpetersäure unter den in α beschriebenen Umständen nicht vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird, wendet Carius ein Oxydationsverfahren an, bei welchem der Zweck hauptsächlich auf trockenem Wege erreicht wird. Die Substanz wird in etwa dem zwanzigfachen Gewicht Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gelöst, die Flüssigkeit mit kohlenurem Natron neutralisirt, die ein und ein halbfache Menge der Substanz krystallisirtes kohlenures Natron zugefügt, die Lösung in der Silberschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei gelinder Hitze bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure neutralisirt. Nachdem man schliesslich einen Tropfen Salzsäure zu der stark verdünnten heissen Flüssigkeit gesetzt hat, um etwa aus der Silberschale aufgenommenes Silber zu entfernen, filtrirt man und fällt mit Chlorbaryum. — Die auf diesem Wege bei äthylschwefligsaurem Ammon, naphthylschwefligsaurem Natron, Zweifach-Schwefelkakodyl etc. erhaltenen Resultate waren sehr gut.

Substanzen, welche Asche hinterlassen, in denen somit schwefelsaure Salze vermuthet werden können, muss man mit Salzsäure kochen und die filtrirte Lösung mit Chlorbaryum prüfen. Entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so muss der darin enthaltene Schwefel von dem abgezogen werden, welchen man nach einer der angegebenen Methoden gefunden hat; die Differenz bezeichnet alsdann die Menge, welche sich in organischer Verbindung befindet.

D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.

§. 189.

Mulder, welcher sich mit der Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen vielfach beschäftigt hat, empfiehlt dazu folgendes Verfahren.

Man löst eine gewogene Probe der Substanz durch Kochen mit Salzsäure, filtrirt wenn nöthig und bestimmt die darin etwa enthaltene Phosphorsäure nach der Methode Berthier's (§. 134. I. d.). Man kocht sodann eine zweite gewogene Portion der Substanz mit Salpetersäure und verföhrt ebenso. Erhält man in beiden Fällen einen gleichen Procentgehalt an Phosphorsäure, so enthielt die Substanz nur Phosphorsäure; beträgt dagegen die bei dem zweiten Versuche erhaltene Menge mehr als die des ersten, so bezeichnet die Differenz die durch Einwirkung der Salpetersäure aus Phosphor entstandene, der in nicht oxydirtem Zustande in der Verbindung enthalten war.

Durch Einäschern und Prüfen der Asche kann man auf Phosphorgehalt nicht prüfen. Vitellin, das, mit Salpetersäure behandelt, 3 Proc. Phosphorsäure liefert, hinterlässt kaum 0,3 Proc. Asche (v. Baumhauer).

Auch die in §. 188. a. 1. 2. 4. und b. 1. und 2. angegebenen Methoden lassen sich zur Bestimmung des Gesammt-Phosphors in organischen Substanzen benutzen. — Carius, welcher die Oxydation nach der in §. 188. b. 2. α . angegebenen Methode mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre oder nöthigenfalls nach §. 188. b. 2. β . bewirkt, neutralisirt die saure Lösung mit Ammon, versetzt mit Chlorammonium und fällt dann die Phosphorsäure geradezu als phosphorsaure Ammon-Magnesia (§. 134. b.). Enthalten die Substanzen Schwefel und Phosphor, so fällt man die Schwefelsäure zuerst mittelst Chlorbaryums, entfernt dann den Barytüberschuss durch Schwefelsäure, um schliesslich im durch Eindampfen concentrirten Filtrate die Phosphorsäure zu bestimmen.

E. Analyse von Chlor (Brom oder Jod) enthaltenden organischen Substanzen.

§. 190.

Beim Verbrennen derselben mit Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorür, welches sich bei einer auf gewöhnliche Weise angestellten Verbrennung in der Chlorcalciumröhre condensiren und so die Wasserbestimmung fehlerhaft machen würde. — Man beugt diesem und jedem anderen Fehler durch die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd vor, indem man genau nach §. 176 verföhrt. Das Chlor wird alsdann in Chlorblei verwandelt und als solches in der Röhre zurückgehalten.

Verbrennt man mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, so wird das Kupferchlorür durch den Sauerstoff in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches letztere theils im Chlorcalciumrohre, theils im Kaliapparate zurückgehalten wird. — Städeler*) hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, den vorderen Theil der Röhre mit blanken, während der Verbrennung glühend zu erhaltenden Kupferdrehspänen zu füllen, damit

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 69. 335.

diese das Chlor zurückhalten. Der Sauerstoffstrom ist zu unterbrechen, sobald die Drehspäne sich zu oxydiren beginnen. — Nach A. Völker*) vermeidet man die genannte Chlorentwickelung leicht, wenn man dem Kupferoxyd $\frac{1}{5}$ Bleioxyd beimengt.

Was die Bestimmung des Chlors selbst betrifft, so geschieht dieselbe in der Regel entweder a. in der Art, dass man die Substanz mit Alkalien oder alkalischen Erden glüht, wobei alles Chlor als Chlormetall erhalten wird, oder b. indem man die Substanz mit Salpetersäure etc. im zugeschmolzenen Rohre oxydirt.

a. Da man durch Brennen von Marmor leicht chlorfreien Kalk erhalten kann, so wendet man vorzugsweise diesen zur Zersetzung an; doch muss man sich stets zuerst von der Abwesenheit des Chlors überzeugen. — Man bringt in eine etwa 40 Centimeter lange, hinten rund zugeschmolzene Verbrennungsröhre zuerst eine 6 Centimeter lange Schicht Kalk, dann die Substanz, fügt wieder eine 6 Centimeter lange Kalklage zu, mischt mit dem Mischdrahte, füllt die Röhre mit Kalk fast voll, klopft einen Canal und erhitzt wie gewöhnlich. Flüchtige Flüssigkeiten bringt man in kleinen Glaskugeln in die Röhre. Nach beendigter Zersetzung löst man den Kalk in verdünnter Salpetersäure und fällt mit Silberlösung (§. 141). Kolbe empfiehlt hierzu folgendes Verfahren. Man nimmt, nach beendeter Zersetzung, die Kohlen weg, verschliesst das offene Ende des Rohres mit einem Kork und steckt sie, von Asche völlig befreit, noch heiss, mit dem hinteren Theile zuerst, in ein mit destillirtem Wasser zu zwei Drittel gefülltes Becherglas, wodurch sie in viele Stücke zerspringt und sich ihres Inhaltes entleert. Da sich beim Glühen sehr stickstoffreicher Verbindungen Cyancalcium oder Cyannatrium bilden können, so hat man nöthigenfalls eine Trennung des Chlor- und Cyansilbers nach §. 169. 6. b. vorzunehmen (Neubauer und Kerner**). In chlorhaltigen Substanzen von saurem Charakter (z. B. der Chlorspiroylsäure) lässt sich das Chlor häufig auf einfachere Weise bestimmen. Man braucht sie nämlich nur in einem Ueberschusse von verdünnter Kalilauge zu lösen, die Lösung zu verdunsten und den Rückstand zu glühen, um alles Chlor in lösliches Chlormetall überzuführen (Löwig).

In derselben Weise, wie die organischen Chlorverbindungen, lassen sich auch die organischen Brom- und Jodverbindungen analysiren.

b. Carius hat die bereits oben (§. 188. b. 2. a.) besprochene Methode auch zur Bestimmung des Chlors, Broms und Jods bewährt gefunden. Sein anfängliches Verfahren, die Röhre nach geschehener Oxydation unter einer Lösung von schwefligsaurem Natron vorsichtig zu öffnen, hat er in einer späteren Abhandlung***) modificirt und verbessert. Man bringt danach in die Röhre ausser der Substanz und Salpetersäure (siehe §. 188.

*) Chem. Gaz. 1849. 245.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 324. 344.

***) N. Jahrb. f. Pharm. 16. 283.

b. 2. a.) noch salpetersaures Silberoxyd in kleinem Ueberschusse, schmelzt zu und erhitzt. Alles Chlor, Brom oder Jod der organischen Substanz wird als Chlorsilber etc. abgeschieden. Brom- oder Jodsäure können sich neben der gleichzeitig auftretenden salpetrigen Säure, die jene reduciren würde, nicht bilden. Die Zersetzung der organischen Substanzen findet bei Gegenwart von salpetersaurem Silber ausserordentlich leicht statt, bei den meisten Körpern theilweise sogar schon in der Kälte. Nur bei den Verbindungen der aromatischen Reihen ist die völlige Abscheidung der Halogene schwieriger; bei solchen Körpern ist es sehr zweckmässig, einen Zusatz von saurem chromsauren Kali zu machen. Die Oxydation findet dann leicht und vollkommen und zwar allein auf Kosten der Chromsäure statt. Das in letzterem Falle gleichzeitig entstehende chromsaure Silberoxyd wird leicht und vollkommen entfernt, wenn man die saure Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des Chlorsilbers stark vordünnt und erhitzt. — Der Niederschlag von Chlorsilber wird in allen Fällen mit der zertrümmerten Glaskugel gewogen und deren Gewicht in Abzug gebracht. Vor dem Abfiltriren räth Carius den grössten Theil der freien Salpetersäure mit reinem kohlsauren Natron zu neutralisiren.

c. In leichter zersetzbaaren jod-, brom- oder chlorhaltigen Verbindungen, z. B. in den Substitutionsproducten von Säuren, lässt sich das Halogen auch in der Art bestimmen, dass man die Substanz durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt und dann die mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit Silberlösung fällt (Kekulé*).

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten.

§. 191.

Bei organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, muss man natürlicher Weise zuerst den Gehalt an letzteren kennen, ehe man zur Kohlenstoff- etc. Bestimmung derselben schreiten kann, indem man ja im anderen Falle die Menge des in der Substanz enthaltenen organischen Körpers nicht kennt, dessen Bestandtheile die Kohlensäure, das Wasser etc. geliefert haben, und demnach nicht im Stande ist, die Quantität des Sauerstoffs aus dem Verluste zu bestimmen.

Sind die zu analysirenden Körper Salze oder ähnliche Verbindungen, so bestimmt man ihre Basen nach den im vierten Abschnitt angegebenen Methoden, — sind hingegen die unorganischen Körper mehr oder weniger als Verunreinigungen zu betrachten, wie z. B. die Asche in den Steinkohlen, so lässt sich die Menge in der Regel durch Verbrennen einer gewogenen Menge der Substanz in einem schief liegenden Platin-

*) Jahresber. von Kopp u. Will 1861. 832.

tiegel oder in der Platinschale unter Anwendung eines den Zug befördernden Cylinders (siehe Aschenanalyse) mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen. — Substanzen, welche schmelzbare Salze enthalten, lassen sich oft auch durch sehr lange fortgesetztes Glühen nicht vollständig verbrennen, weil die Kohle von dem geschmolzenen Salze gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Bei diesen erreicht man seinen Zweck am besten, indem man zuerst verkohlt, mit Wasser auslaugt und den Rückstand alsdann einäschert. Die wässrige Lösung muss natürlicher Weise auch verdampft und das Gewicht ihres Rückstandes dem der Asche zugezählt werden. (Vergleiche den Abschnitt „Aschenanalyse“ im speciellen Theile.)

Hat man mit Verbindungen zu thun, deren Asche Kali, Natron, Baryt, Kalk oder Strontian enthält, und verbrennt man dieselben mit Kupferoxyd, so bleibt ein Theil der Kohlensäure bei den Basen zurück. Da diese Menge in vielen Fällen nicht constant ist, und die Resultate, auch abgesehen davon, genauer werden, wenn die ganze Quantität des Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgetrieben und gewogen wird, so setzt man der Substanz, ehe man sie mit Kupferoxyd mischt, Körper zu, welche in der Hitze die kohlen-sauren Salze zerlegen, z. B. Antimonoxyd, phosphorsaures Kupferoxyd, Borsäure (Fremy) etc., oder man verbrennt die Substanz nach §. 176 mit chromsaurem Bleioxyd unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ saurem chromsauren Kali. Diese letztere Methode ist besonders zu empfehlen. Genaue Versuche haben dargethan, dass dabei keine Spur Kohlensäure bei den Basen zurückbleibt.

Wägt man die aschegebende Substanz in einem kleinen Porzellan- oder Platinschiffchen ab und operirt nach der oben §. 178 beschriebenen Methode, so lässt sich Asche, Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Portion bestimmen. Der erhaltenen Kohlensäure ist die zuzufügen, welche in der Asche enthalten ist; lässt sich diese nicht berechnen, wie bei kohlen-saurem Alkali, so kann man sie mit Boraxglas bestimmen (§. 139. II. c.).

Beim Verbrennen quecksilberhaltiger Substanzen lässt sich dem Umstande, dass Quecksilber ins Chlorcalciumrohr gelangt, dadurch vorbeugen, dass man in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres eine Schicht von Kupferdrehspänen einschiebt und den äussersten Theil nicht zu heiss hält.

Substanzen mit metallhaltigen Radicalen, oder solche, welche flüchtige Metalle enthalten, lassen sich besonders gut nach der Carius'schen Methode (§. 188. b. 2. α .) analysiren. In der entstandenen salpetersauren Lösung bestimmt man die Metalloxyde nach den bekannten Methoden. Enthalten die Körper auch Schwefel oder Chlor, so kann man, sofern die Metalloxyde durch kohlen-saures Natron fällbar sind, erst diese mit Hilfe desselben abscheiden, dann im Filtrat die Säure bestimmen. — Etwas misslicher gestaltet sich die Sache, wenn bei der Oxydation unlösliche Niederschläge, z. B. schwefelsaurer Baryt, entstehen; man muss alsdann

die Glassplitter mechanisch auslesen, was, wenn sie gross sind, ohne Schwierigkeit gelingt. Im anderen Falle müsste man den mit feinen Glassplittern gemengten Niederschlag einer besonderen Analyse unterwerfen.

Anhang zu §. 171 bis 193.

§. 192.

Das von Cloëz modificirte Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, sowie des Stickstoffs.

Cloëz*) hat in der neuesten Zeit ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs (und Stickstoffs) in organischen Körpern beschrieben, welches sich für feste wie flüssige, nicht flüchtige wie flüchtige Körper eignet, sei es, dass sie nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, sei es, dass sie auch Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod oder unorganische Körper enthalten. Um das Verfahren ungetrennt vorführen zu können, habe ich vorgezogen, es in diesem Anhang zu behandeln. Das Charakteristische des Verfahrens, welches im Allgemeinen dem in §. 178 beschriebenen nachgebildet ist, besteht darin, dass das Verbrennungsrohr von Glas ersetzt ist durch eine Röhre von Schmiedeeisen, und dass statt des Sauerstoffgases nur gereinigte Luft angewandt wird. Der Apparat bleibt in Folge der ersten Abänderung für zahlreiche Analysen brauchbar und eignet sich somit namentlich zur Verwendung bei grossen Versuchsreihen von wissenschaftlicher oder technischer Bedeutung. — Die Genauigkeit des Verfahrens ist durch zahlreiche Beleganalysen der verschiedensten Art erwiesen. Die meisten Resultate sind als durchaus befriedigende zu bezeichnen.

Das Verbrennungsrohr *AB* (Fig. 141 a. f. S.) ist von gezogenem Schmiedeeisen von 20 bis 22 Mm. Durchmesser und 115 Centimeter Länge. Es ragt auf jeder Seite 20 Centimeter aus dem Verbrennungsofen heraus. Man beginnt damit, die innere Oberfläche der Röhre zu oxydiren, indem man sie zum Rothglühen erhitzt und Wasserdampf hindurchstreichen lässt. Sobald der Zweck vollständig erreicht ist, bringt man in den mittleren Theil zwischen *E* und *F* eine lange Schicht von stark geglühtem groben Kupferoxyd und gibt derselben festen Halt durch an der Oberfläche oxydirte Kupferblechspiralen. Die leeren Theile der Röhre *FB* und *AE* sind bestimmt, lange halbcylindrische Schiffchen von starkem Eisenblech aufzunehmen, welche durch an dem einen Ende befestigte Eisendrähte herausgezogen werden können. Das in den vorderen Theil der Röhre bei *D* einzuschiebende Schiffchen ist 20 Centimeter lang; es wird bei Verbrennung von Substanzen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, mit grobem Kupferoxyd gefüllt, oder — bei leicht verbrennlichen — gar nicht

*) Annal. de Chim. et de Phys. Sér. III. 68. 394.

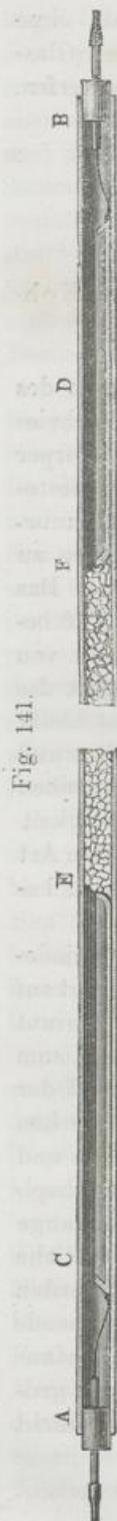


Fig. 141.

ingeschoben, bei stickstoffhaltigen füllt man es mit frisch reducirten Kupferdrehspänen, bei schwefel- oder chlorhaltigen mit Mennige oder mit chromsaurem Bleioxyd. Das in den hintern Theil der Röhre bei *CE* einzuschiebende Schiffchen ist 30 Centimeter lang. Bei Analysen von Substanzen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, füllt man es mit mässig geglühtem Kupferoxyd, bei Analysen schwefel-, chlor- oder bromhaltiger Substanzen mit geschmolzenem und gepulvertem chromsaurem Bleioxyd. Zum Auffangen des bei der Verbrennung producirten Wassers wendet Cloëz ein U-förmiges, mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefülltes Rohr an, dann folgt der Kaliapparat und ein U-förmiges, mit Kalihydratstückchen gefülltes Rohr. Die durch das Verbrennungrohr zu leitende Luft lässt Cloëz zuerst durch ein kleines, verdünnte Kalilauge enthaltendes Fläschchen, in dessen Flüssigkeit die luftzuführende Röhre nur eben eingetaucht, streichen, dann durch einen stehenden, am unteren Ende eingeeengten Cylinder, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält (Fig. 61 auf S. 215), dann durch zwei lange, wagerecht befestigte Röhren mit aufgebogenen Enden, von denen das erste mit porösem Chlorcalcium, das zweite mit Kalihydratstückchen gefüllt ist.

Soll eine nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende feste Substanz verbrannt werden, so füllt man, wie erwähnt, die beiden Schiffchen mit Kupferoxyd, erhitzt das Rohr, so weit es im Ofen liegt und leitet 10 bis 15 Minuten lang einen langsamen Luftstrom hindurch; das vordere Ende bleibt offen. Man lässt alsdann den das Schiffchen *CE* enthaltenden Theil des Rohres erkalten, fasst das Rohr mit der Zange (Fig. 142), nimmt den Stopfen *A*

Fig. 142.



weg, zieht das Schiffchen heraus und lässt es in einem besonderen, nur zu diesem Zwecke bestimmten geschlossenen Eisenrohre erkalten, wenn man nicht vorzieht, es in dem Verbrennungrohr erkalten zu lassen. Sobald das Schiffchen hinlänglich abgekühlt ist, so dass Verflüchtigung oder Zersetzung der zuzumischenden organischen Substanz nicht mehr zu befürchten ist, zieht man es mit der Zange heraus, stellt es auf ein dünnes Kupferblech und streicht mittelst des gestielten Hakens von polirtem Eisen (Fig. 143) einen

Theil des Kupferoxydes in die kleine Schaufel von Messingblech (Fig. 144). Man vertheilt jetzt rasch die zu verbrennende Substanz in der ganzen

Fig. 143.



Fig. 144.



Länge des Schiffchens auf die gebliebene Kupferoxydschicht, schüttet die in der Schaufel enthaltene rasch darauf, schiebt das Schiffchen sofort in die Verbrennungsröhre, welche man zuvor mit den Absorptionsapparaten

verbunden hat, schliesst das Rohr auch hinten mit seinem Kork und lässt die Luft langsam durch den Apparat streichen. Man leitet alsdann die Verbrennung wie gewöhnlich, d. h. man erhitzt die Substanz von vorn nach hinten fortschreitend, während man den mittleren und vorderen Theil der Röhre im Glühen erhält. Den Gang der Verbrennung und ihr Ende erkennt man aus der Vergleichung der in das Kalifläschchen des Luftreinigungsapparates einerseits und in den gewogenen Kaliapparat andererseits eintretenden Gasblasen. Nach der Beendigung nimmt man die gewogenen Absorptionsapparate weg, fährt mit dem Erhitzen der Röhre unter Durchleitung eines stärkeren Luftstromes fort, um das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren, und schreitet dann sofort zur folgenden Analyse.

Flüssige nicht flüchtige Substanzen behandelt man in gleicher Weise, indem man sie mit Hülfe eines ausgezogenen Röhrchens auf die Kupferoxydschicht im Schiffchen *CE* bringt und ihr Gewicht durch Zurückwägen des Röhrchens bestimmt. — Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Amylen, Benzin etc.) wägt man in einer kleinen verstopften Röhre mit ausgezogenem Ende ab. Nach Wegnahme des Stöpfchens legt man das Röhrchen auf die in dem Schiffchen *CE* befindliche Kupferoxydschicht und zwar an das Ende des Schiffchens, schiebt dieses in das Verbrennungsrohr und lässt einen langsamen Luftstrom die Röhre durchstreichen, deren vordere Hälfte rothglühend ist. Genügt der Luftstrom nicht, die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur dem Kupferoxyd zuzuführen, so erhitzt man den Theil des Rohres, in welchem sich die zu verbrennende Flüssigkeit befindet, zuletzt von vorn nach hinten fortschreitend.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen ersetzt man das mit Kupferoxyd gefüllte Schiffchen *D* durch ein mit Kupferdrehspänen gefülltes Kupferschiffchen, deren erst oxydirte Oberfläche durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt worden ist. Der Luftstrom muss alsdann besonders langsam und erst gegen Ende etwas stärker sein, damit der vordere Theil des Schiffchens immer noch metallisch und somit fähig bleibt, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu reduciren.

Bei Analysen schwefelhaltiger, chlor-, brom- oder jodhaltiger Substanzen wendet man im Schiffchen *CE* chromsaures Bleioxyd und im Schiffchen *D* vollkommen trockne Mennige oder ebenfalls chromsaures Bleioxyd an und erhitzt das vordere Schiffchen nur zur beginnenden Rothgluth, damit der Inhalt desselben nicht schmelze.

Bei der Verbrennung organischer Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, wählt man zur Aufnahme derselben ein Porzellanschiffchen, welches man auf einem Platinblech mit aufgebogenen Rändern mit Hilfe eines an diesem befestigten Drahtes bis an die bleibende Kupferoxydschicht in der Mitte des Rohres schiebt. Nachdem die Producte der trockenen Destillation verbrannt sind, verbrennt schliesslich die gebliebene Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der durchgeleiteten Luft. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. der graphitartigen Kohle, welche sich in Gasretorten ablagert, dauert die Operation zwar etwas länger, als wenn man Sauerstoff anwendet, die Resultate fallen aber nach Cloëz eben so genau aus.

Auch zur Bestimmung des Stickstoffes aus dem Volum nach dem Dumas'schen Principe (§. 185 aa.) lässt sich, nach Angabe des Verfassers, der beschriebene Apparat benutzen. Das vordere Schiffchen wird alsdann mit oxydirt gewesenen und reducirten Kupferdrehspänen, das hintere mit Kupferoxyd und der Substanz beschickt. In das hintere Ende des Rohres leitet man mittelst einer durch einen Hahn absperrbaren Röhre reine Kohlensäure ein, bis alle Luft aus demselben ausgetrieben ist. Sobald dieses der Fall, sperrt man durch Schliessen des genannten Hahnes die Kohlensäure ab, bringt das vorn am Rohre befestigte Gasleitungsrohr unter den mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Cylinder, erhitzt die zuvor nur in der Mitte und vorn zum Glühen gebrachte Röhre nun auch nach hinten zu, hebt zuletzt den Cylinder so weit thunlich, um den Quecksilberdruck möglichst zu verringern, und leitet nun, nach Oeffnung des Hahns, Kohlensäure durch das Rohr, bis alles Stickgas in den Cylinder übergeführt ist. Die Einzelheiten des Verfahrens sind im Uebrigen im §. 185. aa. nachzusehen. Bei Construction des Kohlensäureentwicklungsapparates muss darauf gesehen werden, dass dem Gase die nöthige Spannung gegeben werden kann, um den Quecksilberdruck zu überwinden.

III. Aequivalentbestimmung der organischen Verbindungen.

Die Methoden, nach welchen man das Aequivalent organischer Verbindungen bestimmt, weichen je nach den Eigenschaften derselben wesentlich von einander ab. Im Allgemeinen lassen sich drei Verfahrensweisen unterscheiden, die zu dem genannten Zwecke hinführen.

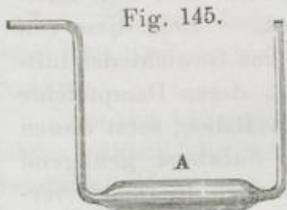
§. 193.

1. Man ermittelt die Menge eines Körpers von bekanntem Aequivalent, die sich mit der ihrem Aequivalente nach zu bestimmenden Substanz in einer gut charakterisirten Verbindung vereinigt findet.

Auf diese Weise bestimmt man das Aequivalent der organischen Säuren, der organischen Basen und vieler indifferenten Körper, welche die Fähigkeit haben, mit Basen oder Säuren Verbindungen einzugehen. — Wie aus den erhaltenen Resultaten das Aequivalent berechnet wird, werden wir unten bei „Berechnung der Analysen“ sehen; hier sprechen wir nur von der Ausführung.

a. *Bei organischen Säuren* bestimmt man das Aequivalent am liebsten aus dem Silbersalz, weil man dabei fast immer sicher sein kann, dass man nicht mit einer basischen oder wasserhaltigen Verbindung zu thun hat, und weil die Analyse ausserordentlich einfach ist. — Nicht selten werden jedoch auch andere Salze, so namentlich die Blei-, Baryt-, Kalkverbindungen angewandt. (Bei Bleiverbindungen muss man besonders darauf achten, dass man nicht basische Salze für neutrale hält, bei Baryt- und Kalksalzen hingegen, dass man nicht wasserhaltige Salze als wasserfrei betrachtet.) — Die Ausführung dieser Bestimmungen ist im vierten Abschnitte bei den betreffenden Basen ausführlich besprochen.

b. *Bei organischen Basen*, welche mit Schwefelsäure, Salzsäure oder einer anderen leicht bestimmbaren Säure gut krystallisirbare Salze bilden, kann man das Aequivalent einfach dadurch bestimmen, dass man in einer abgewogenen Menge die Quantität der Säure nach den gewöhnlichen Methoden ermittelt. — Krystallisiren die Salze nicht, so bringt man, nach v. Liebig, eine abgewogene Menge des getrockneten Alkaloids in eine Trockenröhre (Fig. 145), bestimmt das Gewicht derselben, leitet längere Zeit einen langsamen Strom von wohlgetrocknetem salzsauren Gas, zuletzt (während man die Röhre auf 100° C. erhitzt, Seite 55, Fig. 32), Luft hindurch und bestimmt die aufgenommene Salzsäure aus der Gewichtszunahme der Röhre. — Zur Controle kann man die salzsaure Verbindung in Wasser lösen und das Chlor mit Silberlösung fällen. — Auch aus den unlöslichen Doppelsalzen, welche man beim Füllen der salzsauren Basen mit Platinchlorid erhält, lässt sich das Aequivalent derselben bestimmen. Sie werden vorsichtig (§. 124) geglüht, und das zurückgebliebene Platin wird gewogen.



c. *Bei indifferenten Körpern* hat man öfters keine andere Wahl, als das Aequivalent aus der Bleiverbindung zu bestimmen, indem manche dieser Körper mit anderen Basen entweder gar keine oder keine rein darstellbaren Verbindungen eingehen. Bleibt hierbei über den Werth des Aequivalents auch leicht ein Zweifel, weil sich das Bleioxyd oft in verschiedenen Verhältnissen mit den Substanzen verbindet, so ist die Analyse solcher Verbindungen doch stets von Interesse, weil man daraus erfährt, ob die Substanz sich als solche mit dem Bleioxyd verbindet, oder ob bei der Verbindung Wasser austritt.

Zuweilen gehen organische Substanzen auch mit Wasser feste und krystallisirbare Verbindungen ein, aus deren Analyse sich das Aequivalent derselben ableiten lässt.

§. 194.

2. Man bestimmt das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung.

Von den vielen Methoden, welche zur Erreichung des genannten Zweckes in Vorschlag gekommen sind, beschreibe ich im Folgenden nur diejenigen zwei, welche in den Laboratorien als die einfachsten und zweckmässigsten häufiger ausgeführt werden. Bei allen Dampfdruckbestimmungen ist es erforderlich, dass die Temperatur, bei der sie vorgenommen werden, hinreichend hoch über dem Siedepunkte der betreffenden Substanzen liegt, so dass die Dämpfe den Ausdehnungscoefficienten der Gase besitzen. Die ausserordentliche Wichtigkeit dieses Satzes ergibt sich daraus, dass man bei den den Siedepunkt nur wenig übersteigenden Temperaturen höhere Dampfdrücke findet. Dieselben nehmen mit steigender Temperatur ab und werden erst bei einer bestimmten Grenze constant.

A. *Verfahren von Dumas.*

Die Umriss dieser Methode sind folgende: Man wägt ein mit trockener Luft gefülltes Glasgefäss, dessen Inhalt später ermittelt wird, berechnet, wie viel die Luft wiegt, die es bei der Temperatur und dem Luftdrucke, bei denen die Wägung gemacht wurde, fasst, — zieht diese von dem erst erhaltenen Gewichte ab, und kennt somit das Gewicht des luftleeren Gefässes. — Man bringt alsdann die Substanz, deren Dampfdruck man bestimmen will, in überschüssiger Menge in den Ballon, setzt diesen so lange einer gleichmässigen, den Siedepunkt der Substanz genügend übersteigenden Temperatur aus, bis der Körper gänzlich in Dampf verwandelt und der Ueberschuss derselben nebst der zuvor im Ballon enthalten gewesenen Luft herausgetrieben ist, verschliesst sodann das Glasgefäss luftdicht, wägt es und zieht von dem erhaltenen Gewicht das des luftleeren Gefässes ab. Man kennt so das Gewicht des Dampfes bei gegebenem Volum und hat demnach die Anhaltspunkte zur Berechnung des specifischen Gewichtes desselben. Dass das Resultat nur dann richtig sein könne, wenn man das Volum der Luft und des Dampfes zuerst auf normalen Barometerstand und gleiche Temperatur reducirt, dass man demnach Barometer- und Thermometerstand kennen müsse sowohl bei der ersten Wägung, wie beim Verschliessen des mit Dampf erfüllten Gefässes, bedarf keiner Erwähnung.

Diese Methode ist, wie sich von selbst versteht, nur bei den Körpern anwendbar, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen; sie liefert nur dann genaue Resultate, wenn man absolut reine Substanzen anwendet. —

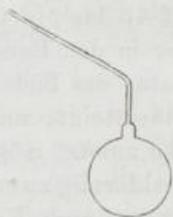
Wir beschreiben hier bloss die praktische Ausführung und verweisen hinsichtlich der Correction und Berechnung der Resultate, sowie in Betreff der Schlüsse, die man daraus auf die Zusammensetzung der Körper ziehen kann, auf „Berechnung der Analysen“ §. 204.

a. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die Substanz. Man bedarf von derselben 6 bis 8 Gramm. Ihr Siedepunkt muss einigermaassen genau bekannt sein.

2. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse. Man nimmt einen gewöhnlichen Ballon aus reinem, blasenfreien Glase von 250 bis 500 Cubikcentimeter Inhalt, spült ihn mit Wasser sauber aus, trocknet ihn vollkommen, pumpt ihn luftleer, lässt trockene Luft eintreten, und wiederholt dies nochmals (hierzu dient der §. 174 Fig. 105 abgebildete Apparat). Man erweicht alsdann den Hals des Ballons nahe am Bauche vor der Lampe und zieht ihn in der Weise aus, dass man ein Gefäss von der in Fig. 146 dargestellten Form erhält.

Man schneidet die äusserste Spitze ab und schmelzt die Kanten über Fig. 146. der Weingeistlampe ein wenig rund. — (Da diese Spitze



später schnell und fest zugeschmolzen werden muss, so ist es sehr zweckmässig, das Glas des Ballons in dieser Hinsicht erst kennen zu lernen, was am einfachsten geschieht, indem man versucht, die an dem abgezogenen ursprünglichen Halse des Ballons befindliche Spitze zuzuschmelzen; — lässt sich dasselbe nicht leicht bewerkstelligen, so ist der Ballon unbrauchbar.)

3. Ein eisernes oder kupfernes Kesselchen zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welcher der Ballon erhitzt werden soll (siehe Fig. 147, S. 626).

Was die Flüssigkeit in dem Kesselchen betrifft, so muss man eine solche wählen, die mindestens 30 bis 40° C. über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden kann. Mit Wasser oder Oel lassen sich fast alle Bestimmungen ausführen. Ein Chlorcalciumbad ist aber, wenn seine Temperatur (die sich bei völliger Sättigung bis 180° C. steigern lässt) hinreicht, angenehmer als ein Oelbad, weil sich der Kolben leichter reinigen lässt.

4. Ein Apparat zur Befestigung des Ballons. Man verfertigt sich denselben leicht selbst aus einem Stabe und Eisendraht. Derselbe wird bei der Operation in einen Retortenhalter gespannt, siehe Fig. 147.

5. Quecksilber, und zwar eine Quantität, welche mehr als hinreicht, den Ballon damit anzufüllen.

6. Eine genau calibrierte Messröhre von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt.

7. Gas- oder Weingeistlampe und Löthrohr.

8. Ein genaues Barometer.

9. Ein genaues Thermometer, mit entsprechend hoher Scala.

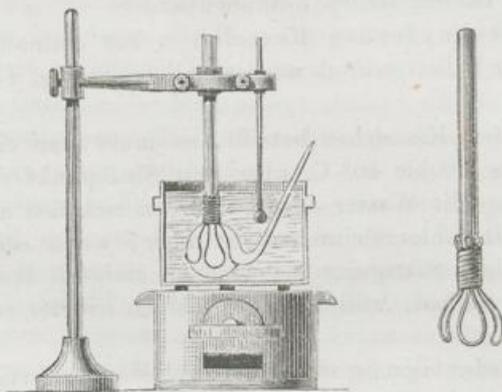
b. *Ausführung.*

α. Man legt den Ballon auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Gleichzeitig stellt man ein Thermometer in das Gehäuse der Wage. — Den Ballon lässt man 10 Minuten auf derselben liegen und beobachtet, ob sein Gewicht sich gleich bleibt. Sobald es sich unverändert zeigt, notirt man die Temperatur, welche das daneben stehende Thermometer angibt, sowie den Barometerstand.

β. Man erhitzt den Ballon gelinde und taucht seine Spitze in die entweder an und für sich flüssige, oder durch gelinde Wärme geschmolzene, etwa 8 Grm. betragende Substanz tief ein. (Hat dieselbe einen hoch liegenden Schmelzpunkt, so muss man nicht bloss den Bauch des Kolbens, sondern auch dessen Hals und Spitze erwärmen, damit die eintretende Flüssigkeit in demselben nicht erstarre.) Sobald der Ballon sich abkühlt (was bei sehr flüchtigen Substanzen durch Auftröpfeln von Aether zu befördern ist), tritt die Flüssigkeit in denselben ein und breitet sich darin aus. Mehr als 5 bis 7 Grm. lässt man nicht hineintreten.

γ. Man erhitzt den Inhalt des Kesselchens (a. 3.) auf 40 bis 50° C. und befestigt alsdann den Ballon, wie auch ein Thermometer in dem Bade, so wie es Fig. 147 zeigt. Man steigert jetzt die Temperatur des Bades, bis sie den Siedepunkt der Substanz um 30 bis 40° C. übersteigt, und bemüht sich (bei einem Chlorcalcium- oder Oelbad), dieselbe zuletzt möglichst gleichförmig zu erhalten, was durch Regulirung des Feuers zu bewerkstelligen ist. Sobald die Temperatur im Kolben etwas über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist, strömt ihr Dampf aus der Spitze aus. Die Stärke des Stromes nimmt mit der Temperatur des Bades zu; allmählich aber lässt derselbe nach und zuletzt

Fig. 147.



(etwa nach $\frac{1}{4}$ Stunde) hört er ganz auf. Sollte sich in der aus dem Bade hervorragenden Spitze ein wenig Dampf zu Tröpfchen verdichtet haben, so fährt man unter derselben mit einer glühenden Kohle einigemale hin und her, wodurch dieselben sogleich verflüchtigt werden. Sobald endlich bei der gewünschten Temperatur völliges Gleichgewicht eingetreten ist, schmelzt man die Spitze mit Hülfe einer Lampe und eines Löthrohres rasch und vollständig zu und notirt unmittelbar darauf den Thermometerstand. — Die Gewissheit, dass die Spitze hermetisch verschlossen

sei, erhält man, wenn man die aus dem Bade hervorragende Spitze durch Anblasen mit dem Löthrohre abkühlt. Von dem Dampfe verdichtet sich alsdann eine kleine Menge, und diese bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Capillaranziehung in dem Ende der Röhre festgehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht. — Man beobachtet alsdann auch den Barometerstand noch einmal und notirt ihn, falls er sich seit der ersten Beobachtung verändert haben sollte.

δ. Man nimmt den zugeschmolzenen Ballon aus dem Bade, wäscht ihn nach dem Erkalten aufs Sorgfältigste ab, trocknet ihn vollkommen und wägt ihn wie oben.

ε. Man taucht seine Spitze der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht unweit des Endes einen Feilstrich und bricht die Spitze ab. Alsobald stürzt das Quecksilber in den Ballon, indem durch Verdichtung des Dampfes ein luftleerer Raum in demselben entstanden ist. (Man legt hierbei den Bauch des Ballons in die hohle Hand und diese auf den Rand der Wanne.) Enthielt der Ballon beim Zuschmelzen keine Luft mehr, so füllt sich derselbe jetzt vollkommen mit Quecksilber, im anderen Falle bleibt eine Luftblase in demselben. In beiden Fällen misst man das im Ballon befindliche Quecksilber, indem man es in die graduirte Röhre (a. 6.) ausgiesst, im letzten füllt man den Ballon alsdann mit Wasser, und misst auch dieses. Die Differenz beider Messungen gibt die Menge der Luft an.

Auf die so erhaltenen Resultate, welche bei guter Ausführung der Wahrheit sehr nahe kommen, gründet man nun die Berechnung, wie unten bei „Berechnung der Analysen“ §. 204 gezeigt werden wird.

B. Verfahren von Gay-Lussac.

Während bei dem Dumas'schen Verfahren die Substanz nachträglich gewogen wird, deren Dampf einen bekannten Raum unter bestimmten Umständen erfüllt hat, wird bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren ermittelt, welchen Raum der Dampf einer zuvor abgewogenen Substanzmenge unter bestimmten Umständen einnimmt. — Man führt die Methode zweckmässig in der von H. Schiff modificirten Art*) aus. Der Apparat zeichnet sich durch Einfachheit aus, ist aber nur für Temperaturen unter 200° C. anwendbar, hauptsächlich aber für Temperaturen unter 100° C. geeignet.

Der zum Messen des Dampfvolums bestimmte Cylinder *a* (Fig. 148 a. f. S.) sei 30 bis 35 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit; er ist zum offenen Ende hin mit einer Millimetertheilung versehen; eine vorher zu entwerfende Tabelle gibt an, wieviel Cubikcentimeter die Röhre bis zu jedem Theilstriche fasst (Seite 26). — Der äussere Glascylinder *b* sei etwa 40 Centimeter lang und entsprechend weit. Die innere Höhe

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 320.

desselben muss in Millimetern genau bekannt sein. — Der mit Blei ausgegossene Handgriff *c* umfasst mittelst vier federnder Zungen das geschlossene Ende der Messröhre. Sein Gewicht muss genügen, um die mit Dampf gefüllte Röhre niederzudrücken, also im Hinblick auf die angegebenen Dimensionen des Messcylinders ungefähr 130 Grm. betragen. Seitlich trägt der Griff ein Häkchen, an welches das Thermometer aufgehängt wird.

Fig. 148.



In den äusseren Cylinder *b* bringt man eine etwa 15 Millim. hohe Quecksilberschicht. Den Messcylinder füllt man vollkommen mit Quecksilber, am besten mit darin ausgekochtem, und stürzt ihn in eine flache Quecksilberwanne um. Man bringt nun eine gewogene Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit in ein vor der Lampe ausgeblasenes dünnwandiges Glaskügelchen (Fig. 149), lässt dasselbe

Fig. 149.



in dem mit Quecksilber gefüllten Messcylinder aufsteigen, und transportirt denselben mit Hilfe eines langgestielten Eisenlöffels von der Form,

wie man sie bei Verbrennungen in Sauerstoffgas anzuwenden pflegt, in den weiteren Cylinder.

Das Springen des Glaskügelchens und die Damdbildung wird dadurch veranlasst, dass man den äusseren Cylinder *b* vorsichtig und bis zum Rande mit einer Flüssigkeit füllt. Je nach dem Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz nimmt man hierzu entweder siedendes Wasser oder irgend eine Salzlösung, am besten etwas verdünntes Glycerin oder eine Lösung von Chlorcalcium in verdünntem Glycerin. Das spezifische Gewicht der heissen Flüssigkeit ist auf geeignete Art (nach H. Schiff mittelst eines Aräometers) zu bestimmen. Der äussere Cylinder steht auf einem starken, niedrigen Dreifuss in einer kleinen Glaswanne; dieselbe nimmt die bei der Damfbildung überfließende Flüssigkeit auf, und man füllt sie ausserdem noch nahezu bis zum Niveau des Quecksilbers im äusseren Cylinder mit der heissen Flüssigkeit, damit auch dieses die entsprechende Temperatur annehme. Nach wenigen Minuten ist die Abkühlung derart verlangsamt, dass man das Dampfvolument stationär betrachten kann. Man notirt Thermometer- und Barometerstand,

den Stand des Quecksilbers in der Messröhre, sowie den an der Scala der Messröhre abzulesenden des Quecksilbers im äusseren Cylinder und schreitet alsdann zur Berechnung nach §. 204.

C. Die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern von hohen Siedepunkten geschieht nach der Methode von Deville und Troost*), in Betreff deren ich auf die Originalabhandlung verweise.

§. 195.

3. Eine grosse Anzahl indifferenter Körper lassen sich mit Basen oder Säuren schlechterdings nicht verbinden, oder nur zu Verbindungen, aus denen sich das Aequivalent nicht gut ableiten lässt. In solchen Fällen bestimmt man das Aequivalent derselben, indem man durch Einwirkung von Säuren, Basen, Halogenen etc. Spaltungs-, Substitutions- oder sonstige Umwandlungsproducte darstellt, deren Aequivalent bekannt ist oder bestimmt werden kann, — oder man erschliesst es aus der Bildungsweise der fraglichen Verbindung. Man nimmt in diesen Fällen dasjenige Aequivalent als das richtige an, welches die einfachste Erklärung der Entstehungs- und der Zersetzungsprocesse gestattet. — Diese Art der Aequivalentbestimmung greift demnach tief in die organische Chemie ein und kann, da sich allgemein anwendbare Verfahrensweisen nicht angeben lassen, hier nicht weiter besprochen werden.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 42.