Daraus ergibt sich nach den obigen Formeln für

7 ^h Morg.		2 ^h Mitt.	
$a = +4^{\circ} 35'$		$a = +6^{\circ} 82'$	
$b = -7,081$	$B = +69^{\circ} 17'$	$b = -7,547$	$B = +73^{\circ} 37'$
$c = +0,401$	$C = +37 \quad 6$	$c = +0,469$	$C = -40 \quad 8$

9 ^h Ab.	
$a = +4^{\circ} 72'$	
$b = -6,879$	$B = +69^{\circ} 40'$
$c = +0,318$	$C = -6 \quad 36$

Schließlich will ich noch bemerken, daß die hier entwickelten Reihen zu einer ziemlich umfassenden Arbeit gehören, die ich unternommen habe, um zu entscheiden, in wie fern die Hohenpeißsenberger Beobachtungen eine Bestätigung der Untersuchung des Hrn. Buys-Ballot gewähren, wonach eine mit der Rotationszeit der Sonne zusammentreffende Periode in der Temperatur der Luft sich zeigen soll. Das Resultat hoffe ich demnächst bekannt machen zu können.

München, im Februar 1852.

XII. Ueber die quantitative Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen; von W. Heintz.

Die Methoden, welche bisher angewendet worden sind, um die Menge des Schwefels in organischen Substanzen zu bestimmen, geben, wie ich dieß schon in einem früheren Aufsatze dargethan habe ¹⁾, nicht hinreichend genaue oder mindestens nicht sichere Resultate, weil sie die Bildung schwefelhaltiger flüchtiger Producte gestatten, welche sich schon bei einer Temperatur, bei welcher die zur Zersetzung angewendete organische Substanz sie noch nicht so zerstören konnte, um allen Schwefel an sich zu reißen, verflüchtigen können. Nur die von Kemp vorgeschlagene Methode

1) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 145. *

vermeidet diesen Uebelstand vollkommen, ist aber andererseits sehr unbequem. Sie schreibt nämlich vor, die schwefelhaltige Substanz in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohre mit einer Mischung von kohlensaurem und chlorsaurem Kali zu mengen und zu erhitzen. Sorgt man dafür, daß das offene Ende des Rohrs, welches reines oder nur mit wenigem chlorsauren Kali gemischtes kohlensaures Kali enthält, zuerst ins Glühen gebracht wird, ehe die Mischung erhitzt wird, so kann keine Spur von Schwefel verloren gehen. Allein das kohlensaure Kali greift das Glas an, und man muß, ehe man die erzeugte Schwefelsäure bestimmen kann, die Kieselsäure abscheiden, was namentlich deshalb seine Schwierigkeiten hat, weil die Menge des anzuwendenden kohlensauren Kalis nicht unbedeutend ist, weshalb die Verdunstung aller Feuchtigkeit aus der sauregemachten Lösung desselben mit Hülfe des Wasserbades äußerst langwierig ist.

Darum habe ich die in dem oben schon erwähnten Aufsatze beschriebene Methode geprüft, und ihre Brauchbarkeit erwiesen. Aber auch diese Methode hat einige Unbequemlichkeiten, namentlich wenn man die so sehr schwefelarmen Proteinsubstanzen mit ihrer Hülfe auf ihren Schwefelgehalt untersuchen will. Von diesen muß man nämlich, will man hinreichend genaue Resultate erhalten, mindestens 0,8 bis 1,0 Grm. zu dieser Untersuchung verwenden. Die bloße Verbrennung einer solchen Menge organischer Substanz würde aber, wenn man nicht Gefahr laufen will, daß etwas schweflige Säure unabsorbirt durch die in dem Kugelapparate enthaltene Kalilösung hindurchströmt, mindestens 4 bis 5 Stunden dauern. Während dieser Zeit müßte man der Verbrennung stets sorgsame Aufmerksamkeit widmen. Außerdem ist die Menge des anzuwendenden Kupferoxyds so bedeutend, daß seine Lösung in Salzsäure und chlorsaurem Kali nicht wenig Zeit erfordert.

Deshalb wäre es sehr wünschenswerth, eine noch einfachere aber ebenso sichere Methode, den Schwefel in or-

ganischen Substanzen seiner Menge nach zu bestimmen, zu besitzen.

Die in neuerer Zeit von Debus ¹⁾ beschriebene Methode befriedigt jedoch das Bedürfnis durchaus nicht. Sie ist wohl noch umständlicher zu nennen, als die von mir beschriebene. Sie besteht im wesentlichen darin, daß man sich zur Verbrennung der organischen Substanz eines Gemenges von zwei Äquivalenten neutralen chromsauren Kalis und einem Äquivalent kohlsauren Kalis bedient. Hierbei bildet sich jedoch schwefelsaures Chromoxyd, das sich nicht auflöst, und das durch Schmelzen mit kohlsaurem und chromsaurem Kali noch besonders aufgeschlossen werden muß. Hieraus schon ist die Umständlichkeit der Methode ersichtlich.

Das Bedürfnis einer bequemeren und doch auch sicheren Methode, den Schwefel in organischen Substanzen zu bestimmen, ist daher auch durch die Methode von Debus nicht befriedigt.

Ich kam auf den Gedanken, die von Bunsen ²⁾ beschriebene Methode, das Verhältniß von Kohlenstoff und Stickstoff in einer organischen Substanz zu bestimmen, auch auf die Schwefelbestimmung anzuwenden, und das Resultat eines Versuchs war recht befriedigend. Derselbe wurde, wie folgt, ausgeführt:

In ein weites, an einem Ende in ein dünnes Rohr so ausgezogenes Verbrennungsröhr, daß die Wände dieses letzteren auch an dieser Stelle möglichst dick erhalten wurden, bringt man die Mischung der Substanz mit nur wenig mehr Kupferoxyd, als zu ihrer vollständigen Verbrennung gerade hinreicht. Darauf zieht man auch das andere Ende des Rohrs in derselben Weise zu einem dünnen Rohre aus, und läßt nun Sauerstoffgas durch dasselbe strömen, bis die atmosphärische Luft entfernt ist. Darauf schmelzt man die Röhrchen an beiden Enden des

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd 76, S. 88. *

2) Supplem. zum Handwörterb. der reinen und angew. Chemie red. von H. Kolbe, S. 200. *

Verbrennungsrohrs ab, so daß dieses luftdicht verschlossen ist. Dieses Rohr behandelt man genau so, wie es Bunsen angiebt. Man legt es in eine mit einer Mischung von Gypsbrei und klein geschnittenen Kuhhaaren gefüllte, aus zwei an einander preßbaren Hälften bestehende cylindrische eiserne Hülse, die man in einem geeigneten Ofen einer andauernden mäßigen Hitze aussetzt. Dadurch muß die ganze Menge der organischen Substanz verbrennen, und es muß sich schwefelsaures Kupferoxyd bilden, das zwar bei zu starker Hitze in schwefelige Säure, Sauerstoff und Kupferoxyd zerfallen könnte, sich aber beim allmäligen Erkalten durch Einwirkung der gebildeten schwefligen Säure auf das Kupferoxyd wieder erzeugen müßte. Unter Umständen könnte sich freilich auch schwefligsaures Kupferoxyd oder selbst Schwefelkupfer bilden. Nachdem das Ganze wieder erkaltet ist, reinigt man das Rohr sorgfältig von dem anhängenden Gyps und sprengt es aus einander, was am besten durch einen Feilstrich und Abbrechen auszuführen ist. Man schüttet nun die im Rohre befindliche Substanz in eine Schale, löst den Antheil derselben, welcher sich aus demselben nicht hat entfernen lassen, in einer heißen Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf, und gießt diese Lösung gleichfalls in die Schale. Das Rohr spült man mit dieser Mischung noch einige Male aus, worauf man durch Wärme die Lösung des Kupfers und Kupferoxyds in der Schale befördert. Ist dieß geschehen und die Lösung ganz klar, was der Fall seyn muß, wenn das Kupferoxyd rein war, so kann man sie sogleich mit einer stark verdünnten Lösung von Chlorbaryum versetzen, und dadurch die gebildete Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde fällen, die auf bekannte Weise zur Wägung gebracht wird. Sollte jene Lösung dagegen nicht ganz klar seyn, so muß sie erst filtrirt, und erst das Filtrat durch Chlorbaryum gefällt werden.

Auf diese Weise erhielt ich aus 0,2597 Grm. Taurin 0,483 Grm. schwefelsaure Baryterde. Dieß entspricht 0,0664

Grm. oder 25,57 Proc. Schwefel. Die Theorie verlangt 25,60 Proc.

Die Uebereinstimmung des gefundenen Resultats mit der Berechnung kann nicht genauer seyn. Demnach war es nur zweifelhaft, ob es gelingen würde, so große Mengen organischer Substanz, als man zur Bestimmung der Menge des Schwefels in den Proteinsubstanzen anwenden müßte, auf diese Weise zu verbrennen, ohne Gefahr zu laufen, daß die sich bildenden Gase ungeachtet des umhüllenden Gypses das Glasrohr zersprengten. Mehrere Versuche überzeugten mich, daß bei den Dimensionen, welche ich dem zur Verbrennung dienenden Rohre geben konnte, der Versuch nicht gelingen könne. Es ist aber nicht zu bezweifeln, daß wenn man bei Verbrennung von etwa 0,8 Grm. einer Proteinsubstanz dem Verbrennungsrohr ein Volumen von etwa 1000 Kubikcentimetern giebt, der Versuch gelingen muß, denn in diesem Falle kann der Druck von Innen nach Außen nicht so groß seyn, um das Rohr zu zersprengen. Freilich muß man dafür Sorge tragen, daß die Hitze nicht zu groß wird. Denn sonst würde ein Ausblasen des Rohrs ungeachtet des umhüllenden Gypses stattfinden können. Man hat nicht leicht zu befürchten, zu geringe Hitze anzuwenden, da das Sauerstoffgas, womit das Rohr gefüllt ist, schon bei gelinder Wärme unter starker Wärmeentwicklung die organische Substanz vollständig verbrennen muß.

Da jedoch die Apparate zu einer so auszuführenden Analyse nicht in Jedermanns Händen sind, und man namentlich die zur Verbrennung dienenden Glasröhren erst besonders in der Glashütte würde anfertigen lassen müssen, so habe ich noch eine andere Abänderung der von mir früher angegebenen Methode geprüft, und sie vollkommen brauchbar gefunden. Sie ist folgende:

Ein etwa 3 bis 4 Fuß langes Verbrennungsrohr wird an dem einen Ende zugeschmolzt. Etwa 12 Zoll von diesem Ende biegt man es, ohne es wesentlich zu verengen, in einen Bogen, so daß die Schenkel, welche an diese

Biegung stoßen etwa einen Winkel von 90° bis 100° bilden. Etwa 4 Zoll von dieser Biegungsstelle biegt man das Rohr auf dieselbe Weise noch einmal jedoch nach der entgegengesetzten Richtung hin, so daß der erste und letzte Schenkel nahezu parallel sind. Sie müssen nach der Mündung des Rohrs hin ein wenig convergiren. Ist dieß geschehen, so schüttet man in das Rohr die sorgfältig mit Kupferoxyd gemischte, vorher genau gewogene Substanz. Das Kupferoxyd, welches man benutzt, muß natürlich gänzlich von Schwefelverbindungen frei seyn. Zu der erwähnten Mischung wendet man etwa so viel Kupferoxyd an, als zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz genügen würde. Durch Neigen und Klopfen des Rohrs gelingt es fast die ganze Menge der Mischung in den Schenkel zu bringen, welcher sich dem zugeschmolzenen Ende zunächst befindet. Mit wenig Kupferoxyd spült man die organische Substanz nach, wiederholt dieß aber so oft, bis man etwa noch einmal so viel dieses Oxydes in das Rohr gebracht hat, als zur vollständigen Verbrennung der angewendeten Substanz nöthig wäre. Man sorgt dafür, daß die zuletzt eingebrachte Kupferoxydportion sich nicht mit der Mischung mengt.

Darauf zieht man das offene Ende des Rohrs zu einem dünnen Rohr aus, so daß das Ganze die Form der Fig. 5 Taf. II. erhält. Man vertheilt nun die Mischung der Substanz und das Kupferoxyd in dem Schenkel *c* so, daß dieses vor jenem zu liegen kommt und fast dieser ganze Schenkel davon eingenommen ist. Durch die Oeffnung *a* gießt man nun etwa 20 bis 40 Grm. (je nachdem man wenig oder viel der organischen Substanz zur Untersuchung genommen hat) einer ziemlich starken von allen Schwefelverbindungen freien Kalihydratlösung so in das Rohr, daß diese Flüssigkeit nur den zunächst befindlichen längsten Schenkel desselben *b* benetzen kann. In dieser Lage bringt man den Schenkel *c*, welcher die Substanz enthält, in einen Liebig'schen Ofen oder über eine Verbrennungslampe. Darauf spült man aus dem Röhrende *a*

durch destillirtes Wasser die Kalilösung fort, trocknet es mit Hülfe von Fließpapier und gelinder Wärme, und biegt es dann, ohne im übrigen die Lage der Schenkel *b* und *c*. zu verändern, an der verdünnten Stelle so um, daß die Mündung *a* nach unten gekehrt ist. Die Form des Rohrs ist daher nun die durch Fig. 2 Taf. II. dargestellte. Die Mündung *a* wird in ein Bechergläschen eingesenkt, so daß sie durch eine kleine Menge darin enthaltener Kalilösung gesperrt wird. Man bringt nun das Kupferoxyd zum Glühen, und erhitzt dann allmählig die Mengung desselben mit der organischen Substanz. Die Verbrennung darf so schnell geleitet werden, daß sie, bei Anwendung von etwa 0,8 bis 1,0 Grm. Substanz, etwa in einer Stunde vollendet ist. Die sich bildende Kohlensäure und schweflige Säure werden schon von der im Rohre befindlichen Kalilauge absorbiert und nur das Stickstoffgas tritt durch das in dem Bechergläschen befindlichen Kali aus. Dieses riecht freilich noch etwas brenzlich, enthält aber keinen Schwefel, wie dieß die Resultate der von mir ausgeführten Versuche beweisen. Bei der beschriebenen Vorrichtung des Verbrennungsrohrs kann auch nicht ein Verlust in Form von Schwefelsäure stattfinden, die sich, wenn der Apparat aus mehreren Theilen bestünde, an den Verbindungsstellen derselben, dem Kork oder Kautschoukrohre, ansammeln und durch Einziehen in dieselben verloren gehen könnte.

Ist die Verbrennung vollendet und das Rohr erkaltet, so bespritzt man die dem glühenden Schenkel zunächst befindliche Biegung desselben, nachdem sie erhitzt worden ist, mit Wasser, wodurch es hier aus einander gesprengt wird. Gegen jeden Substanzverlust hierbei kann man sich leicht schützen. Darauf schüttet man das Gemisch von Kupfer und Kupferoxyd in eine geräumige Porcellanschale, löst den Rest desselben, welchen man nicht hat aus dem Rohre entfernen können, innerhalb desselben in einer heißen Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf und übergießt damit das ausgeschüttete Kupferoxyd, während die Schale mit einem uhrglasförmigen Deckglase be-

deckt ist. Die Kalilösung, sowohl die, welche sich in dem Rohre selbst befand, als auch die, durch welche die ausströmenden Gase hindurchstreichen mußten, tröpfelt man allmählig in eine heiße Lösung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, mischt diese Flüssigkeit zu der in der Schale befindlichen hinzu und erhitzt die Masse, bis die Lösung erfolgt ist. Sollte die Lösung nicht ganz klar seyn, so filtrirt man sie, fällt dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und bestimmt die Menge des schwefelsauren Baryts auf die bekannte Weise.

Nach dieser Methode habe ich mehrere Versuche mit Fibrin und einen mit Taurin ausgeführt, welche zu sehr befriedigenden Resultaten geführt haben. Ich muß jedoch vorher bemerken, daß das zu diesen Versuchen verwendete Kupferoxyd nicht ganz frei von Schwefel war. Obgleich nämlich das metallische Kupfer und die Salpetersäure, welche zu seiner Darstellung gedient hatten, vollkommen von Schwefelverbindungen frei waren, so enthielt dennoch das Kupferoxyd eine Spur davon, die ohne Zweifel Schwefelsäure- oder Schwefelwasserstoffdämpfen, welche während seiner Darstellung in dem Laboratorium erzeugt worden seyn mochten, ihren Ursprung verdankt. Ich habe bei den folgenden Versuchen diese Menge auf eine einfache Weise in Abzug gebracht. Ich wendete nämlich zu denselben gewogene Mengen Kupferoxyd an und bestimmte durch einen besonderen Versuch den Schwefelgehalt desselben. 15 Grm. desselben lieferten nämlich, nachdem sie in Salzsäure und chlorsaurem Kali gelöst und die Lösung durch Chlorbaryum gefällt worden war, 0,030 Grm. schwefelsaure Baryterde. Die Menge des bei den folgenden Versuchen angewendeten Kupferoxyds betrug stets 15 Grm., es mußten demnach von der gefundenen Menge schwefelsaurer Baryterde 0,03 Grm. abgezogen werden.

I. 0,827 Grm. Fibrin gaben nach Abzug jener 0,03 Grm. 0,0957 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diels entspricht 0,0131 Grm. oder 1,58 Proc. Schwefel.

II. Aus 0,8345 Grm. desselben Fibrins wurden erhalten

0,0991 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,0136 Grm. oder 1,63 Proc. Schwefel.

III. 0,8115 Grm. von demselben Fibrin lieferten 0,0933 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,0128 Grm. oder 1,58 Proc. Schwefel.

IV. 0,6713 Grm. Taurin gaben 1,254 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 0,1724 Grm. oder 25,68 Proc. Schwefel.

Die Uebereinstimmung der drei ersten Versuche unter sich, sowie der Umstand, dafs nach dieser Methode mehr Schwefel in dem Fibrin gefunden worden ist, als man bisher darin angab, deuten schon auf die gröfsere Genauigkeit derselben hin. Aber der vierte Versuch zeigt entschieden, dafs bei Anwendung derselben kein Verlust von Schwefel eintreten kann. Denn der gefundene procentische Gehalt des Taurins an Schwefel 25,68 stimmt so nahe, als man es nur erwarten kann, mit dem berechneten (25,60 Proc.) überein.

Ich habe nur noch hinzuzufügen, dafs der unter III. angegebene Versuch in sofern etwas abgeändert worden war, als in die zugeschmolzene Spitze des Verbrennungsrohrs, bevor die Substanz eingebracht wurde, so viel chloresaures Kali eingeschmolzt worden war, als fast zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz genügt haben würde. Nach vollendeter Verbrennung wurde durch Erhitzen desselben das reducirte Kupfer wieder in Kupferoxyd verwandelt. Ich hoffte dadurch leichtere Auflöslichkeit des Inhalts des Rohrs zu erzielen. Es fand jedoch gerade das Gegentheil statt. Durch die bei jener Oxydation erzeugte starke Hitze schmilzt oder sintert wenigstens das Kupferoxyd so zusammen, dafs es sich nur sehr langsam auflöst. Ich bin daher bei der oben beschriebenen Methode stehen geblieben.