Ueber die Anwendung von Gas als Brennmaterial bei organischen Analysen;

von *A. W. Hofmann.*

Die ausgedehnte und stets zunehmende Benutzung des Leuchtgases als einer Wärmequelle in chemischen Laboratorien mußte natürlich zu der Idee führen, dasselbe auch als Brennmaterial bei organischen Analysen zu benutzen. Mehrere verschiedene Einrichtungen sind zu diesem Zweck vorgeschlagen worden, aber keine derselben ist in allgemeineren Gebrauch gekommen. Die sich darbietenden Schwierigkeiten bestehen zuvörderst in der Hervorbringung einer hinlänglich hohen Temperatur, sodann in der Regulirung der Hitze, wie diese gerade für die Operation nothwendig ist. Um die Analyse mittelst der Hitze auszuführen, wie sie eine gewöhnliche Flamme von mit Luft gemengtem Gas giebt, wurde es nöthig gefunden, von Liebig's einfachem Verfahren abzugehen und zu der umständlicheren Methode zu greifen, die Verbrennung durch einen Sauerstoffstrom zu beendigen; um andererseits die Einwirkung der Wärme gehörig reguliren zu können, wurde eine Vorrichtung erdacht, die auf den ersten Blick complicirt erscheinen kann, aber mit genügender Leichtigkeit und Sicherheit wirkt, wenn sie auch wohl noch der Vereinfachung fähig ist.

Im Allgemeinen ist diese Vorrichtung nur wenig von derjenigen verschieden, welche bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittelst Weingeist angewendet wird; die Einrichtung wird durch Figur 1 genügend deutlich zu ersehen seyn. *A* ist der Verbrennungssofen, welcher durch die Röhren *a b c d* mit Gas gespeist wird, die ihrerseits mit

2 Paaren von Hähnen, *e* und *f*, in Verbindung stehen; ein an beiden Enden offenes und in der gewöhnlichen Weise unterstütztes Verbrennungsrohr *g* communicirt einerseits mit dem Chlorcalciumrohr *B*, einem Kaliapparat *C* und einem Kalirohr *D*, andererseits durch ein System von Trockenapparaten (einem Kalirohr *E*, einem Schwefelsäurerohr *F* und einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche *G*) mit den Gasometern *H* und *I*, deren eines mit Sauerstoff und das andere mit atmosphärischer Luft gefüllt ist. In der Waschflasche *G* kann man außerdem an den durchströmenden Luftblasen die Stärke des Gasstroms beurtheilen.

Der Ofen besteht aus drei getrennten, aus starkem Eisenblech gefertigten Abtheilungen *h*, *i*, *k*, welche durch ein starkes eisernes Gestelle *l m* unterstützt sind. Die Einrichtung dieser Abtheilungen bedarf nur kurzer Erläuterung; sie wird durch die Figuren 2 und 3 deutlich. *h* und *i* sind ein-

Fig 2.

fach rechtwinklige eiserne Kästen, unten offen und oben mit einem Drahtgewebe bedeckt, welche durch horizontale

Fig. 3.

durchlöcherter Gasröhren (*nn* in Fig. 2) gespeist werden. Die letzte Abtheilung *k* (Fig. 2) hat eine etwas complicirtere Einrichtung. Sie ist von den beiden anderen darin verschieden, daß sie durch die drei Zwischenwände *o p q* von Eisenblech in vier kleinere Kammern

getheilt ist und das Gas durch zwei Röhren statt durch eine zugeleitet wird. Die untere Gasröhre *rr* gleicht in jeder Beziehung der Gasröhre *nn* in den beiden anderen Abtheilungen. Die obere Gasröhre *ss* hingegen speist zwei Reihen aufrechtstehender feiner Röhren (ungefähr wie die in Leslie's Gasbrenner), deren Enden durch das die Abtheilung oben bedeckende Drahtgewebe hindurch stehen (Fig. 3). Beide Gasröhren sind mit luftdicht schließenden Kolben versehen, welche es möglich machen, daß man die durch diesen Theil des Apparats hervorgebrachte Hitze ganz so regeln kann, wie es gerade die Analyse erfordert. Figur 3 zeigt, wie das Gestelle *x*, welches das Verbrennungsrohr trägt, über dem Drahtgewebe-Deckel angebracht ist. Es ist mit einer Reihe von Löchern *a* versehen, so daß ein Luftstrom eintreten kann, welcher die Flamme um das Verbrennungsrohr schlagen läßt; die Figur zeigt außerdem eins der Seitenstücke *y*, welche mittelst der Zungen *z* sich an das Gestelle befestigen lassen, so daß eine Art Dom entsteht, von welchem die Hitze niederwärts gegen das Verbrennungsrohr reflectirt wird.

Die Verbrennung wird in folgender Art ausgeführt. Ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr, welches um

2 bis 3 Zoll länger als der Verbrennungsofen ist, wird mit einer Schichte Kupferoxyd gefüllt, so daß diese der Länge der zwei Abtheilungen *h* und *i* entspricht; dann wird es in den Verbrennungsofen gelegt und das eine Ende mit den Trockenapparaten *E*, *F* u. s. w. verbunden; das andere Ende bleibt noch offen. Das Rohr wird dann mittelst der von allen drei Abtheilungen gegebenen Flammen erhitzt und etwa 5 Minuten lang ein langsamer Strom trockener Luft aus dem Gasometer *I* hindurchgeleitet, wodurch jede Spur von Feuchtigkeit entfernt wird. Der Luftstrom wird dann unterbrochen, das noch offene Ende mittelst eines Korks verschlossen, und die Zuleitung von Gas in den Abtheilungen *h* und *i* so weit vermindert, daß nur eine ganz schwache Flamme über dem Drahtgewebe bleibt, während das Gas von der Abtheilung *h* ganz abgesperrt wird. Sobald das Verbrennungsrohr hinreichend abgekühlt ist, wird das bis dahin zugekorkte Ende desselben mit dem Chlorcalciumrohr *B*, dem Kaliapparat *C* und dem Kalirohr *D* verbunden, und durch die entgegengesetzte Oeffnung ein kleines Platinschiffchen mit der zu analysirenden Substanz bis etwa $\frac{1}{3}$ der Länge der Abtheilung *h* eingeführt. Wenn alle Verbindungen dicht schliessen, läßt man wieder das Gas reichlich in die Abtheilungen *h* und *i* einströmen, wo die über diesen Abtheilungen liegende Schichte Kupferoxyd bald zu dunkler Rothglühhitze kommt. Dann kann man die Zersetzung oder Destillation der zu analysirenden Substanz beginnen. Zu dem Ende läßt man, mittelst des biegsamen Rohres *d*, Gas in die untere Gasröhre *r r* treten, und stellt den Kolben so, daß das Gas nur in die Kammer *o l* tritt, von den anderen Kammern aber ausgeschlossen bleibt (Fig. 2). So wird eine Flamme erhalten, welche das hintere Ende des Verbrennungsrohrs dunkel rothglühend erhält. Eine kleine Menge Gas läßt man dann mittelst des biegsamen Rohres *c* in die obere Gasröhre *s s* treten, und

stellt dabei die Kolben so, daß das Gas nur durch wenige der aufrechtstehenden Röhren austritt, an deren Mündungen nun kleine Flammen entstehen. Die Zersetzung oder Destillation geht nun ganz regelmäsig vor sich, und der schwache Luftstrom, welchen man anhaltend durch das Verbrennungsrohr streichen lassen muß, treibt, verbunden mit der hohen Temperatur des hinteren Theils des Rohrs, alle Zersetzungsproducte gegen das rothglühende Kupferoxyd hin, wo dieselben vollständig verbrannt werden. Der Kolben *v* wird allmählig weiter herausgezogen, so daß aus allen aufrechtstehenden Röhren Flammen kommen, und die Zuleitung von Gas so weit gesteigert, als dieß nur ohne eine allzu rauchende Flamme möglich ist. Sobald die durch diese Flammen hervorgebrachte Hitze Nichts Flüchtiges mehr aus der Substanz austreibt, wird der Kolben *u* der unteren Gasröhre allmählig weiter hineingeschoben und so alle Kammern der Abtheilung *k* mit Gas gespeist, bis das Verbrennungsrohr seiner ganzen Länge nach gleichmäsig erhitzt ist. Ein neuer Theil der Substanz wird so verflüchtigt, aber wenn die zu untersuchende Substanz kein wirklich flüchtiger Körper ist, bleibt immer viel kohliges Rückstand in dem Platinschiffchen.

In diesem Zeitpunkt läßt man statt atmosphärischer Luft einen Strom Sauerstoffgas aus dem Gasometer *H* in das Verbrennungsrohr eintreten, wo sich sogleich lebhaftes Erglügen zeigt; nach wenigen Minuten ist das Platinschiffchen leer und die Verbrennung beendet. Doch läßt man den Sauerstoffstrom noch kurze Zeit fort dauern, und unterbricht ihn erst, wenn sich an der Mündung des Kalirohrs reines Sauerstoffgas mittelst eines glimmenden Holzspahns nachweisen läßt.

Während dieser Zeit werden die Verbrennungsproducte vollständig aus dem Verbrennungsrohr herausgetrieben und den für ihre Absorption bestimmten Substanzen zugeführt; außerdem wird alles Kupfer wieder vollständig oxydirt; die

Hitze wird nun allmählig vermindert und das Gas zuletzt ganz abgesperrt; und wenn das Verbrennungsrohr nach dem Abnehmen des Chlorcalciumrohrs und der andern vorgelegten Apparate und nach Herausnehmen des Platinschiffchens sorgfältig zugekorkt wird, so ist der ganze Apparat für eine neue Verbrennung vorgerichtet, für welche natürlich das Verbrennungsrohr nicht noch einmal ausgetrocknet zu werden braucht.

Auch Flüssigkeiten lassen sich leicht mittelst dieses Apparats verbrennen; bei der Leichtigkeit, mit welcher sich die Temperatur der Abtheilung *k* reguliren läßt, ist sogar dieses Verfahren für Flüssigkeiten vorzugsweise geeignet. Selbst sehr flüchtige Flüssigkeiten, wie Aether u. a., können mit Sicherheit verbrannt werden; in diesem Falle läßt sich die Verbrennung ohne einen Sauerstoffstrom vollenden, und Explosionen sind nicht zu befürchten.

Hat man es mit stickstoffhaltigen Substanzen zu thun, so werden die Kupferdrehspähne in einem Wasserstoffstrom vollständig getrocknet und in das Verbrennungsrohr erst nach dem Austrocknen desselben gebracht; der durchstreichende Luftstrom darf nur sehr schwach seyn und es ist außerdem rathsam, einige Kupferdrehspähne hinter das die Substanz enthaltende Platinschiffchen zu bringen, so daß dieses Kupfer rothglühend wird und der darüber streichenden Luft den größeren Theil ihres Sauerstoffgehalts entzieht.

Das erste Zusammensetzen dieses Apparats nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch, und es ist etwas schwierig, so viele Verbindungen vollkommen luftdicht zu bewerkstelligen; aber wenn der Apparat einmal zusammengestellt ist, lassen sich damit die Elementaranalysen in sehr kurzer Zeit ausführen; kaum eine Stunde ist für eine Verbrennung nöthig. Die Vorrichtung bewährt hauptsächlich dann ihren Nutzen, wenn eine größere Anzahl Analysen auszuführen ist. Noch einige andere bemerkenswerthe Vortheile bietet der beschrie-

bene Apparat. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts sowohl als des Wasserstoffgehalts ist sehr genau, namentlich die letztere, da alle Fehlerquellen, die auf zufälligem Zutreten von Feuchtigkeit beruhen, ausgeschlossen sind. Man kann also mit einer sehr geringen Menge Substanz arbeiten; 150 bis 200 Milligramm reichen vollkommen hin. Sehr vortheilhaft ist es auch oft, die rückständige Asche oder das rückständige Silber, Platin u. a. zugleich mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt einer Substanz bestimmen zu können. Dafs die Analyse mißlingt, kommt nicht leicht vor. Die Verbrennungsröhren springen bei hinreichend allmäliger Erhitzung nur sehr selten; vortheilhaft ist es in dieser Beziehung, das Gas zuerst unter dem Drahtgewebe zu entzünden, bis der Ofen heifs geworden ist, und dann das Gas abzusperren und es hernach über dem Drahtgewebe brennen zu lassen. Aber sollte selbst ein Verbrennungsrohr verunglücken, so geschieht diefs fast stets bei dem vorläufigen Erhitzen des Kupferoxyds, und in solchen Fällen geht die angewendete Substanz nicht verloren und braucht nur in ein anderes Verbrennungsrohr gebracht zu werden. Die Verbrennungsröhren halten 6 bis 8, oft sogar 10 bis 12 Verbrennungen aus, so dafs diefs Verfahren in dieser Beziehung ein öconomisches zu nennen ist.

Der einzige Nachtheil des Apparats ist, dafs er leicht aus dem brauchbaren Zustand kommt. Das Drahtgewebe namentlich mufs öfters erneuert werden, und deshalb wurde eine Einrichtung gewählt, welche es möglich macht, diese Erneuerung selbst in dem Laboratorium vornehmen zu können.

Der oben abgebildete Ofen besteht aus drei von einander getrennten Theilen, welche sich einzeln auf das Gestelle befestigen lassen. Hierzu wird der Apparat zu sehr vielen Operationen geeignet, namentlich zu Stickstoffbestimmungen, wobei man nur kürzerer Röhren bedarf. Doch ist diese Trennung nicht durchaus nothwendig, und für den speciellen

Zweck der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung thut auch ein in Einem Stück angefertigter Ofen gleich gute Dienste.

Schließlich noch die Mittheilung der Resultate einiger Analysen, die mit dem obigen Apparat ausgeführt wurden.

Zucker :

- I. 0,155 Grm. gaben 0,240 CO_2 und 0,092 HO.
 II. 0,3035 „ „ 0,4685 „ „ 0,1765 „
 III. 0,226 „ „ 0,3493 „ „ 0,1319 „

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
Kohlenstoff	42,16	42,09	42,17	42,10
Wasserstoff	6,59	6,46	6,48	6,43.

Benzoësäure :

0,1695 Grm. gaben 0,4275 CO_2 und 0,077 HO.

	gefunden	berechnet
		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$
Kohlenstoff	68,78	68,85
Wasserstoff	5,04	4,91.

Terpentinöl :

0,1185 Grm. gaben 0,3842 CO_2 und 0,1240 HO.

	gefunden	berechnet
		C_{10}H_8
Kohlenstoff	88,42	88,23
Wasserstoff	11,62	11,77.

Aether :

0,1561 Grm. gaben 0,3695 CO_2 und 0,1915 HO.

	gefunden	berechnet
		$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
Kohlenstoff	64,55	64,86
Wasserstoff	13,62	13,51.

Vorstehende Analysen wurden durch Hrn. Tookey zum speciellen Zweck, die Brauchbarkeit des beschriebenen Apparats zu prüfen, ausgeführt. Die folgenden Resultate wurden von den Hrn. Morley und Abel bei Gelegenheit einer in Kürze zu veröffentlichenden Untersuchung erhalten :

Diäthyltoluidin :

0,1495 Grm. gaben 0,4435 CO₂ und 0,1410 HO.

	gefunden	berechnet C ₁₂ H ₁₇ N
Kohlenstoff	80,90	80,98
Wasserstoff	10,47	10,43.

Doppelsalz von Chlor - Triäthyltoluammonium und
Platinchlorid :

0,530 Grm. gaben 0,760 CO₂, 0,269 HO und 0,131 Pt.

	gefunden	berechnet C ₁₈ H ₂₇ NCl, PtCl ₂
Kohlenstoff	39,10	39,24
Wasserstoff	5,63	5,53
Platin	24,71	24,90.

Jod - Tetramethylammonium (Analyse von Herrn
Tookey) :

0,4138 Grm. gaben 0,3626 CO₂ und 0,2237 HO.

	gefunden	berechnet C ₄ H ₁₂ NJ
Kohlenstoff	23,89	23,89
Wasserstoff	6,00	5,97.

Ueber Chloritoid von Bregratten in Tirol und Klino-
chlor von Markt Leugast im Bayreuthischen, und
über die Scheidung von Eisenoxyd und Eisenoxydul
bei diesen und ähnlichen Silicaten ;
von *F. von Kobell* *).

Ich erhielt im vorigen Sommer einige Mineralien von
neuen Fundorten zu Bregratten in Tirol und erkannte dar-

*) Aus den Anzeigen der k. bayrischen Academie der Wissenschaften,
Nr. 42 und 43 (April 1854).