und dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_9H_9AgO_3$ ganz entsprechend ergab.

Bestimmung der zur Verbrennung organischer
Stoffe nöthigen Sauerstoffmenge;
von *August Stromeyer*.

Der Sauerstoffgehalt einer organischen Substanz läßt sich nach v. Baumhauer *) direct bestimmen, indem man die Elementaranalyse mit Kupferoxyd in einer an beiden Enden offenen Röhre vornimmt, welche mit graduirten Cylindern in Verbindung stehen. Der eine derselben enthält Sauerstoffgas, welches nach Beendigung der Verbrennung hindurchgeleitet wird, um das entstandene metallische Kupfer wieder zu oxydiren. Der Verbrauch an Sauerstoff, welcher an beiden Cylindern gemessen wird, abgezogen von dem Sauerstoffgehalt der aufgefangenen Kohlensäure und des Wassers, giebt den der organischen Substanz. Versuche mit Kleesäure und kleesaurem Bleioxyd gaben auf diese Weise sehr genaue Resultate.

Schon Prout **) hat den Vorschlag gemacht, man solle, um den vom Kupferoxyd abgegebenen Sauerstoff zu bestimmen, den Rückstand in der Röhre mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, welche eine der Menge des Sauerstoffs

*) Diese Annalen XC, 230.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Bd. III, Abtheilung 1, S. 167 (1827).

entsprechende Quantität metallischen Kupfers ungelöst zurückläßt.

Ich habe, diesen Vorschlag verfolgend, das Kupfer nach einem von Fleitmann *) angegebenen Verfahren durch Auflösen des Rückstandes der Verbrennung in Salzsäure und Eisenchlorid und Titrirung des entstandenen Eisenchlorürs mit Chamäleon bestimmt :

Es war zu diesem Zwecke erforderlich, daß das anzuwendende Kupferoxyd kein Oxydul enthalte, welches bei der Darstellung durch Ausglühen des salpetersauren Oxyds in Tiegeln fast unvermeidlich sich durch die Ofengase bildet. Ich habe es mir deshalb aus kohlenisaurem Kupferoxyd ($2\text{CuO}, \text{CO}^2 + \text{HO}$) durch mäßiges Erhitzen in einem Glaskolben dargestellt. Letzteres war durch kochende Fällung von Kupfervitriol mit etwas mehr als seinem Aequivalent kohlenisauren Natrons bereitet. Man kann dazu ohne Nachtheil einen kupfernen Kessel anwenden, muß nur die Lösungen der Salze vorher filtriren, da sie oft Holzspänchen enthalten, so wie Beimengung von Papierfasern sorgfältig verhüten. Dann ist das daraus erhaltene Kupferoxyd aber auch ganz frei von Oxydul, löst sich vollständig in verdünnter Schwefelsäure, und die Lösung in Salzsäure giebt mit keinem der von Schiff **) angegebenen Reagentien z. B. molybdänsaurem Ammoniak, eine Anzeige darauf.

Das kohlenisaure Kupferoxyd selbst zur Verbrennung anzuwenden, ist nicht zu empfehlen, da wegen der starken Gasentwicklung leicht ein Herausschleudern aus der Röhre stattfindet. Auch ist es noch voluminöser wie das daraus erhaltene Oxyd, und dieses ist schon so leicht, daß es einen

*) Diese Annalen XCVI, 215.

**) Dasselbst CXII, 372.

dreimal größeren Raum einnimmt, wie das durch Glühen des salpetersauren Salzes erhaltene. Es verbrennt organische Substanzen mit großer Leichtigkeit, aber die Kohlensäure entwickelt sich zu rasch zur vollständigen Absorption im Kaliapparat, weshalb auch Liebig *) seinen Gebrauch zur Elementaranalyse widerräth. Aber zur Bestimmung der zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge eignet es sich gerade ganz vorzüglich, wenn man dabei auf die Auffangung des Wassers und der Kohlensäure verzichtet. Da es so ausnehmend reducibel ist, gebraucht man viel weniger davon, als sonst bei einer Elementaranalyse angewendet wird. Organische Stoffe, welche so viel oder mehr Sauerstoff enthalten, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, erfordern zu der Mengung etwa dreimal so viel desselben, wie der Berechnung nach nothwendig sein sollte, und die, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, viermal so viel. Ich habe dann der Sicherheit wegen allerdings noch eben so viel davor gegeben; indess erstreckt sich das reducirte Kupfer, außer bei flüchtigen Substanzen, wenig über das Gemenge hinaus.

Dem Kupferoxyde menge ich die Hälfte seines Gewichts von trockenem kohlensaurem Natron zu. Dieses Gemenge sintert beim Glühen und verbrennt dadurch die letzten Antheile der Kohle. Selbst schwer verbrennliche Substanzen, wie Steinkohle, werden dadurch ganz vollständig verbrannt, so daß beim Auflösen in Eisenchlorid keine Kohle zurückbleibt.

Der Schwefel in organischen Stoffen verbrennt damit vollständig zu schwefelsaurem Natron. — Das Chlor bildet Chlornatrium, wobei nicht zu vergessen ist, daß dadurch der Sauerstoff des Natrons ausgetrieben und zur Bildung

*) Handwörterbuch der Chemie, Bd. I, 374.

von Kohlensäure und Wasser verwendet wird. Das Chlor ist also hierbei wie Sauerstoff zu rechnen.

Auf die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zu Stickstoff enthaltenden organischen Körpern hatte ich Anfangs Verzicht geleistet, da der Gebrauch von vorgelegtem metallischem Kupfer, um das hierbei entstehende Stickstoffoxyd zu desoxydiren, hier natürlich ausgeschlossen war. Es scheint indeß, als müsse das kohlensaure Natron die Entstehung desselben verhindern, denn ich erhielt bei den Versuchen mit mehreren Stickstoffkörpern sehr nahe den berechneten Sauerstoffverbrauch *).

Nur die Nitroverbindungen und die salpetersauren organischen Basen, von welchen ich freilich bloß den salpetersauren Harnstoff versucht habe, ergaben einen bedeutend zu großen Verbrauch, so daß hier Stickstoffoxyd oder Oxydul entwichen sein muß.

Das aus kohlensaurem Kupferoxyd bereitete Oxyd läßt sich mit der organischen Substanz und dem kohlensauren Natron nicht gut in einem Mörser verreiben, weil es zu stark an demselben haftet; es reicht indessen hin, sie in einem glatten Schälchen mit einem kleinen Löffel gut zu vermengen. Man füllt sie dann mittelst eines Trichterchens in eine Glasröhre und giebt noch eben so viel Kupferoxyd davor. Das letztere habe ich gut gefunden wie Schießpulver zu körnen. Es wird mit $\frac{1}{10}$ kohlensaurem Natron und Wasser zu einer passenden Consistenz angemacht und durch ein Blechsieb mit Löchern von einer Linie Durchmesser gerieben, dann getrocknet und der feine Staub davon abgesiebt.

*) Es möchte danach zu empfehlen sein, bei der directen Bestimmung des Stickstoffs als Gas dem Kupferoxyde kohlensaures Natron zuzusetzen.

Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes oder bei kleinem Durchmesser durch eine Caoutchouc-röhre mit einem fein ausgezogenen Glasröhrchen. — Durch Aufklopfen auf einen Tisch stellt man einen Canal über dem Gemenge her. Sie wird dann in dem zur Elementaranalyse dienenden Ofen, von vorn nach hinten fortschreitend, in kleinen Stücken zum Glühen erhitzt.

Man lege sie dazu in eine aus Eisenblech gebogene, mit Pulver von Holzkohle oder besser Coaks gefüllte Rinne, wodurch man vor dem Zerspringen und Zusammenschmelzen besser gesichert ist. Nachdem die ganze Röhre glüht, schmilzt man die Oeffnung des Glasröhrchens mit dem Löthrohr zu und läßt erkalten. Um letzteres zu beschleunigen, kann man die Kohlen wegräumen und die Rinne mit der Röhre aus dem Ofen ziehen.

Hat man gute Glasröhren und ist die Hitze nicht zu stark gewesen, so kann man den Inhalt fast ganz in eine Digerirflasche ausschütten und das wenige anhängende in der Röhre selbst auflösen. Ist sie aber zusammengefallen oder von engem Durchmesser, so ist es am bequemsten, sie über einem Bogen Glanzpapier in Stücke zu zerbrechen, welche sich in die Flasche bringen lassen. Es läßt sich dies ohne Verlust ausführen, wenn man die Röhre Stellenweise über einer kleinen Spirituslampe erhitzt und dann mit einem nassen Haarpinsel einen Strich herummacht. Sie erhält dann Sprünge an dieser Stelle und läßt sich nun ohne Gewalt zerbrechen, so daß nichts umherspringt.

Ich habe auch die ganze Röhre, nachdem ich die Spitze abgebrochen hatte, in eine weitere Glasröhre gesteckt und darin mit dem Auflösungsmittel erhitzt; indess ist das Kochen schwierig darin, und das Zerbrechen gelingt recht gut.

Zu meinen ersten Versuchen habe ich nach Fleitmann's Vorschrift Eisenchlorid und Salzsäure angewendet, nachher

aber dieselben gegen schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$) und verdünnte Schwefelsäure vertauscht, weil das hier entstehende schwefelsaure Eisenoxydul viel weniger empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, wie das Eisenchlorür ist. Bei dem letzteren mußte man sich mit der Titrirung beeilen, während eine mit schwefelsaurem Eisenoxyd erhaltene Lösung, welche verdünnt in einer offenen Flasche gestanden hatte, sich noch am anderen Tage ganz unverändert zeigte. — Auch war es nicht erforderlich, das Wasser zur Verdünnung vorher durch Kochen von Luft zu befreien.

Man könnte die Eisenlösung ganz entbehren und den Inhalt der Röhre bloß in Salzsäure lösen, da genug Kupferoxyd noch vorhanden ist, um alles metallische Kupfer in Chlorür zu verwandeln. Durch Zusatz von Kochsalz kann man letzteres bei der nöthigen Verdünnung aufgelöst erhalten. Allein dieß ist durchaus nicht zu empfehlen, weil die Kupferchlorürlösung gar zu schnell sich an der Luft oxydirt.

Ich habe eine Auflösung mit etwa 8 pC. Eisenoxyd von passender Concentration gefunden. Da man aus der Elementaranalyse schon die zur Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge kennt, welche diese directe Bestimmung nur controliren soll, so kann man die zur Oxydation des entstandenen Kupfers nöthige Menge von Eisenoxyd berechnen. 1 Atom Fe^2O^3 (80) giebt 1 Atom O (8) an 1 Atom Cu ab. Man bedürfte also zehnmal so viel Fe^2O^3 , wie das Kupferoxyd an Sauerstoff abgegeben hat. Dabei würde jedoch die Auflösung des Kupfers zu träge vor sich gehen. Man verdoppelt deshalb die gefundene Menge, wobei die Lösung rasch von Statten geht. Der EisenoxydLösung, welche natürlich ganz frei von Oxydul, so wie von Salpetersäure sein muß, setzt man etwas mehr destillirte, oder wenigstens von Stoffen, welche das Chamäleon reduciren, freie Schwefelsäure zu, wie

das angewandte Kupferoxyd und kohlensaure Natron erfordern. Die Digerirflasche verschließt man mit Mohr's *) Caoutchoucventil und erhitzt sie auf einem kleinen Sandbade über der Spirituslampe, bis alles Kupfer gelöst ist, wozu man eine Zeit lang kochen lassen muß. Wenn die Hitze bei der Verbrennung nicht zu stark gewesen ist, nimmt dieses Lösungsmittel Alles auf, so daß die Stücke der Glasröhre ganz entfärbt werden. Bei zu starker Hitze bilden sich aber rothe Flecke am Glase, vermuthlich ein Kupferoxydulsilicat, welche der Einwirkung desselben widerstehen. Diese lösen sich nun in Eisenchlorid und Salzsäure. Nach dem Erkalten gießt man daher die schwefelsaure Lösung in eine Maßflasche, spült mit Wasser nach, sucht die etwa roth gefärbten Stellen der Röhre aus und kocht sie in einer kleineren Flasche mit Salzsäure und Eisenchlorid. Die erhaltene, stets nur sehr wenig betragende Lösung vereinigt man mit der schwefelsauren, bringt durch Wasserzusatz auf ein bestimmtes Volumen, schüttelt sorgfältig durch und titirt nun davon abgemessene Antheile, z. B. $\frac{1}{4}$ der Lösung, mit Chamäleon. — Die verdünnte Lösung muß die Farbe des Kupfervitriols haben; ist sie gelbgrün, so fehlt es an Schwefelsäure, wovon man dann noch etwas zusetzt.

Eine Auflösung von Kupferoxyd, wenn auch ganz frei von Oxydul, erfordert mehr Chamäleon zur Röthung, wie ein gleiches Volumen Wasser, weil die blaue Farbe der Lösung erst durch die rothe des Chamäleons aufgehoben wird, so daß sie fast ganz wasserhell erscheint. — Auch das schwefelsaure Eisenoxyd vermehrt etwas den Verbrauch an Chamäleon. Um den daraus entstehenden Fehler zu verbessern, löst man von dem zur Verbrennung benutzten Kupferoxyd — reinem und gekörntem — so viel, wie in dem

*) Lehrbuch der Titirmethode Bd. I, 144.

zur Titrirung benutzten Antheile der Lösung enthalten ist, in verdünnter Schwefelsäure auf, setzt auch den darauf kommenden Antheil schwefelsaures Eisenoxyd zu, verdünnt eben so stark wie vorher, und setzt nun von demselben, aber hierzu zweckmäfsig zehnfach verdünnten, Chamäleon bis zur Entfärbung und Röthung zu. Die verbrauchte Menge Chamäleon wird dann von der vorhin erhaltenen abgezogen.

Bei der Titrirung verdünne man so stark, dafs auf 100 CC. nur etwa 0,3 Grm. Kupferoxyd kommen, weil bei mehr die Flüssigkeit durch das Chamäleon nicht ganz entfärbt wird und defshalb die Röthung nicht so deutlich wahrzunehmen ist. Die letztere verschwindet bald wieder, aber die Farblosigkeit bleibt eine Zeit lang, so dafs man über den Punkt der vollendeten Oxydation nicht unsicher sein kann.

0,103 Grm. Rohrzucker wurden mit 1,5 Kupferoxyd und 0,75 kohlensaurem Natron gemengt und noch 1,5 CuO vorgelegt. Nach dem Glühen wurden sie in 30 CC. einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu 8 pC. Fe^2O^3 und 5 CC. destillirtem Vitriolöl gelöst und zu 250 CC. verdünnt. Davon wurden je 50 CC. zu 200 CC. verdünnt. Sie erforderten bei dreimaliger Wiederholung jedesmal genau 24,4 CC. Chamäleon. Es wurden nun 0,6 des angewandten Kupferoxyds in verdünnter Schwefelsäure gelöst, 6 CC. der Eisenoxylösung zugesetzt und ebenfalls zu 200 CC. verdünnt. Sie erforderten 0,5 CC. des Chamäleons zur deutlichen Röthung. Diese müssen von 24,4 abgezogen werden, bleiben also 23,9 oder fürs Ganze 119,5. — 22,5 des Chamäleons entsprechen 0,151 Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, also $119,5 = 0,80197$ Eisen oder 0,114567 Sauerstoff. Danach würde 1 Atom Rohrzucker ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$), Atomgewicht = 171, zur Verbrennung 190,2 Sauerstoff verbraucht haben, während die Theorie 192 (24 Atome O) verlangt.

Die Titirungen gleicher Antheile stimmten fast immer genau auf 0,1 CC. überein; angenommen indess, die Unsicherheit betrüge 0,1 oder hier 0,5 fürs Ganze, so wären das 0,00335 Fe oder 0,000478 O, was für 1 Atom Zucker (171) 0,79 O oder etwa $\frac{1}{10}$ Atom ausmacht. Leider geben nun fast alle meine Versuche, wie dieser, weniger Sauerstoffverbrauch wie die Theorie erfordert. Vielleicht ist die atmosphärische Luft in der Röhre die Hauptursache dieses Verlustes. Bei diesem Versuche hatte die angewendete Glasröhre einen Inhalt von 10 CC. Berechnet man den Raum, welchen Kupferoxyd und kohlensaures Natron einnahmen, nach ihrem spec. Gewichte und reducirt für Thermometer- und Barometerstand auf 0 und 760^{mm}, so vermindern die 10 CC. sich auf 8,75. Davon 20,9 pC. O = 1,8 CC. Da aber die Erwärmung allmähig ist, werden bis 100°, wo die organische Substanz noch unverändert ist, diese auf 1,3 CC. abnehmen. Das sind immer noch 1,8 Milligrm. Sauerstoff, und bei obigem Versuch mit Zucker beträgt der Verlust nur circa 1 Milligrm. Ich habe versucht, die atmosphärische Luft dadurch auszutreiben, dafs ich doppelt-kohlensaures Natron ans Ende der Röhre brachte und zuerst erhitzte. Es gewährte dies einigen aber nur geringen Nutzen. Hätte ich eine Luftpumpe zur Disposition gehabt, so würde ich Liebig's*) Apparat der Stickstoffbestimmung dazu versucht haben, bei welchem die Röhre mittelst eines dreischenkeligen Stückes mit einer 30 Zoll langen unter Quecksilber tauchenden Gasentbindungsröhre und mit der Luftpumpe verbunden wird. Durch Auspumpen und abwechselndes Füllen mit Kohlensäure, welche aus am Ende der Röhre angebrachtem kohlensaurem Kupferoxyd durch Erhitzen entwickelt wird, kann die Röhre gänzlich von atmosphärischer Luft befreit werden. Vielleicht

*) Handwörterbuch der Chemie Bd. I, 386.

gelingt es damit, sich dem theoretischen Verbrauch mehr zu nähern, als es mir möglich war. Bis jetzt ist der Verlust, wiewohl an sich nicht groß, doch noch zu hoch, um daraus den procentischen Sauerstoffgehalt der organischen Substanz nach v. Baumhauer zu berechnen, indem man den Verbrauch vom Sauerstoffgehalt der Kohlensäure und des Wassers, welche die Elementaranalyse geliefert hat, abzieht. Die Zahlen fallen zu hoch aus und können die Bestimmung aus dem Verlust nicht corrigiren. In der That ist dazu eine *sehr* genaue Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs nothwendig, denn da man bei der Analyse nur wenig Kohlensäure verliert und vom Wasser gewöhnlich etwas zu viel erhält, muß ein minus im Verbrauch den Sauerstoffgehalt der organischen Substanz zu hoch ausfallen machen. Selbst v. Baumhauer's sehr genauer Versuch mit Kleesäure giebt denselben ein wenig zu hoch und die Analyse einen kleinen Ueberschuß.

Da jedoch der Verlust bei meinen Versuchen sich meistens nur auf $\frac{1}{4}$ Atom und weniger Sauerstoff berechnet, möchte ich doch glauben, daß diese Probe eine nützliche Controle der durch Elementaranalyse und Atomgewichtsbestimmung gefundenen Resultate abgeben könne.

Da sie sehr leicht und schnell auszuführen ist, möchte man sich ihrer auch in vielen Fällen zur Bestimmung schon bekannter Körper bedienen können, bei welchen man jetzt wegen Mangel entscheidender Reactionen zur Elementaranalyse genöthigt ist.

Auch wird sie zur Bestimmung des Wärmeeffectes der Brennmaterialien anwendbar sein anstatt Berthier's Probe mit Bleioxyd, bei welcher nach dessen eigenen Versuchen *) ein Entweichen brenzlicher Producte nicht zu vermeiden ist.

*) Berthier, *Traité des essais* I, 378, z. B. Versuche mit Kleesäure, Weinsäure, Gummi u. s. w.

Nachdem neuere Untersuchungen die Unrichtigkeit von Welter's Gesetz erwiesen haben, und da ein gleiches Gewicht Sauerstoff, wenn es sich mit Wasserstoff zu Wasser verbindet, doppelt so viel Wärme entwickelt, wie mit Kohle zu Kohlensäure, kann freilich nur die Elementaranalyse genaue Zahlen liefern. Berthier's Probe wird indessen noch häufig angewendet, und die mit Kupferoxyd, welche nicht mehr Zeit und Kosten erfordert, würde doch genauere Resultate liefern. Ich habe bei einer Steinkohle, deren Zusammensetzung ich durch die Elementaranalyse bestimmt hatte, den danach berechneten Sauerstoffverbrauch sehr nahe durch diese Probe erhalten.

Die von mir mit einigen organischen Stoffen erhaltenen Resultate sind nun folgende :

Rohrzucker $C^{12}H^{11}O^{11}$. Atom 171 erfordert 24 At. O.

0,103 Grm. in dem oben angeführten Versuch gaben 190,2 O statt 192.

0,202 Grm. mit 3 Grm. CuO und 1,5 NaO, CO^2 gemengt und noch 3,0 gekörntes CuO vorgelegt. — In 50 CC. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd à 8 pC. Fe^2O^3 und 8 CC. destillirtem Vitriolöl gelöst und zu 1 Liter verdünnt. 250 CC. davon zu 500 verdünnt erforderten in zwei Versuchen 48,6 eines Chamäleons, von welchem 17,3 CC. = 1 Grm. schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak oder 0,020408 Sauerstoff waren. Es wurden nun 0,75 CuO und 0,75 gekörntes CuO in verdünnter Schwefelsäure gelöst, 12,5 CC. der Eisenoxydlösung zugesetzt und gleichfalls zu 500 CC. verdünnt. Sie erforderten 0,9 CC. Chamäleon zur Röthung, welche also von 48,6 abzuziehen sind = 47,7. Diese mit 4 multiplieirt geben 190,8 fürs Ganze = 0,225071 O. Das macht für 1 Atom Rohrzucker 190,5 O statt 192 (24 At.), also fast dasselbe Resultat, wie vorher.

Es ist nun wohl überflüssig, bei den anderen Versuchen wieder das jedesmalige Detail der Titrirungen anzuführen. Ich will nur die angewendeten Mengen der organischen Substanz und des damit gemengten Kupferoxydes angeben und für alle bemerken, dass dem letzteren stets die Hälfte seines

Gewichts von kohlensaurem Natron beigemischt war, dann aber noch eben so viel Kupferoxyd, entweder allein oder mit $\frac{1}{10}$ kohlensaurem Natron gekörnt, vorgelegt wurde.

Wo Eisenchlorid und Salzsäure angewendet wurden, habe ich es angemerkt, sonst ist schwefelsaures Eisenoxyd gebraucht.

Den Titer des Chamäleons habe ich mit Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst oder mit dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak genommen. Letzteres, worüber ich auf Mohr's Lehrbuch der Titirmethode *) verweise, ist bequemer, es muß aber richtig getrocknet sein. Etwas grössere Krystallbrocken schliessen leicht noch Mutterlauge ein. Es muß nahezu dasselbe Resultat geben, wie die darin enthaltene Menge Eisen ($\frac{1}{7}$) giebt. — Den Titer des Chamäleons habe ich täglich genommen, er verändert sich übrigens sehr langsam.

Milchzucker $C^{24}H^{22}O^{22} + 2 \text{ aq.}$ Atom 360 erfordert 48 At. O.

0,113 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,12013 O. 1 At. also 382,7 statt 384.

Kleesäure $C^2H^2O^6$. Atom 63 erfordert 1 At. O.

0,63 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,0797 O statt 0,08.

Weinstein $C^8H^5KO^{12}$. Atom 188,2 erfordert 10 At. O.

0,202 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,084797 O. 1 Atom also 78,92 statt 80.

Bleizucker $C^4H^3PbO^4 + 3 \text{ aq.}$ Atom 190 erfordert 8 At. O.

0,303 Grm. mit 1,5 CuO, mit Fe^2Cl^3 gaben 0,100218 O. 1 Atom also 62,84 statt 64.

Bernsteinsäure $C^8H^8O^8$. Atom 118 erfordert 14 At. O.

0,117 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,10929 O. 1 Atom also 110,2 statt 112.

Zu diesen Versuchen reichten Glasröhren von 10 bis 12 Zoll Länge und 2 Linien innerem Durchmesser hin.

Camphor $C^{20}H^{16}O^2$. Atom 152 erfordert 54 At. O.

0,102 Grm. wurden als kleine Körner mit 6 Grm. CuO in der Glasröhre (sie war 2 Fufs lang, 2 Linien im Durchmesser) mit einem Drahte gemengt und noch 8,0 gekörntes CuO vorgelegt. Gefunden 0,28991 O. 1 Atom also 432 (gerade 54 At.).

*) Bd. I, Seite 149.

Benzoësäure $C^{14}H^8O^4$. Atom 122 erfordert 30 At. O.

0,101 Grm. mit 3 CuO gaben 0,19638 O. 1 At. also 237,2 statt 240.

Zimmtsäure $C^{18}H^8O^4$. Atom 148 erfordert 40 At. O.

0,101 Grm. mit 4,5 CuO gaben 0,21714 O. 1 At. also 318,18 statt 320.

Harnsäure $C^{10}N^4H^4O^6$. Atom 168 erfordert 18 At. O.

0,1015 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,086014 O. 1 Atom also 142,35 statt 144.

Salmiak NH^4Cl . Atom 53,4 erfordert 3 At. O.

0,305 Grm. in Stücken ans Ende der Röhre, davor 3,0 CuO und 1,5 NaO, CO^2 . Das CuO war auf etwa $\frac{2}{3}$ der Länge reducirt. Mit Fe^2Cl^3 gab es 0,13494 O. 1 Atom also 23,62 O statt 24.

Kaliumeisencyanür $C^6N^3FeK^2 + 3 aq$. Atom 211,4. 2 Atome erfordern 31 At. O.

0,1 Grm. mit 1,5 CuO — 0,05839 O. 2 At. also 246,8 statt 248.

Kaliumeisencyanid $C^{12}N^6Fe^2K^3$. Atom 329,6 erfordert 30 At. O.

0,1015 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,074 O. 1 At. also 240,3 statt 240.

Die Richtigkeit der beim Kaliumeisencyanür und Cyanid gemachten Annahme, daß das Kupferoxyd das Eisen zu Eisenoxyd (Fe^2O^3) oxydire, ist freilich nicht erwiesen, aber doch für diese Untersuchungsmethode gültig, da hier aus 2 Fe, mögen sie sich zu Fe^2O^3 oder zu 2 FeO oxydiren oder ganz unverändert bleiben, beim Auflösen in (Fe^2O^3 , 3 SO^3) stets 6 At. FeO, SO^3 hervorgehen, welche 3 At. O vom Charnäleon aufnehmen.

1) $2 Fe + 3 CuO = Fe^2O^3 + 3 Cu$. Diese gelöst in :
3 SO^3 und 2 (Fe^2O^3 , 3 SO^3) = 3 (CuO, SO^3) + 6 (FeO, SO^3).

2) $2 Fe + 2 CuO = 2 FeO + 2 Cu$. Diese in :
2 SO^3 und 2 (Fe^2O^3 , 3 SO^3) = 2 (CuO, SO^3) + 6 (FeO, SO^3).

3) $2 Fe + 2 (Fe^2O^3, 3 SO^3) = 6 (FeO, SO^3)$.

Schwefelcyankalium C^2NKS^2 . Atom 97,2 erfordert 11 At. O.

0,1015 Grm. mit 2 CuO — 0,09107 O. 1 At. also 87,2 statt 88.

Da der Schwefel hier vollkommen zu Schwefelsäure (SO^3) verbrannte, so konnte dieses Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Polythionsäuren dienen. Ich habe den Versuch gemacht mit dem :

Unterschwefligsaurem Natron $NaO, S^2O^2 + 5 aq$. Atom 124,2 erfordert 4 At. O.

0,301 Grm. mit 1,5 CuO, 0,75 NaO, CO^2 , davor 2,5 gekörntes CuO. Gefunden 0,075495 O. 1 Atom also 31,2 O statt 32.

Die Schwefelbestimmung würde 2 At. SO^3 oder S^2O^6 liefern, wovon die zur Oxydation nöthig gefundenen 4 O abgezogen S^2O^2 lassen.

Salpetersaurer Harnstoff $C^2H^3N^3O^8$ oder $C^2H^4N^2O^8$, HO, NO⁵. Atom 123 erfordert 1 At. O.

1,235 Grm. mit 1,5 CuO verbrannte ruhig; 0,0927 O. 1 Atom also 9,23 statt 8.

Da der salpetersaure Harnstoff noch etwas gelblich war, wurde er nochmals sorgfältig gereinigt. Er war nun ganz weiß, gab aber kein besseres Resultat.

1,233 Grm. mit 1,5 CuO gaben 0,0928 O. 1 At. also 9,25 statt 8.

Bei der trockenen Destillation giebt er nach Pelouze *) Kohlen- säure, Ammoniak, Wasser und Stickstoffoxydul. Die Bildung des letz- teren hat sich hier also nicht verhindern lassen, jedoch sind von den 5 Atomen O (40) der Salpetersäure nur 1,25 damit entwichen, der Rest ist zu Kohlensäure und Wasser geworden.

Pikrinsaures Kali $C^{12}N^3H^2KO^{14}$ oder $C^{12}(NO^4)^3H^2KO^2$. Atom 267,2 er- fordert 18 At. O.

0,1015 Grm. mit 3 CuO verbrannte ganz ruhig. Gefunden 0,0462 O. 1 Atom also 121,6 statt 104.

Von den 12 At. O (96) der 3 At. NO⁴ sind also 17,6 entwichen, wohl als Stickstoffoxyd, 78,4 aber doch zu Wasser und Kohlensäure geworden.

Salpetersäure, organische Basen und Nitroverbindungen eignen sich danach für diese Probe nicht.

So weit reichen meine Versuche. Ich muß es nun dem Urtheil der Chemiker anheimstellen, ob diese Probe für die organische Analyse von Nutzen sein kann, wie ich dieses gehofft habe. Ich glaube, sie würde in den Händen derer, welche mehr Uebung in diesen Arbeiten haben, wie ich, noch wesentlich verbessert werden.

*) Gmelin, Bd. IV, 296.

Hannover, den 23. August 1860.