Ein Beitrag zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

Mit Abbildungen.

Von

Kenzo Suto.

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Tokio. Direktor:
Prof. Dr. M. Kumagawa.)

Vor Kurzem habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Prof. Kumagawa eine Abhandlung über »Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Fettes und der unverseifbaren Substanzen in tierischem Material« veröffentlicht.¹⁾ Bei der Ausarbeitung desselben sind wir in die Lage gekommen, die von uns isolierten hohen Fettsäuren auf ihre elementare Zusammensetzung zu prüfen. Um dabei den Gehalt des Kohlen- und Wasserstoffes in den Fettsäuren möglichst exakt ermitteln zu können, habe ich mir eine neue Modifikation ersonnen, welche mir nach zahlreichen Versuchen eine Garantie für die gewünschte Exaktheit gewährt hat, und welche ich für die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung aller organischen Verbindungen überhaupt mit gleichem Erfolg als verwendbar erachte. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Beschreibung der genannten Modifikation. Bei der Gelegenheit füge ich jedoch einige Erfahrungen inbezug auf die analytischen Methoden hinzu.

Wer sich einigermaßen mit der Elementaranalyse organischer Substanzen beschäftigt hat, der dürfte wohl erfahren haben, dass der Verschluss mittels des Kork- oder Gummistopfens im Vorderteile des Verbrennungsrohres an sich eine schwer vermeidliche Fehlerquelle beherbergt. Ist die Erwärmung des Schlussteiles bei der Verbrennung etwas mangelhaft, so bekommt man leicht einen zu niedrigen Wert an Wasser, indem ein Teil desselben, wie ersichtlich, von dem Gummi oder besonders von dem Kork zurückgehalten wird. Dieser Fehler wird um so grösser,

¹⁾ Biochem. Zeitschrift 8, 212.

je vollkommener der Stopfen vor der Verwendung getrocknet worden ist. Ist dagegen die Erhitzung zu stark, so erhält man jetzt infolge der Verkohlung des Schlussteiles leicht einen zu hohen Wert an Wasser und auch wohl an Kohlensäure. Dieser Fehler wird um so grösser, je unvollkommener die Trocknung des Stopfens gewesen ist.

Meine Modifikation gestattet nun, diese Fehlerquellen vollkommen zu beseitigen.

Indem ich in bezug auf die literarischen Angaben über die Elementaranalyse auf die vortrefflichen Abhandlungen von M. Dennstedt¹⁾, sowie von R. Fresenius²⁾ verweise, gehe ich hier sogleich zu meinen eigenen Versuchen über, welche ausschliesslich unter Benutzung der offenen Verbrennungsröhren ausgeführt worden sind.

Geeignete Einrichtung zum Verschluss des Verbrennungsröhres.

Bekanntlich werden zum Verschluss des Verbrennungsröhres ganz allgemein Kork- oder Gummistopfen benutzt. Um die hierdurch bewirkten, oben erwähnten Fehlerquellen womöglich zu eliminieren, hat Kopfer³⁾ im Jahre 1877 eine Modifikation vorgeschlagen, wonach man das vordere Ende des Verbrennungsröhres auszieht und das verengte Ende mittels eines Kautschukschlauches direkt mit dem Chlorkalzium-Rohre verbindet. Wenn auch die Kopfer'sche Verbesserung sehr sinnreich ist, so hat dieselbe bis jetzt nur wenig Anklang gefunden, wohl deshalb, weil das gebildete Wasser doch nicht glatt und vollständig in das Chlorkalzium-Rohr hineingelangt, indem ein Teil desselben in der Verbindungsstelle zwischen dem Verbrennungsröhr und dem Chlorkalzium-Rohr haften bleibt. Diesen Mangel konnte ich einfach und glatt dadurch beseitigen, dass ich die Verbindungsstelle mit einem Dampfmantel überzog. Die Konstruktion des Dampfmantels ist aus der beistehenden Abbildung (Fig. 1) leicht ersichtlich. Derselbe besteht aus einem doppelwandigen, beiderseits zugeschmolzenen Glasrohre, dessen innerer Durchmesser etwa 20—25 mm misst. Zur Vermeidung des Zerspringens infolge der Erhitzung habe ich an dem nach dem Ofen zugewendeten Ende des Dampfmantels einen einfachwandigen Rohrfortsatz von etwa

1) Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. 1899.

2) R. Fresenius, Anleitung z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 1.

3) Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der organischen Substanzen, 1877, S. 35; vergl. auch diese Zeitschrift 17, 1.

15 mm Länge anschmelzen lassen. Dieser Glasmantel trägt an der oberen und äusseren Wand in der Mitte einen Rohrfortsatz, welcher mit dem Hauptstück eine T-Form bildet. An diesen Fortsatz ist das Zuleitungsrohr des Wasserdampfes angeschmolzen, dessen unteres blindes Ende seitlich zwei kleine, einander gegenüber liegende Öffnungen besitzt. Aus der unteren und äusseren Wand des Mantels geht ein etwas engeres Ableitungsrohr des Dampfes herab. Der Wasserdampf wird aus einem einfachen Dampfentwickler [Rundkolben mit etwas Talkpulver (Fig. 2)] in den Mantel eingeleitet. Damit man bei der Verbrennung ganz richtige Resultate erhalten kann, gehe ich etwas näher auf die Einzelheiten ein. Das Verbrennungsrohr wird an dem vorderen Ende ganz kurz zu einer offenen Spitze gerade ausgezogen, deren Mündung dieselbe Weite besitzt, wie das Ansatzröhrchen des Chlorkalzium-

Dampfmantel. $\frac{1}{3}$ n. Gr. Dampfentwickler.
 $\frac{1}{10}$ n. Gr.

Rohres.¹⁾ Dasselbe wird mit Hilfe eines gereinigten Kautschukschlauches mit dem zugespitzten Ende des Verbrennungsrohres verbunden. Die beiden Enden der Glasröhrchen müssen im Gummischlauch gut an einander passen und sich dicht berühren, wenn nötig muss der Schlauch an 2 Stellen mit Bindfäden an der Glasröhre fest zugebunden werden. Die darauf folgende Verbindung des Kaliapparates und so weiter geschieht auf die übliche Weise (s. Fig. 3).

Der Kautschukschlauch wird am besten auf die folgende Weise gereinigt. Man kocht denselben etwa 20—30 Minuten im Wasserbade zuerst mit 5 prozentiger Natronlauge, dann mit Wasser und trocknet bei 90—100° C.

Während der Verbrennung wird der Wasserdampf im Dampfenwickler nur in mäßiger Weise entwickelt. Man reguliert so, dass der Dampf aus dem Abflussrohr des Mantels nur als leichtes Wölkchen ausströmt. Wird der Wasserdampf unnützerweise zu stark entwickelt, so wird der Gummischlauch allmählich angegriffen.

Das so modifizierte Verfahren verhindert die Kondensation des Wasserdampfes im Verbrennungsrohre ganz, derselbe wird vollständig in das Chlorkalzium-Rohr hineingetrieben.

Um mich von der Zuverlässigkeit der erwähnten Einrichtung zu überzeugen, habe ich einige blinde Versuche angestellt.

Das Verbrennungsrohr wurde mit gekörntem Kupferoxyd ausgefüllt, welches wiederholt mit destilliertem Wasser ausgekocht und dann gut getrocknet worden war. Nachdem dasselbe im Ofen geglüht und gereinigte Luft durchgeleitet war, wurde es auf die oben angegebene Weise mit dem gewogenen Chlorkalzium-Rohr und Kaliapparat verbunden. Alsdann wurde der Ofen und Dampfenwickler geheizt und ein langsamer Strom von etwa 1 l gereinigter Luft durchgeleitet. Es dauerte eine Stunde. Die beiden Absorptionsapparate wurden nach dem vollständigen Erkalten gewogen. Das Chlorkalzium-Rohr nahm 0,0014 g an Gewicht zu, der Kaliapparat dagegen 0,0001 g an Gewicht ab

¹⁾ Bei meinen Versuchen kam das von Volhard empfohlene Chlorkalzium-Rohr in Gebrauch (Fresenius Anleitung z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 13). Die zum Verschluss des Chlorkalzium-Rohres dienenden Korkstopfen wurden mit einem nicht zu harten Paraffin imprägniert, um der sehr häufig eintretenden Schrumpfung derselben vorzubeugen. Nach dem Hineinstopfen derselben in das Rohr wird der frei liegende Teil mit Siegelack überzogen.

(Mittel von zwei Bestimmungen). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass das Wasser, respektive die von Chlorkalzium absorbierbare Substanz, aus irgend einem Teile des Röhrensystems in nicht zu vernachlässigender Menge abgegeben wurde, während keine Kohlensäure-Abgabe stattfand. Für diese Fehlerquelle kommt vor allem der Reinigungsapparat für die Luft und den Sauerstoff in Betracht. Ehe ich indes zur Prüfung des Reinigungsapparates schreite, füge ich hier zunächst über Chlorkalzium einige Bemerkungen hinzu.

Da ich in dem sogenannten reinen Chlorkalzium, welches von einer namhaften Fabrik bezogen wurde, eine flüchtige, von Kalilauge absorbierbare Substanz (Cl?) nachweisen konnte, habe ich bei meinen Versuchen den Reinigungsapparat für die Luft und den Sauerstoff von hinten in folgender Reihenfolge zusammengestellt, nämlich Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure, Chlorkalzium und zuletzt Natronkalk (s. Fig. 6, R).

Es ist nun ratsam, das Chlorkalzium vorher auf seine Reinheit zu prüfen. Zu dem Zwecke leitet man durch dasselbe einen langsamen Strom gereinigter Luft (1—2 l). Die ausströmende Luft geht durch einen genau gewogenen Kaliapparat, welcher mit einem kleinen Schutzhörnchen verbunden ist. Wenn das Chlorkalzium rein genug ist, so ändert sich dabei das Gewicht des Kaliapparates fast garnicht. Nimmt er dagegen merklich zu, so muss das Chlorkalzium, wenn es namentlich zur Wasserbestimmung mit Vorteil verwertet werden soll, auf folgende Weise gereinigt werden. Das Chlorkalzium wird in der Grösse von Hanfsamenkörnern durch ein Sieb gegeben, in eine weite Glasröhre, deren Ende zu einer offenen Spitze ausgezogen ist, gefüllt und auf die übliche Weise mit Kohlensäure behandelt, dann in dem Trockenschrank bei 100° C. getrocknet, indem man gleichzeitig einen schnellen Strom gereinigter Luft durchleitet. Die Reinheit wird durch Anbringen eines gewogenen Kaliapparates in der oben angegebenen Anordnung ohne Heizung geprüft.

Als ich nun ein mit dem so gereinigten Chlorkalzium gefülltes, genau gewogenes Rohr und einen Kaliapparat mittels eines 23 cm langen Gummischlauches mit dem Luft-, respektive Sauerstoff-Reiniger verband und durch das ganze Röhrensystem einen langsamen Strom gereinigter Luft (2 l in 2 Stunden und 20 Minuten) durchleitete, betrug die Gewichtszunahme des Chlorkalzium-Rohres 0,0016 g, das Gewicht des Kaliapparates blieb dagegen unverändert.

Um zu prüfen, worauf diese Gewichtszunahme des Chlorkalzium-Rohres beruhe, habe ich denselben Versuch noch einmal wiederholt. Diesmal habe ich indessen zur Verbindung mit dem Luft-, respektive Sauerstoff-Reiniger anstatt eines langen Gummischlauchs ein möglichst kurzes Stück gereinigten Gummischlauches benutzt. Die Menge der zugeführten Luft und die Dauer der Luftdurchleitung blieb unverändert. Jetzt nahm das Chlorkalzium-Rohr 0,0002 *g* an Gewicht ab und das des Kaliapparats blieb unverändert. Diese Resultate beweisen, dass der lange Gummischlauch zweifellos etwas Wasser abgibt. Zur weiteren Kontrollierung dieser Ergebnisse habe ich folgende Versuche angestellt. Der zur Prüfung benutzte Gummischlauch (23 *cm* lang, 5 *mm* weit) wurde mit heissem Wasser gründlich gewaschen und eine Stunde bei 100° C. unter Durchleitung gereinigter Luft getrocknet. Ich verband mit diesem Schlauch sofort den Reinigungsapparat für die Luft, ein Chlorkalzium-Rohr und zwei Natronkalkröhrchen in der unten angegebenen Reihenfolge, ohne Einschaltung des Verbrennungsrohres. Nach 2-stündigem Durchleiten gereinigter Luft (2 *l*) zeigten die drei Absorptionsapparate folgende Gewichtsveränderung:

Natronkalk-Rohr	Chlorkalzium-Rohr	Natronkalk-Rohr
— 0,0002 <i>g</i>	+ 0,0002 <i>g</i>	+ 0.

Nun klemmte ich die beiden Enden des Schlauches fest und liess ihn 6 × 24 Stunden an der Zimmerluft liegen. Mit diesem Schlauch habe ich obigen Versuch, jedoch mit zwei Chlorkalziumröhren und einem Natronkalkrohr, wiederholt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Versuchs-Nr.	Chlorkalzium-Rohr	Chlorkalzium-Rohr	Natronkalk-Rohr
1	+ 0,0016 <i>g</i>	+ 0,0002 <i>g</i>	— 0,0002 <i>g</i>
2	+ 0,0014 «	—	— 0,0002 «

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Gummischlauch, welcher direkt vor dem Gebrauch gründlich getrocknet worden ist, kein Wasser abgibt, dass derselbe jedoch nach mehrtägigem Liegenbleiben an der Zimmerluft eine nicht zu vernachlässigende Menge von Wasser abgibt. Dies kann wohl so erklärt werden, dass der einmal getrocknete Gummischlauch allmählich aus der Luft Wasser aufnimmt und beim Durchleiten gereinigter Luft dasselbe abgibt.¹⁾ Um diesen Übelstand vollkommen zu eliminieren, habe ich ein enges, mit fein gekörntem Natronkalk zu ein Drittel und Chlorkalzium zu zwei Drittel

¹⁾ H. C. Dibbits, diese Zeitschrift 15, 161.

gefülltes Glasröhrchen — Schutzzöhrchen — direkt hinter dem Verbrennungsrohr angebracht (s. Fig. 4 u. Fig. 3, Sr.). Die Wirksamkeit desselben wurde in einer besonderen Probe durch Anbringen eines genau gewogenen Chlorkalzium- und Natronkalk-Rohres unter Durchleiten gereinigter Luft in eklatanter Weise bestätigt; die beiden Absorptionsapparate blieben an Gewicht ganz unverändert. Dieses Schutzzöhrchen ist übrigens sehr lange haltbar.

Fig. 4. $\frac{1}{3}$ n. Gr.

Schutzzöhrchen und dickwandiges Kapillarrohr mit Hahnverschluss.
g Gummistopfen.

Zur endgültigen Prüfung der oben beschriebenen Einrichtungen war es nötig, mit dem ganzen Röhrsystem in kompletter Verbindung, wie es bei der wirklichen Verbrennung geschieht, einige blinde Versuche anzustellen. Zu dem Zwecke wurde das mit gekörntem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsrohr im Ofen an seinem hinteren Teil mit dem Luft-, respektive Sauerstoff-Reiniger und dem Schutzzöhrchen verbunden. Das vordere Ende des Verbrennungsrohres wurde provisorisch mit einer dickwandigen Glaskapillare verbunden und darüber der Dampfmantel angebracht. Zwischen dem hinteren Ende des Verbrennungsrohres und dem Schutzzöhrchen wurde eine mit Glashahn versehene, dickwandige Glaskapillare von etwa 1 mm lichter Weite eingeschaltet, um die Gasdiffusion auf ein Minimum zu reduzieren (s. Fig. 4). Der Hahn muss mit Vaseline luftdicht eingefettet sein. Die Verbindung dieser Glaskapillare wurde mit einem Gummistopfen erzielt. Um den Gummistopfen im hinteren Ende des Verbrennungsrohres vor der Hitze zu schützen, habe ich vor demselben einen Dämpfer (Fig. 5) angebracht. Derselbe besteht in einem einfachen hohlen Glaszapfen, welcher nach hinten eine kleine eingeschmolzene

Fig. 5. $\frac{1}{1}$ n. Gr.

Dämpfer.

Platinöse trägt. Das Hineinstopfen des namentlich mit Natron gereinigten Gummistopfens in das Verbrennungsrohr ist meist äusserst schwierig.

Diese Schwierigkeit wird durch Bepudern der Gummioberfläche mit etwas Talkpulver vollkommen beseitigt.¹⁾

Nachdem so alles korrekt mit einander verbunden war, wurde der Ofen und Dampfentwickler geheizt und durch das Verbrennungsrohr etwa 10 Minuten gereinigte Luft durchgeleitet. Alsdann wurden die genau gewogenen Absorptionsapparate im Vorderteil an Stelle des provisorisch angewandten Kapillarrohres angebracht und 2 l gereinigte Luft in 2 Stunden 20 Minuten durchgeleitet. Die dabei erhaltenen Resultate sind folgende:

Versuchs-Nr.	Gewichtsveränderungen des		
	Chlorkalzium-Rohrs I	Chlorkalzium-Rohrs II	Natronkalk-Rohrs
1	— 0,0002 g	+ 0	—
2	+ 0	+ 0,0002 g	—
3	+ 0,0002 g	—	—
4	— 0,0002 g	—	+ 0,0004 g

Die Resultate der blinden Versuche haben uns demnach den Beweis dafür geliefert, dass die oben beschriebene Einrichtung ganz korrekt und in jeder Hinsicht tadellos funktioniert. Bevor ich die Verbrennungsergebnisse der Substanzen bespreche, erlaube ich mir hier die von mir bevorzugte Einrichtung zum Durchleiten von Luft, respektive Sauerstoff, kurz zu erwähnen. Dieselbe zerfällt in zwei Teile. Der eine besteht aus einem mit Volumteilungen versehenen, etwa 3 l fassenden Glaszylinder — Luftreservoir — und einem heberartigen Gasrohr im lichten Durchmesser von 8—10 mm. Die beiden werden mittels Gummischlauchs mit der Wasserleitung verbunden, damit der Druck im Innern des Zylinders fast konstant gehalten werden kann, wenn man den Wasserhahn aufmacht (s. Fig. 6, S. 10). Dieser als Gasreservoir dienende Zylinder ist ganz einfach konstruiert. Man kann ihn in jedem Laboratorium, wo Wasserleitung zur Verfügung steht, sehr bequem herstellen. Als Sauerstoffreservoir habe ich, wie üblich, einen grossen Gasometer benutzt. Man kann hierzu ebenfalls den graduierten Zylinder benutzen. Derselbe ist aber wegen des geringeren Rauminhalts nicht praktisch, weil, wenn der Zylinder zu gross gemacht wird, das Wasser im absteigenden Schenkel des Heberrohres bei der Erhöhung der Zimmertemperatur leicht herausgeschleudert werden kann. Allerdings lässt sich diese Un-

¹⁾ H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, 1903, S. 115.

Fig. 6. $\frac{1}{10}$ n. Gr.

Wh	Wasserhahn.
S	Klemmschraube für dickwandige Kautschukschläuche.
Lr	Luftreservoir.
R	Reinigungsapparat für die Luft, respektive für den Sauerstoff.
H	Glashahn, dessen äussere Öffnung mit Watte verstopft und mit einer Glaskappe bedeckt ist.

bequemlichkeit einfach durch die Verlängerung des Zuleitungsrohres beseitigen.

Der zweite Teil ist die Saugvorrichtung im vorderen Teile des Röhrensystems. Dieselbe besteht in einer Wasserluftpumpe und in einem damit verbundenen Druckregulator (s. Fig. 3, Dr). Zwischen der Pumpe und dem Regulator wird eine Waschflasche seitlich verbunden, welche etwa 100 cc Rauminhalt besitzt und zu $\frac{1}{3}$ ihres Volumens mit reiner konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist (s. Fig. 3, J — Indikator). Bekanntlich verhindert dieselbe einerseits das Eindringen der Zimmerluft und lässt andererseits den vollkommenen Verschluss aller Verbindungen des Apparates erkennen.

Der Gang der Verbrennung organischer Substanzen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, im Sauerstoffstromen mittels der von mir modifizierten Einrichtung.

Das vorn kurz ausgezogene Verbrennungsrohr wird mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt, auf den Verbrennungsofen gelegt und die beiden Enden des Rohres werden mit Asbestscheiben geschützt. Das hintere Ende desselben wird nach dem Einlegen des Dämpfers durch einen Gummistopfen mit der Glaskapillare und diese mit dem Reinigungsapparat in Verbindung gesetzt. Das vordere Ende wird zunächst mittels gereinigten Gummischlauches mit einem nach vorn kapillar ausgezogenen Glasrohr verbunden und mit dem Dampfmantel bedeckt. Man heizt nun den Ofen und den Dampfentwickler und leitet 15—20 Minuten lang gereinigte Luft durch das Verbrennungsrohr. Durch diese Vorbehandlung wird das letztere vollständig getrocknet und gereinigt.¹⁾ Nun wird die vordere Mündung anstatt mit der Glaskapillare mit einem massiven Glasstab verschlossen und die Flamme in der hinteren Hälfte des Ofens ausgemacht. Die Kacheln an der entsprechenden Stelle werden entfernt. Um die hierdurch eintretende Druckdifferenz innerhalb des Verbrennungsrohres leicht und bequem auszugleichen, habe ich auf den hinteren Schenkeln des Luft- und Sauerstoffreinigers in der Kuppe je

¹⁾ Von der Reinheit des Kupferoxyds kann man sich einfach durch Anbringen der Absorptionsapparate an Stelle der Glaskapillare und durch nochmaliges Durchleiten gereinigter Luft leicht überzeugen. Das Gewicht der Apparate bleibt stets unverändert.

einen Glashahn angebracht. Der eine davon wird geöffnet. Derselbe bleibt beim Abkühlen des Verbrennungsrohres offen und steht mit dem Verbrennungsrohr in direkter Verbindung. Um die Verunreinigung des Apparates durch die atmosphärische Luft zu vermeiden, wird die obere Öffnung der Röhre mit Watte verstopft und mit einer schmalen Glaskappe bedeckt (s. Fig. 6, H). Jetzt werden die Absorptionsapparate¹⁾, sowie der Indikator, mit der Röhre verbunden. Vom hinteren Ende wird nun die zu analysierende Substanz im Schiffchen in das Verbrennungsrohr hineingebracht. Man bringt wieder den Dämpfer an und das hintere Ende wird, wie erwähnt, verschlossen. Indem man nun die Wasserstrahlpumpe in Gang setzt, wird der Widerstand von b (s. Fig. 6) bis zum Aspirator durch Ein- und Ausziehen des T-Rohres im Druckregulator ermittelt und so reguliert, dass die Luftblasen durch den Indikator kaum auszuströmen vermögen (s. Fig. 3). Alsdann wird der Hahn b geschlossen. Dies hat den Zweck, dass die Druckdifferenz innerhalb und ausserhalb des Verbrennungsrohres bei der Verbrennung möglichst klein bleibt. Hierdurch wird das Verbrennungsrohr vor dem Aufblähen sicher geschützt, und ein und dasselbe Rohr ist dann zu unzähligen Verbrennungen brauchbar. Nun schreitet man zur eigentlichen Verbrennung, die nach den bekannten Vorsichtsmafsregeln unter Durchleitung von Sauerstoff ausgeführt wird. Nach der vollendeten Verbrennung lasse ich noch einige 100 *ccm* Sauerstoff weiter durchgehen, und schliesslich wird das Rohr mit etwa $\frac{1}{2}$ —1 l gereinigter Luft in ungefähr 30 Minuten nachgespült, während welcher Zeit man dasselbe immer noch ganz schwach glüht. Es empfiehlt sich, das Luftreservoir stets mit Luft ausserhalb des Laboratoriums zu füllen, da die Laboratoriumsluft mehr oder weniger solche Verunreinigungen enthalten kann, welche durch Kalilauge, Schwefelsäure etc. nicht vollständig absorbiert werden, wie zum Beispiel Alkohol-, Ätherdampf und so weiter, infolge wovon sich durch Oxydation Kohlensäure und Wasser bilden können. Behufs der vollständigen Gewinnung der noch zurückbleibenden Kohlensäure habe ich die beiden Absorptionsapparate vom Verbrennungsrohr weggenommen und dafür ein Natronkalkrohr angebracht, dessen vorderer Schenkel zu $\frac{1}{3}$ mit Chlorkalzium gefüllt ist. Nun wird durch das

¹⁾ Von den Kaliapparaten ziehe ich den Türkschen (Chemiker-Zeitung 1903, S. 281; diese Zeitschrift **44**, 413) vor. Man kann in denselben ohne Bedenken 0,5 g CO₂ in einer Zeitdauer von 15 Minuten zuleiten.

ganze Röhrensystem noch etwa 1 l gereinigter Luft in ungefähr 30 Minuten geleitet. Man braucht bei der Nachbehandlung den Dampfentwickler nicht mehr zu heizen. Die Gewichtszunahme rührt nur von Kohlensäure her; man muss daher bei der Berechnung die gefundene Gewichtszunahme des Natronkalks und des Kaliapparates summieren.

Als Beleg führe ich hier eine vollständige Analyse an.

0,1546 g reine Ölsäure aus Olivenöl wurden genau nach dem oben beschriebenen Gang verbrannt, mit 100 ccm Sauerstoff und 120 ccm Luft nachgespült, die beiden Absorptionsapparate weggenommen und dafür ein neues Chlorkalzium-Rohr und ein neuer Kaliapparat angebracht und wieder mit gereinigter Luft nachgespült. Dieselbe Nachbehandlung mit erneuten Absorptionsapparaten wurde noch dreimal wiederholt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Versuchs- Nummer	Dauer des Luftdurch- leitens Min.	Volumen der Spülluft ccm	Gewichtszunahme des	
			Chlorkalzium-Rohrs g	Kali-Apparates g
Eigentliche Verbrennung	—	—	0,1658	0,4234
Nach- behandlung				
1.	20	250	+ 0	+ 0,0038
2.	30	240	+ 0	+ 0,0012
3.	30	250	+ 0	(+ 0,0002)
4.	—	—	—	(+ 0,0004)
Summa:			0,1658 g	0,4284 g

Hieraus kann man leicht ersehen, dass diese Nachbehandlung nicht für die Wasserbestimmung, wohl aber für die Kohlensäure-Bestimmung notwendig ist. Aus den obigen Zahlen lassen sich folgende Prozentsätze des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der geprüften Ölsäure berechnen:

$$\text{H aus } 0,1658 \text{ g H}_2\text{O} = 12,0 \%$$

$$\text{C} \ll 0,4234 \ll \text{CO}_2 = 74,7 \%$$

$$\text{C} \ll 0,4284 \ll \text{CO}_2 = 75,6 \%$$

Wenn man den Kohlenstoff-Wert für 0,4284 g = 100 setzt, so entspricht der für 0,4234 g CO₂ 98,8, also 1,2% weniger.

Die Verbrennung derjenigen organischen Substanzen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff, Schwefel, Phosphor und so weiter enthalten.

Die bis jetzt beschriebene Einrichtung gilt nur für die Verbrennung derjenigen organischen Substanzen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Bei den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen in Stickstoff, Schwefel, Phosphor und so weiter enthaltenden, organischen Substanzen im Sauerstoffstrom ist das Ausziehen des vorderen Endes des Verbrennungsrohres nicht statthaft. Die beiden Enden desselben müssen vielmehr so weit sein, dass die Kupfer- und Silberspirale oder das Schiffchen beliebig ein- und ausgeschoben werden können. Hierzu muss das Verbrennungsrohr sowohl am vorderen, wie am hinteren Ende gerade abgeschnitten sein.

Um die Brauchbarkeit einer solchen Einrichtung zu prüfen, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die hier kurz erwähnt werden sollen.

Ein etwa 96 cm langes, beiderseits gerade geschnittenes Verbrennungsrohr wird mit Kupferoxyd gefüllt, in beide Enden des Rohres je ein Dämpfer hineingeschoben und das Rohr beiderseits mit gereinigten, bei 100 ° C. im Vakuum getrockneten Stopfen aus bestem Paragummi verschlossen. Der vordere Stopfen trägt ein kleines Glasröhrchen, der hintere eine dicke Glaskapillare mit Hahn. Man verbindet mittels eines gereinigten Gummischlauches noch ein Stück kapillar ausgezogenes Glasröhrchen mit demjenigen am vorderen Stopfen, heizt den Ofen und Dampfentwickler und leitet einen ziemlich schnellen Strom gereinigter Luft durch das Verbrennungsrohr. Nach etwa 20 Minuten wird die Glaskapillare weggenommen und anstatt derselben ein Chlorkalzium-Rohr und ein Kaliapparat hintereinander angefügt und die gereinigte Luft 1 Stunde weiter durchgeleitet. Ich habe mit demselben Stopfen denselben Versuch 4 mal wiederholt. Die einzelnen Wägungen haben ergeben:

Versuchsnummer	Gewichtszunahme des	
	Chlorkalzium-Rohres	Kaliapparates
1.	+ 0,0034 g	+ 0,0006 g
2.	+ 0,0040 «	verloren
3.	+ 0,0046 «	± 0
4.	+ 0,0028 «	± 0

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Gummistopfen im Dampfmantel trotz peinlicher Reinigung, wegen seiner zu grossen Oberfläche immerhin noch beträchtliche Mengen von Wasser, respektive durch Chlorkalzium absorbierbare Substanz abgibt. Demnach kann die angeführte Einrichtung für die exakte Bestimmung nicht als ausreichend angesehen werden.

Deshalb habe ich mir hierzu eine andere Modifikation ersonnen, welche aus der beistehenden Figur 7 ohne weiteres verständlich ist. Am zweckmässigsten stellt man sie auf folgende Weise her. Das vordere Ende des Verbrennungsrohres wird zu einer offenen Spitze ausgezogen, gerade so wie früher beschrieben. Von diesem Rohr wird nun am vorderen Ende ein trichterförmiges Stück von etwa 4 cm, am besten mittels eines glühenden Glastropfens, abgeschnitten.¹⁾ Die Schnittenden müssen selbstverständlich durch Glühen abgerundet werden. Das Trichterröhrchen und das Verbrennungsrohr werden dann mit einem durch Natronlauge gereinigten, weiten Gummischlauch dicht mit einander verbunden und mit Bindfaden fest umschnürt wie bei der Verbindung des Chlorkalzium-Rohres mit dem zugespitzten Ende des Verbrennungsrohres.

Fig. 7.

$\frac{1}{2}$ n. Gr.

Die Brauchbarkeit der vorliegenden Einrichtung wurde durch folgenden Versuch erwiesen. Das Verbrennungsrohr wurde mit Kupferoxyd gefüllt, mit dem Trichterröhrchen verbunden, in den Ofen eingelegt, und der angebrachte Dampfmantel, sowie das Rohr geheizt, während man die gereinigte Luft durch das letztere leitete. Nach etwa 30 Minuten wurde das Natronkalkrohr angefügt und weiter gereinigte Luft durchgeleitet. Die Menge derselben betrug jedesmal 1,7 l. Die Gewichtszunahme des Natronkalkrohres betrug beim ersten Versuch 0,0006 g, beim zweiten 0,0002 g. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass fast kein Wasser, respektive keine Kohlensäure von der Verbindungsstelle abgegeben wird.

1) H. Ebert, Anleitung zum Glasblasen. 1895. S. 21.

Um die Brauchbarkeit der von mir modifizierten Einrichtung zum Überfluss durch Beispiele zu erhärten, führe ich hier einige Beleganalysen mit reinen Fettsäuren an.

Die reine Ölsäure aus Olivenöl wurde in Petroleumäther aufgelöst, durch Asbest filtriert, verdunstet und bei 50° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Trocknung erfolgt sehr rasch, vorausgesetzt, dass die Menge der Substanz nicht allzu gross ist. Dieselbe wurde in ein Porzellanschiffchen gebracht, im Sauerstoffstrome verbrannt und mit gereinigtem Sauerstoff, dann mit gereinigter Luft nachgespült. Es ergaben sich folgende Zahlen¹⁾:

Verbrennung I.

0,1758 g Ölsäure ergaben 0,1876 g H₂O = 11,94 % H
und 0,4872 « CO₂ = 75,58 « C.

Verbrennung II.

0,1554 g Ölsäure ergaben 0,1662 g H₂O = 11,97 % H
und 0,4318 « CO₂ = 75,77 « C.

Verbrennung III.

0,1442 g Ölsäure ergaben 0,1552 g H₂O = 11,98 % H
und 0,3950 « CO₂ = 75,70 « C.

Demnach stimmen die einzelnen Analysen fast genau überein, wie folgt:

	C %	H %
Verbrennung I.	75,85	11,94
« II.	75,77	11,97
« III.	75,70	11,98
Mittel:	75,67	11,96
Theoretisch berechnet	76,52	12,14

Obwohl die gefundenen Werte mit den theoretisch berechneten nicht vollkommen übereinstimmen, so dürfte die Methode selber als richtig angesehen werden können, weil die einzelnen Analysen sehr gut unter einander übereinstimmen und alle wichtigen Phasen des Analysenganges durch die Vorprüfungen als vollkommen fehlerfrei erwiesen worden sind.

Wer die Beschreibung des von mir vorgeschlagenen Verfahrens zum erstenmal liest, der wird es wohl wegen seiner Umständlichkeit

¹⁾ Biochemische Zeitschrift 8, 327.

als unpraktisch zurückweisen; wer aber einmal die Methode durchprobiert hat, der wird sich doch bald überzeugen, dass die einzelnen Operationen, selbstverständlich ein gewisses Mafs experimentellen Geschickes vorausgesetzt, sich sehr glatt und sicher ausführen lassen.

Meine Modifikation zeichnet sich ganz besonders dadurch aus, dass, wenn die oben beschriebene Einrichtung einmal richtig in Ordnung gebracht ist, mit ein und demselben Rohr viele Analysen hintereinander mit grosser Exaktheit ausgeführt werden können. Hierbei braucht man nicht jedesmal das Verbrennungsrohr aus dem Ofen herauszunehmen. Es ist nur nötig, vor jeder neuen Verbrennung 15—20 Minuten Luft durchzuleiten (Vorbehandlung).

Somit hoffe ich, dass meine modifizierte Methode für die Elementaranalyse organischer Verbindungen künftig eine allgemeine Verwendung finden möge.

Zum Schluss spreche ich Herrn Prof. M. Kumagawa für seine gütige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aus.

Über die Titration der Sulfite mit Permanganat.

Von

Dr. Jaroslav Milbauer.

Eine grössere Reihe von Autoren hat sich früher mit diesem Problem beschäftigt. Es sind folgende grundlegende Arbeiten zu nennen: Fordos und Gélis¹⁾, Péan de Saint-Gilles²⁾, Baignet³⁾.

Alle stimmten darüber ein, dass sich die Schwefelderivate nur unvollkommen mit Permanganat oxydieren, und man infolgedessen diese Oxydation nicht zu ihrer Bestimmung benutzen kann. Immer entsteht neben der Schwefelsäure noch eine Sulfosäure, die weniger Sauerstoff als Schwefelsäure enthält — wahrscheinlich die Dithionsäure.

Vom Standpunkte der analytischen Chemie ist diese Frage in neuester Zeit durch H. König und E. Zatzek⁴⁾ erörtert worden. Sie prüften die Oxydation der Sulfite in verschiedenen Medien und sind zu dem Resultat gekommen, dass sie sich nicht nur in der Kälte, sondern

¹⁾ Journ. Pharm. (3) **36**, 112.

²⁾ Ann. d. Chim. (3), **55**, 374.

³⁾ Journ. Pharm. (3) **36**, 112.

⁴⁾ Monatshefte f. Chem. **4**, 738.