Der *Arkansit* ist dem *Brookit* in den Winkeln und der Ausbildung sehr ähnlich und wahrscheinlich ebenfalls nichts als eine nur vielleicht mit anderen Stoffen gemengte Titansäure.

Descloizeaux giebt ihm die Flächen

100 010 160 203 133 163

die sehr unregelmäßig zu seyn scheinen, warum nicht lieber

100 010 110 201 212 111,

die ganz dasselbe sind?

Es werden dieses so ziemlich alle Krystall-Species seyn, bei welchen einige durch ihre Häufigkeit oder ihre Ausdehnung wichtiger Flächen einen größeren Coëfficienten als 2 oder 3 haben.

Bei vielen anderen Krystallen, bei denen nach älteren Angaben ähnliche Unregelmäßigkeiten vorkommen, hat man durch genauere Beobachtungen eine Ausbildung erkannt, welche mit unseren Gesetzen vollkommen übereinstimmt, und man darf die Hoffnung hegen, daß dieses auch bei den hier aufgeführten Körpern der Fall seyn wird, die sämmtlich zu denen gehören, bei denen gute Krystalle sehr selten und schwer zu beobachten sind.

III. *Ueber eine neue Bestimmungsmethode des Kohlenstoffes; von C. Brunner.*

Vor mehreren Jahren machten die Gebrüder Rogers die Erfahrung, daß fein gepülverter Graphit, daß sogar Diamant durch Behandlung mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Kohlensäure verwandelt werden könne. Es schien mir nicht unmöglich auf diesem Princip eine Methode zu gründen, die in vielen Fällen geeignet seyn möchte den Kohlenstoff in verschiedenen Verbindungen auf eine leichte Weise zu bestimmen. Es kam zunächst darauf an

- 1) zu untersuchen, ob bei dieser Operation die Verwandlung des Kohlenstoffes in Kohlensäure vollstän-

dig erfolge, ohne dafs sich dabei andere flüchtige Kohlenverbindungen erzeugen;

- 2) das für jeden gegebenen Fall passende Verhältnifs der anzuwendenden Materialien zu bestimmen;
- 3) den hierzu tauglichen Apparat aufzufinden.

Was den ersten Punkt anbelangt, so scheint schon aus den Versuchen von Rogers zu folgen, dafs bei Anwendung von reinem oder annähernd reinem Kohlenstoff das Ueberführen desselben in Kohlensäure vollständig erfolge. Auf der andern Seite zeigen die Versuche von Piria ¹⁾, dafs z. B. Salicin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in grossen Verhältnissen behandelt, verschiedene kohlenstoffhaltige flüchtige Producte erzeugt. Ebenso erhielt Guckelberger ²⁾ durch Behandlung von 1 Faserstoff mit 2 chromsaurem Kali, 3,5 Schwefelsäure und 30 Wasser verschiedene flüchtige Producte. Die von Scheele gemachte Erfahrung, dafs Weinsäure bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure erzeugt (von ihm für Essigsäure gehalten) und die in neuerer Zeit von Döbereiner hierauf gegründete Bereitungsmethode dieser Säure beweisen hinlänglich, dafs bei ähnlichen Oxydationsprocessen neben der Kohlensäure auch Ameisensäure gebildet wird.

Um nun über die Frage Aufschluß zu erhalten, unter welchen Umständen nur Kohlensäure, unter welchen dagegen auch andere Verbindungen des Kohlenstoffes auftreten, und ob nicht vielleicht die Verschiedenheit dieser Producte durch Quantitätsverhältnisse bedingt sey, wurde zuerst eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt. Es war dieses um so eher zu vermuthen, da einige vorläufige Versuche mit Holzspähnen, unter Anwendung verschiedener Verhältnisse angestellt, sehr verschiedene Producte lieferten. Es stellte sich dabei deutlich heraus, dafs die Bildung von Kohlensäure um so vollständiger erfolge, je gröfser die Menge der vorhandenen Chromsäure

1) Annalen der Chem. u. Pharm. XXX.

2) Handwörterbuch der Chemie, Suppl. I. 596.

ist, dafs also, wenn aller Kohlenstoff als solche erhalten werden soll, ein hinlänglicher Ueberschufs von chromsaurem Kali angewendet werden müsse.

Um von den bereits vorhandenen Erfahrungen auszugehen, wurde sogleich ein Versuch mit Salicin gemacht und genau geprüft, ob dabei, unter Anwendung eines Ueberschusses von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, Ameisensäure oder andere flüchtige organische Substanz erzeugt werden.

1 Gramm Salicin
10 " doppelt chromsaures Kali
10 CC. Schwefelsäure
10 " Wasser

wurden in einer Retorte gelinde erwärmt und zuletzt ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat war wasserhell und gab, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erwärmt, nicht die geringste Reaction auf Ameisensäure. Der Rückstand in der Retorte war eine schön grün gefärbte Flüssigkeit, in welcher keine Spur ungelöster Kohle noch irgend eine aufgelöste organische Substanz wahrgenommen werden konnte.

0,3 Grm. getrocknete Holzspähne
7 " chromsaures Kali
10 CC. Schwefelsäure
10 " Wasser

ebenso behandelt gaben ganz dasselbe Resultat. Das Holz verschwand vollständig; in dem Destillat konnte keine Spur von Ameisensäure aufgefunden werden. Letzteres war jedoch der Fall, wenn das Verhältnifs von chromsaurem Kali bedeutend vermindert wurde.

1 Grm. Rohrzucker
10 " chromsaures Kali
10 CC. Schwefelsäure
10 " Wasser

gaben ebenfalls keine Spur von Ameisensäure.

Es schien nicht unpassend auch die Einwirkung von Bleisuperoxyd in dieser Beziehung zu prüfen, da es be-

kannt ist, daß dieses wie das Mangansuperoxyd unter gewissen Umständen Ameisensäure erzeugt.

- 1 Grm. Rohrzucker
- 10 " Bleisuperoxyd
- 2 CC. Schwefelsäure
- 60 " Wasser

zusammen destillirt, schäumten ziemlich stark. Das Destillat gab eine zwar sehr geringe doch deutliche Reaction auf Ameisensäure.

Die Verschiedenheit in der Wirkung solcher Superoxyde gegen diejenige des chromsauren Kalis erklärt Piria ¹⁾ gewiß ganz richtig dadurch, daß bei Anwendung des letzteren die zugesetzte Schwefelsäure sich sogleich mit Kali sättigt und nur die freiwerdende Chromsäure die Zersetzung hervorbringt, bei jenen Superoxyden dagegen bei der Einwirkung noch die größte Menge der Schwefelsäure in freiem Zustande zugegen ist, daher die Einwirkung unter ganz anderen Umständen erfolgt.

Nach diesen vorläufigen Versuchen kam es nun darauf an, die für jeden gegebenen Fall passenden Verhältnisse zu bestimmen. Hierüber werden die unten mitzutheilenden Beispiele den nöthigen Aufschluß geben. Aus dem oben Angeführten geht schon hervor, daß jedenfalls ein bedeutender Ueberschuß von chromsaurem Kali erforderlich ist, nämlich mehr als die Rechnung erfordert, um durch die freiwerdende Chromsäure den Kohlenstoff vollständig zu oxydiren. Die Erfahrung zeigte, daß die Menge des zuzusetzenden Wassertheils nach der größeren oder geringeren Auflöslichkeit der zu analysirenden Substanz und der theils von dieser theils von der chemischen Beschaffenheit überhaupt abhängenden leichteren oder schwierigeren Zersetzung derselben verändert werden muß. Unlösliche und besonders sehr kohlenstoffreiche Substanzen, wie Steinkohle, Holzkohle u. dgl. erfordern concentrirte Säure, dagegen leicht lösliche und leicht zersetzbare, wie Zucker, Gummi, organische Säuren verlangen größere Verdünnung,

1) a. a. O. S. 156.

indem sonst die Wirkung zu heftig auftritt und der Versuch nicht gut bemeistert werden kann.

Das Verfahren, welches bei diesen Versuchen angewandt werden kann, ist nun folgendes.

Die Mischung wird in eine kleine tubulirte Retorte von 60 bis 80 Cubikcent. Inhalt gegeben, die so aufgestellt ist, daß der Hals etwas aufwärts gerichtet steht, so daß die durch Abkühlung condensirte Flüssigkeit wieder in die Retorte zurückfließt, die Concentration der Flüssigkeit daher nicht merklich verändert wird ¹⁾. An die Mündung des Retortenhalses wird mittelst einer Kautschuckröhre eine ungefähr 3 Fuß lange Glasröhre angepaßt. Dieselbe ist in ihrer Mitte unter einem stumpfen Winkel so gebogen, daß während die eine der Retorte zugekehrte Hälfte die Richtung des Retortenhalses hat, gleichsam die Verlängerung desselben bildet, die andere horizontal liegt. Diese letztere enthält Binnmsteinstückchen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Ihr Ende ist durch Kautschuk oder mittelst eines Korks mit dem zur Absorption der Kohlensäure bestimmten Gefäße verbunden. Dieses besteht in einer weiteren und einer engeren Glasröhre, die zusammenge-

löthet sind. Der weitere Theil *ab* von ungefähr 14 Centim. Länge und 2 Centim. Weite enthält ätzenden Kalk, mit Wasser oder besser mit Kalilauge abgelöscht und so weit befeuchtet, daß er ein lockeres nur leicht zusammengeballtes Pulver darstellt, der engere Theil *bc* enthält Binnmstein mit Schwefelsäure befeuchtet. In *a*, *b* und *c* sind leichte Pfröpfe von Baumwolle eingesetzt, um das

- 1) In dem Tubulus der Retorte ist mittelst eines guten Korks eine überhalb dieser letzteren rechtwinklich gebogene Glasröhre so eingesetzt, daß der in die Retorte reichende Schenkel in die in derselben enthaltenen Flüssigkeit eintaucht, das außerhalb befindliche Ende dagegen ist in eine feine während des Versuchs geschlossene Spitze ausgezogen.

Vermengen der beiden Einfüllungen zu verhindern und die Manipulation des Apparates beim Wägen zu erleichtern. Die Kugel *d* hat nur den Zweck etwas mehr Bimstein anwenden zu können. Der Gebrauch dieses Apparates ist höchst einfach und sicher, und dürfte in den meisten Fällen demjenigen der mit Aetzkali-Flüssigkeit gefüllten Kugelhöhlen vorzuziehen seyn. Ein Apparat von der hier angegebenen Dimension absorbiert 1 bis 1,5 Grm. Kohlensäure mit vollkommener Sicherheit.

Um jedoch jeden Zweifel zu beseitigen, wird der Apparat an seinem Ende *c* mit einer rechtwinklig absteigenden Gasröhre verbunden, welche in ein kleines zweihalsiges Fläschchen mit Kalkwasser eintaucht, während der andere Hals dieses letzteren mit einem zweihalsigen Aspirator in Verbindung steht. Man sieht leicht ein, daß das Kalkwasser den Zweck hat, durch seine Trübung anzuzeigen, wenn etwa Kohlensäure ohne absorbiert zu werden die Absorptionsröhre passiert hätte, und zugleich mittelst der während der Operation durchdringenden Luftblasen den Gang derselben zu reguliren. Der Aspirator endlich, dessen zweite Mündung während der Operation offen bleibt, dient zuletzt, um durch Ansaugen atmosphärische Luft durch den Apparat zu ziehen und alle Kohlensäure aus der Retorte und den Röhren durch den Absorptionsapparat zu treiben.

Die Ausführung des Versuches geschieht nun auf folgende Art. Nachdem die bei schicklicher Temperatur getrocknete und genau gewogene Substanz mit der erforderlichen Menge doppelt chromsauren Kali in die Retorte gegeben, wird die vorher kaltgewordene Mischung von Schwefelsäure und Wasser nachgegossen und der Tubulus mit seinem die Gasröhre enthaltenden Kork verschlossen. Bei manchen Substanzen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung ein; sonst wird sie durch Untersetzen einer kleinen Spirituslampe hervorgerufen. Man leitet nun dieselbe so, daß etwa alle 2 bis 1 Sekunde eine Gasblase durch das Kalkwasser dringt. Es ist dieses die aus dem Apparate theils durch die Erwärmung, theils durch

die entwickelte Kohlensäure ausgetriebene atmosphärische Luft. Es ist sehr leicht den Gang dieser Gasströmung vollkommen zu beherrschen. Sollte sie etwas zu rasch werden, so wird der Bauch der Retorte durch eine untergehaltene Schaafe mit kaltem Wasser abgekühlt, im entgegengesetzten Falle wird die Spirituslampe etwas verstärkt.

Zuletzt wird die Flüssigkeit in volles Sieden gebracht und 5 bis 10 Minuten darin erhalten. Bei Anwendung der oben beschriebenen 3 Fufs langen Zwischenröhre zwischen Retorte und Absorptionsgefäfs hat man nicht zu besorgen, dafs Wasserdämpfe nach letzterem gelangen. Die Erfahrung hat gezeigt, dafs Wasser stundenlange in der Retorte gekocht werden kann, ohne dafs der Absorptionsapparat um 1 Milligramm zunimmt.

Nach Beendigung des Kochens und Entfernung der Lampe wird sogleich die Spitze der in den Tubulus der Retorte eingesetzten Glasröhre abgebrochen, der bisher offen gebliebene Tubulus des Aspirators geschlossen und das Wasser durch Oeffnen des unten angebrachten Hahns abgelassen, wobei wiederum der durchdringende Gasstrom so regulirt wird, dafs etwa alle Sekunden eine Blase durch das Kalkwasser geht. Man sieht leicht ein, dafs hiedurch die noch in dem Apparat befindliche Kohlensäure durch die Kalkröhre gesaugt wird. Man könnte hiebei besorgen, etwas Kohlensäure zu viel zu erhalten, indem die in der einströmenden Luft enthaltene hinzukommt. Bedenkt man jedoch, dafs die Atmosphäre im Mittel nur 0,03 Proc. ihres Volums enthält, dafs man nicht mehr als 3 bis 400 Cubikcentimeter Luft durchzusaugen braucht, so wird man sich über diesen kleinen Fehler wohl beruhigen.

Nach Beendigung dieses Durchsaugens wird nun die Gewichtszunahme der vorher genau tarirten Absorptionsröhre bestimmt. Da es zuweilen geschieht, dafs die Oxydation der Substanz noch nicht vollständig beendigt ist, so wird die Absorptionsröhre noch einmal eingesetzt, die Spitze der kleinen Röhre im Tubulus der Retorte mit der Lampe zugeschmolzen und die Retorte wie das erste Mal

zum Kochen erhitzt. Nach 5 Minuten wird wieder wie das erste Mal Luft durchgesogen. Hat nach dieser zweiten Operation, die nie unterlassen werden darf, der Absorptionsapparat nicht mehr als 2 bis 3 Milligrm. zugenommen, so kann die Arbeit als beendet angesehen werden; im entgegengesetzten Fall müßte das Kochen so oft wiederholt werden, bis keine merkliche Gewichtszunahme mehr eintritt.

Wir gehen nun zu einigen Beispielen und practischen Anwendungen dieser Kohlenstoffbestimmungen über.

1. *Holzkohle*. — Kohle von Tannenholz fein gepülvert und gut ausgeglüht.

0,250 Grm.	
5	" chromsaures Kali
15 CC.	englische Schwefelsäure
5	" Wasser.

Erhaltene Kohlensäure $0,776 = 0,21163 \text{ C} = 84,640 \text{ Proc.}$

Eine Wiederholung gab $0,770 = 0,210 \text{ " } = 84,000 \text{ "}$

Zur Vergleichung wurde eine Elementaranalyse derselben Kohle durch Verbrennung in Sauerstoffgas gemacht.

0,210 Kohle gaben 0,615 Kohlensäure $= 0,17681 \text{ C} = 84,19 \text{ Proc.}$

2. *Steinkohle* bei ungefähr 120° C. getrocknet.

0,218 Grm.	
5	" chromsaures Kali
15 CC.	Schwefelsäure
5	" Wasser

gaben Kohlensäure $0,502 = 0,1369 \text{ C} = 62,79 \text{ Proc.}$

0,306 Grm.	der nämlichen Steinkohle
5	" chromsaures Kali
18 CC.	Schwefelsäure
5	" Wasser

gaben Kohlensäure $0,700 = 0,1909 \text{ C} = 62,68 \text{ Proc.}$

Es ist dieses ein Verhältniß, welches nach der Tabelle von Karsten (Metallurgie Bd. III. S. 121) den mittleren Werthen entspricht.

3. *Coak aus Torf.*

0,3 Grm.

5 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

gaben Kohlensäure $0,595 = 0,16226 C = 63,38$ Proc.4. *Lampentrufs* aus dem Handel bezogen und im Platintiegel gut ausgeglüht.

0,230 Grm.

5 " chromsaures Kali

18 CC. Schwefelsäure

3 " Wasser

gaben Kohlensäure $0,780 = 0,21272 C = 92,487$ Proc.

0,205 Grm. des nämlichen

6 " chromsaures Kali

24 CC. Schwefelsäure

6 " Wasser

gaben Kohlensäure $0,695 = 0,189 C = 92,19$ Proc.5. *Kohlengehalt des Gufseisens.*

Bei den Analysen dieser Producte tritt bekanntlich die Schwierigkeit ein, aus denselben das Eisen aufzulösen, ohne daß durch die dabei entwickelten Gase ein Antheil Kohlenstoff weggeführt wird. Geschieht diese Auflösung durch solche Mittel, die keine Gasentwicklung veranlassen, wie z. B. durch schweflige Säure, durch Chlorsilber und Wasser, durch Kupferchlorid u. s. w., so bleibt jedenfalls die Kohle unrein, d. h. mit den übrigen Bestandtheilen gemengt zurück. Man wandte daher auch hier in neuerer Zeit die Oxydationsmethode an, wozu man sich nach dem Vorschlage von Regnault des chromsauren Bleioxyds oder, wie Kuderwatsch empfahl, des Kupferoxyds bediente.

Um das oben angegebene Princip in Anwendung zu bringen, müßte zuerst ein solches Verhältniß von chromsaurem Kali und Schwefelsäure aufgefunden werden, welches das Eisen ohne Entwicklung von Kohlenwasserstoffgas auflöste.

Zu diesem Ende wurde gepulvertes Gufseisen mit chrom-

saurem Kali gemengt und in verschiedenen Verhältnissen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Es zeigte sich dabei, daß, wenn eine hinlängliche Menge chromsaures Kali zugesetzt worden, beim Auflösen des Eisens kein Wasserstoffgas entwickelt wird, daß aber eine solche Entwicklung eintritt, sobald alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt worden, dieselbe jedoch sogleich wieder aufhört, wenn von neuem chromsaures Kali zugesetzt worden. Dabei bleibt, nachdem alles Eisen gelöst ist, eine kohlige wie Graphit aussehende Substanz zurück, welche in der Flüssigkeit, worin das Eisen gelöst worden, sich nicht weiter verändert, sich jedoch in einer viel concentrirteren Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali unter Entwicklung von Kohlensäure bis auf einen sehr geringen erdartigen Rückstand auflöst. Es mußte daher die Arbeit in zwei Operationen abgetheilt werden, von denen die erste die Auflösung des Eisens, die zweite die Oxydation der zurückbleibenden Kohle zum Zweck hat. Nach vielen Versuchen gaben folgende Verhältnisse die besten Resultate:

2 Grm.	Eisenseisen
12 "	chromsaures Kali
9 CC.	Schwefelsäure
60 "	Wasser

werden in dem oben beschriebenen Apparat behandelt, zuletzt etwa 10 Minuten lang im Sieden erhalten. Alsdann saugt man Luft hindurch und bestimmt durch Wägung des Absorptionsapparates die bereits entwickelte Kohlensäure. Man wird finden, daß sie 20 bis 40 Milligramme beträgt. Man gießt nun den Rückstand aus der Retorte in ein Cylinderglas, verdünnt ihn mit dem 8 bis 10 fachen Volumen Wasser und läßt ihn 10 bis 12 Stunden ruhig stehen. Die nun klar gewordene Eisenlösung kann von dem Graphitrückstande abgegossen werden. Diesen spült man mit möglichst wenig Wasser in die Retorte zurück, setzt 5 Grm. chromsaures Kali in Krystallen hinzu, übergießt das Gemenge mit 15 CC. Schwefelsäure und 2 CC. Wasser und behandelt die Mischung wie anfangs so lange,

bis die Absorptionsröhre keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Hiedurch wird nun aller Kohlenstoff in Kohlensäure verwandelt und mit dem zuerst erhaltenen vereint bestimmt. In der Retorte bleibt ein kaum bemerkbarer erdiger Rückstand und die mit Wasser verdünnte grüne Flüssigkeit filtrirt gewöhnlich vollkommen klar.

Folgende Zahlen wurden bei einigen solchen Versuchen erhalten.

2 Grm. graues Gufseisen gaben bei der ersten Einwirkung der (verdünnten) Säuremischung

0,030 Kohlensäure. — Bei der zweiten Behandlung:

0,197	"	, also im Ganzen
<u>0,227</u>	"	= 0,61909 C = 3,095 Proc.

2 Grm. des nämlichen Gufseisens

zuerst 0,030

nachher 0,195

im Ganzen 0,225 Kohlensäure = 0,06136 C = 3,068 Proc.

Eine andere Sorte Gufseisen gab von 2 Grm.

zuerst 0,035

später 0,132

im Ganzen 0,167 Kohlensäure = 0,04554 C = 2,277 Proc.

Nach Karsten's Ansicht würde man aus diesem Verhalten den Schluss ziehen dürfen, daß die erstere beim Auflösen des Eisens erhaltene Kohlenmenge die in der ganzen Masse chemisch verbundene Kohle, die nachher erhaltene diejenige des eingemengten Graphits sey.

Englischer Stahl in feinen Feilspähnen ¹⁾ gab von 2 Grm.

zuerst 0,020

später 0,021

zusammen 0,041 Kohlensäure = 0,011181 C = 0,559 Proc.

Bestimmung der Kohle in organischen Substanzen.

Es schien mir nicht ohne Interesse die beschriebene Methode auch auf organische Substanzen anzuwenden. Ob-

1) Es war nicht möglich ihn wie das Gufseisen im Stahlmörser zu pulvern.

gleich dieselbe wie natürlich nicht die Stelle einer eigentlichen Elementaranalyse vertreten kann, so wäre es doch vielleicht in manchen Fällen von practischem Nutzen ein leichtes Mittel zu besitzen, den Kohlenstoff in solchen zu bestimmen, vielleicht auch wohl die durch die eigentliche Elementaranalyse erhaltene Bestimmung zu controliren; ist es ja hinlänglich bekannt, daß die genaue Bestimmung dieses Bestandtheils bisweilen zweifelhaft bleibt und nicht selten zu gering ausfällt.

Der Erfolg entsprach dieser Erwartung in sehr vielen Fällen. Ich wähle nur einige Beispiele.

Holz.

Spähne von Tannenholz im Luftstrom bei 100° getrocknet

0,362 Grm.

7 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

gaben 0,662 Kohlensäure = 0,18054 C = 49,873 Proc.

0,320 Grm. derselben

7 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

gaben 0,580 Kohlensäure = 0,15818 C = 49,43 Proc.

Das Holz verschwand dabei vollkommen, die Flüssigkeit filtrirte ohne Rückstand.

Sollte dieses Mittel vielleicht brauchbar seyn, um auf eine leichte Art die relative Heizkraft verschiedener Hölzer oder anderer Brennmaterialien zu bestimmen?

Stärkemehl und Kartoffeln sorgfältig gewogen und im Luftzuge bei 120° getrocknet

0,500 Grm.

6 " chromsaures Kali

5 CC. Schwefelsäure

15 " Wasser

gaben 0,807 Kohlensäure = 0,22009 C = 44,018 Proc.

0,305 Grm. desselben
 6 " chromsaures Kali
 5 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser

gaben 0,495 Kohlensäure = 0,13318 C = 44,264 Proc.

Die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ erforderte 44,444.

Rohrzucker. — Vollkommen weißer Candiszucker bei 100° getrocknet:

0,515 Grm.
 5 " chromsaures Kali
 10 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser

gaben 0,795 Kohlensäure = 0,21681 C = 42,099 Proc.

0,593 Grm. desselben
 5 " chromsaures Kali
 10 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser

gaben 0,915 Kohlensäure = 0,24954 C = 42,081 Proc., die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ erfordert 42,104.

Salicin bei 120° getrocknet

0,520 Grm.
 12 " chromsaures Kali
 8 CC. Schwefelsäure
 20 " Wasser

gaben 1,030 Kohlensäure = 0,2809 C. = 54,019 Proc.

0,502 Grm. des nämlichen
 12 " chromsaures Kali
 8 CC. Schwefelsäure
 20 " Wasser

gaben 0,995 Kohlensäure = 0,2713 C = 54,011 Proc.

Die Formel $C_{26}H_{18}O_{14}$ fordert 54,545.

Milchzucker bei 100° getrocknet

0,602 Grm.
 7 " chromsaures Kali
 10 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser

gaben 0,870 Kohlensäure = 0,23727 C = 39,413 Proc.

Die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ fordert 40,000 Proc.

Ameisensäure. — Eine Probe ameisensaures Bleioxyd wurde im Luftzuge bei 100° getrocknet. Davon 1,3 Grm. mit ungefähr 12 Grm. mäßig feinem Quarzpulver, von welchem der Staub abgesiebt worden, durch Schütteln in einem Glase gemengt und auf einem flachen Porcellanschälchen in eine messingene Kapsel eingeschlossen, genau tarirt. Hierauf wurde das Schälchen so lange vorsichtig erhitzt bis das Salz zu gelbem Bleioxyd verbrannt und keine Spur von Kohle mehr übrig war. Das Schälchen nach einigem Erkalten wieder in die Kapsel eingeschlossen und kalt gewogen, zeigte einen Verlust = 0,320 = 24,615 Proc. Die Formel $C_2H_4O_3$ verlangt 24,907.

Von dem nämlichen Salze gaben

1,037 Grm. (= 0,2552 Säure)

7 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

0,301 Kohlensäure = 0,08209 C = 32,160 Proc.

Die Formel verlangt 32,432 Proc.

H a r z e.

Es war nicht zu erwarten, daß das Verfahren auf diese anwendbar wäre. Gleichwohl wurde der Versuch gemacht. Es zeigte sich wider meine Erwartung, daß sie sich sehr gut zersetzen und keine Spur von Kohle zurücklassen. Nur müssen sie fein zerrieben seyn.

Gemeines Colophonium.

0,3 Grm.

6 " chromsaures Kali

15 CC. Schwefelsäure

5 " Wasser

gaben 0,795 Kohlensäure = 0,21681 C = 72,270 Proc.

0,3 Grm. des nämlichen

6 " chromsaures Kali

15 CC. Schwefelsäure

7 " Wasser

gaben 0,794 Kohlensäure = 0,21654 C = 72,180 Proc.

Copal.

0,3 Grm.

8 " chromsaures Kali

20 CC. Schwefelsäure

6,5 " Wasser

gaben 0,818 Kohlensäure = 0,22309 C = 74,363 Proc.

0,3 Grm. desselben

6 " chromsaures Kali

15 CC. Schwefelsäure

5 " Wasser

gaben 0,817 Kohlensäure = 0,22281 C = 74,27 Proc.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Zersetzungsmethode auf sehr verschiedene Fälle darzuthun. Erforderliche Abänderungen in den anzuwendenden Verhältnissen werden mit einiger Uebung durch einige vorläufige Versuche leicht aufgefunden¹⁾. Wer die Sache versucht, wird finden, daß die Ausführung der Operation sehr leicht ist.

Es sey mir erlaubt zum Schlusse noch eine practische Anwendung des Verfahrens zu berühren, nämlich diejenige zur

Analyse des Schiefspulvers.

Zuerst wird dasselbe in einem Strome durch Schwefelsäure getrockneter Luft bei 100° behandelt, so lange eine Gewichtsabnahme stattfindet. Man hat dabei keineswegs zu besorgen, daß eine wägbare Menge Schwefel verdampfe. Eine kleine, vorn an die Röhre worin das Trocknen geschieht, angesteckte Glasröhre beschlägt sich zwar mit einem Hauche von Schwefel, allein dieser beträgt bei 5 Grm. Schiefspulver nicht 1 Milligr. Die in Arbeit zu nehmende Quantität beträgt am besten 5 Grm. Man zieht diese in einer Schale mit warmem Wasser aus und gießt den Rückstand auf ein ebenfalls im Luftzuge getrocknetes und mit der

1) Die in den meisten Fällen etwas zu gering erhaltene Quantität von Kohlenstoff wird man wohl entschuldigen, wenn man die Schwierigkeit der absoluten Reindarstellung organischer Körper in Betracht zieht.

Glasröhre, worin es getrocknet wurde, tarirtes Filtrum, wäscht es so lange aus, bis das Auswaschwasser keinen Salzgehalt mehr zeigt. Hierauf wird es getrocknet, mit dem darauf befindlichen Rückstand zusammengerollt in die Röhre gesteckt und wieder so lange bei 100° dem trocknen Luftstrome ausgesetzt, als eine Gewichtsabnahme eintritt. Von diesem Rückstande (Schwefel und Kohle) werden nun sogleich vier passende Mengen, etwa zu 0,3 bis 0,4 Grm. abgewogen. Zwei dieser Proben werden zur Bestimmung des Schwefels, die zwei andern zu derjenigen der Kohle verwendet.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht, indem man zu ungefähr 0,3 jenes Rückstandes

1 kohlensaures Natron

2 Salpeter

10 Kupferoxyd ¹⁾

zusetzt, alles genau gemengt in einem Platintiegel zum vollen Glühen bringt. Dabei oxydiren sich die Kohle und der Schwefel ganz ruhig und ohne allen Geruch zu entwickeln ²⁾. Nach dem Erkalten wird die nicht merklich zusammengesinterte Masse mit Wasser ausgezogen. Der Auszug enthält den Schwefel als schwefelsaures Natron. Man sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäure und schlägt die Schwefelsäure mit Chlorbarium nieder, von welchen man einen guten Ueberschuß (etwa das Doppelte was zur Fällung nöthig seyn mag) zusetzt. Hierauf wird kohlensaures Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction zugesetzt. Durch dieses wird ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt veranlaßt, welcher den erstern schwefelsauren Barytniederschlag schnell zu Boden reißt, so daß sogleich filtrirt werden kann. Die Flüssigkeit geht vollkommen klar durchs Filter. Man giebt zuletzt den Niederschlag auf

1) Hätte man mehrere Proben zu machen, so ist es eine Erleichterung, das Gemenge der zuzusetzenden Substanzen vorrätzig zu halten und für jede Probe die entsprechende Menge, also 13 Grm. zuzusetzen.

2) Bei der Verbrennung nach der Methode von Gay-Lussac nimmt man immer einen eigenthümlichen schwefelartigen Geruch wahr.

dasselbe und wäscht ihn ein Mal mit heissem Wasser aus. Hierauf wird das Filter mit dem Niederschlage in das Glas, in welchem die Fällung geschah, zurückgegeben, mit verdünnter Salzsäure übergossen und nach einstündiger Digestion mit dem zersetzten Filter auf ein neues Filter gegeben, auf welchem alles mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Auch hier wird die Filtration und das Waschen mit Leichtigkeit geschehen. Nach dem Trocknen wird das Filter auf die bekannte Art geglüht und aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt, nach Abzug der Asche bei der Filter, der Schwefel berechnet.

- Zur Controle kann, wenn man es nöthig findet, die Operation mit einer andern der ursprünglich abgewogenen Mengen wiederholt werden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes geschieht nach der oben bei der Holzkohle angegebenen Methode. Der Schwefel hat dabei keinen nachtheiligen Einfluß, da er in Schwefelsäure verwandelt wird.

Werden nun die auf diese Art einzeln bestimmten Bestandtheile des Schiefspulvers zusammen addirt, so wird man einen Verlust von 2 bis 4 Proc. finden. Dieser rührt von den immer vorhandenen fremden und wahrscheinlich unwesentlichen Bestandtheilen des Schiefspulvers her, welche besonders durch die Kohle hineinkommen, da diese nicht reiner Kohlenstoff ist, sondern etwas Wasserstoff, Sauerstoff und Aschenbestandtheile enthält.

In technischer Beziehung ist daher die Bestimmung der Kohle als Rückstand nach Bestimmung des Salpeters und des Schwefels gewissermassen rationeller, indem dadurch zwar nicht der *Kohlenstoff*, sondern eben die *Kohle*, wie sie in der Fabrikation zugesetzt wurde, erhalten wird. Will man aber eben über die Natur dieser Kohle selbst Aufschluß erhalten, so ist die Bestimmung des Kohlenstoffes nach obigem Verfahren hierzu geeignet.

Schon früher wurde von mehreren Chemikern die Bestimmung des Kohlenstoffes durch Kupferoxyd versucht; allein Rose erinnert dabei mit Recht, daß dieses voraus-

setzt, daß der Schwefel bereits entfernt sey, indem sich sonst schweflige Säure bildet, welche die Bestimmung der Kohlensäure unmöglich macht. Da nun alle bisher angegebenen Methoden den Schwefel aus dem ausgelaugten Schiefspulver-Rückstande auszuziehen sich als unsicher bewährt haben, so ist auch dieses Verfahren nicht zu empfehlen.

Einige Beispiele solcher Analysen sind folgende:

Berner Schiefspulver gab beim Ausziehen mit Wasser einen Rückstand von 20,400 Proc. Davon gaben

0,315 auf die oben beschriebene Art zur Bestimmung des Schwefels behandelt 0,954 schwefelsauren Baryt = 0,13139 S oder in 100 Schiefspulver 8,509.

0,350 gaben ebenso behandelt 1,097 schwefelsauren Baryt = 0,15108 S oder in 100 Schiefspulver 8,806.

0,461 des nämlichen Rückstandes mit chromsauren Kali und Schwefelsäure behandelt, gaben 0,805 Kohlensäure = 0,21854 C oder in 100 Schiefspulver 9,675.

0,218 ebenso behandelt, gaben 0,355 Kohlensäure oder in 100 Schiefspulver 9,404 Kohlenstoff.

Es enthielten somit 100 Schiefspulver

	I.	II.	Mittel.
Salpeter			79,600
Schwefel	8,509	8,806	8,657
Kohlenstoff	9,675	9,404	9,539
Unwesentliche Bestandtheile			2,204
			<u>100,000.</u>

Englisches Jagdpulver gab

Salpeter	78,460
Schwefel	7,248
Kohlenstoff	10,004
Unwesentliche Bestandtheile	4,288
	<u>100,000.</u>

Bern, im Mai 1855.