Basengemenge enthalte nur Strontian — das daraus sich berechnende Kieselfluorstrontium in der vorhandenen Flüssigkeitsmenge leicht löslich ist. Auf 1 g Strontian, berechnet aus dem Basengemenge, betrage daher die Gesamttlüssigkeit bei Fällungen unter Zusatz von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Volumen Alkohol 200—250 cc, bei Fällungen aus wässriger Lösung etwa 150 cc. Diese Verhältnisse sind nicht einfach aus den Löslichkeitsverhältnissen berechnet, sondern als günstige erfahrungsgemäss festgestellt. Freie Säuren müssen stets vor dem Zusatz der Kieselfluorwasserstoffsäure entfernt werden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit.

Von

J. Widmer.

Bei der von den Gebrüdern Rogers und später von Brunner empfohlenen Bestimmung des Kohlenstoffs organischer Körper mit Chromsäure und Schwefelsäure wird nach C. F. Cross und J. Bevan*) der Kohlenstoff der Cellulose und anderer organischer Substanzen nicht vollständig zu Kohlensäure oxydirt, sondern es bildet sich auch Kohlenoxyd, das bei der gewichtsanalytischen Methode, bei welcher die Kohlensäure in Natronkalkröhren aufgefangen wird, der Bestimmung entgeht und deshalb zu niedrige Resultate bedingt. J. Messinger**) fand dagegen, dass bei den von ihm untersuchten Substanzen die Oxydation zu Kohlensäure eine vollständige war. — Uilgren wandte, wie bekannt, die Methode zuerst an zur Bestimmung des Kohlenstoffs in den auf geeignete Art dargestellten Auflösungsrückständen der Eisensorten, und seitdem ist das Verfahren nicht allein zum genannten Zwecke, sondern auch zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit allgemein im Gebrauch. Es war daher von Wichtigkeit, festzustellen, ob bei der Oxydation von Graphit mit Chromsäure und Schwefelsäure, welche weder Cross und Bevan, noch Messinger in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen haben, Kohlenoxyd neben Kohlensäure sich bildet. Auf Veranlassung von Herrn Geh. Hofrath Professor Dr. R. Fresenius unternahm ich eine eingehende Prüfung dieser Frage.

*) Chem. News **52**, 207. Diese Zeitschrift **26**, 91. — Journal of the chemical society **53**, 889. Diese Zeitschrift **29**, 80.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21, 2910.

Zuerst suchte ich die Frage durch qualitative Versuche zu entscheiden, indem ich das in den Kohlensäurewiegerröhrchen unabsorbirt gebliebene Gas durch eine glühende, mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre und nachher durch ein mit Kalk- oder Barytwasser beschicktes U-Rohr leitete. Es traten ganz erhebliche Mengen von Kohlensäure auf, die durch Verbrennung von Kohlenoxyd entstanden sein mussten.

Die Methode, welche Cross und Bevan vorschlagen, um den durch das Auftreten von Kohlenoxyd veranlassten Fehler zu umgehen, ist zur Erlangung guter Resultate an Bedingungen geknüpft, die bei Graphit nicht eingehalten werden können. Derselbe erfordert einen grösseren Ueberschuss von Chromsäure, ziemlich concentrirte Schwefelsäure und höhere Temperatur zur vollständigen Oxydation, so dass ein Auftreten freien Sauerstoffs nicht zu vermeiden sein wird. Ein solches würde aber, selbst wenn es nur in geringem Maasse stattfände, schon einen erheblichen Fehler bedingen, da bloss eine etwa 100 cc Kohlensäure entsprechende Menge Substanz, bei Graphit also etwa 0,054 g, angewandt werden soll. Da nun auch der Uebelstand, dass bei der auf Messung der Gase beruhenden Methode von Cross und Bevan die in der Schwefelsäure absorbirt bleibende Kohlensäure nicht mittelst Durchsaugens von Luft verdrängt werden kann und dafür eine Correction angebracht werden muss, nicht dazu beiträgt die Genauigkeit der Bestimmung des Kohlenstoffs mittelst Chromsäure und Schwefelsäure zu erhöhen, so galt es zu versuchen, ob nicht durch eine kleine Abänderung der bisher angewandten gewichtsanalytischen Methode der durch das Auftreten von Kohlenoxyd bedingte Fehler vermieden werden kann.

Die folgenden Versuche zeigen, dass sich das Ziel leicht erreichen lässt. Sie beziehen sich zunächst nur auf die Oxydation von Graphit, weil für diesen die Methode von besonderer Wichtigkeit ist. Die abgeänderte gewichtsanalytische Methode ist aber jedenfalls auch bei der Bestimmung des Kohlenstoffs in allen organischen Substanzen anwendbar, deren Kohlenstoff durch Behandlung mit Chromsäure und Schwefelsäure vollständig in Kohlensäure und Kohlenoxyd übergeführt wird.

Der Apparat, wie ich ihn für meine Versuche zusammenstellte, ist eine Abänderung des in Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse 6. Aufl., Bd. II, S. 309 beschriebenen. Der Entwicklungskolben fasst etwa 2—300 cc und muss möglichst langhalsig sein, damit bei der Kohlensäureentwicklung von dem Chromsäureschwefelsäuregemisch nichts an den Kautschukstopfen spritzt; am besten lässt sich dies durch

Anwendung eines Rundkolbens erreichen, der in schräger Lage an die nachfolgende Kühlröhre angeschlossen wird. Auf den Liebig'schen Kühler folgt zur vollständigen Absorption der nicht ganz condensirten Schwefelsäuredämpfe ein U-Rohr, das unten mit concentrirter Schwefelsäure übergossene Glasperlen enthält. Darauf folgt ein grosses U-Rohr, gefüllt mit Chlorcalcium und etwas mit Kupfervitriol getränktem Bimsstein, dann zwei Wiegeröhrchen mit Natronkalk und wenig Chlorcalcium. Daran schliesst sich eine etwa 40 cm lange Verbrennungsröhre, gefüllt mit körnigem Kupferoxyd zwischen ausgeglühten Asbestpfropfen. Die folgende grössere U-Röhre, unten etwas Chlorcalcium enthaltend, steht in einem Glase mit kaltem Wasser und wirkt als Kühler; daran schliesst sich ein Wiegeröhrchen mit Natronkalk und wenig Chlorcalcium, ein in gleicher Weise gefülltes Schutzrohr und endlich ein 6—8 Liter haltender Aspirator.

Nachdem man sich von dem Schliessen des Apparates überzeugt hat, erhitzt man das in einer dünnen Eisenblechrinne liegende Kupferoxydrohr wenigstens auf eine Länge von 15 cm zum Rothglühen, saugt mittelst Aspirators einen langsamen Strom Luft, welche vorher durch Kalilauge und Natronkalk von Kohlensäure, auch durch Baumwolle von Staub befreit wird, durch den Apparat und erhitzt dann den Entwicklungskolben anfangs mit einer kleinen Flamme, zuletzt aber bis zum gelinden Kochen des Inhalts. Nachdem man schliesslich noch etwa 6 Liter Luft durch den Apparat hat streichen lassen, und die mit Natronkalk gefüllten Wiegeröhrchen vollkommen kalt geworden sind, bestimmt man ihre Gewichtszunahme. Die in den ersten zwei Röhren gewogene Kohlensäure gibt das bei der bisher angewandten Methode erhaltene Resultat, die Kohlensäure im dritten Röhren entspricht dem bisher vernachlässigten Kohlenoxyd.

Versuch 1. Angewandt 0,3007 g Graphit, 10 g Chromsäure, 65 cc Schwefelsäure (2 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure : 1 Gewichtstheil Wasser). Erhalten wurden in den ersten 2 Röhren 0,9658 g Kohlensäure, entsprechend 0,2634 g Kohlenstoff oder 87,59 %; im dritten Röhren 0,0725 g Kohlensäure, entsprechend 0,0198 g Kohlenstoff oder 6,58 %, somit Gesamtkohlenstoff 94,17 %.

Versuch 2. Angewandt 0,3024 g Graphit, 10 g Chromsäure, 65 cc Schwefelsäure (2 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure : 1 Gewichtstheil Wasser). Erhalten in den ersten 2 Röhren 0,9726 g Kohlensäure, entsprechend 0,2653 g Kohlenstoff oder 87,73 %; im dritten

Röhrchen 0,0687 *g* Kohlensäure, entsprechend 0,0187 *g* Kohlenstoff oder 6,20 %, somit Gesamtkohlenstoff 93,93 %.

Versuch 3. Angewandt 0,3011 *g* Graphit, 10 *g* Chromsäure, 65 *cc* Schwefelsäure (2 Volumina concentrirte Schwefelsäure:1 Volumen Wasser). Erhalten in den ersten 2 Röhrchen 0,9846 *g* Kohlensäure, entsprechend 0,2685 *g* Kohlenstoff oder 89,17 %; im dritten Röhrchen 0,0558 *g* Kohlensäure, entsprechend 0,0152 *g* Kohlenstoff oder 5,05 %, Gesamtkohlenstoff 94,22 %.

Versuch 4. Angewandt 0,3010 *g* Graphit, 10 *g* Chromsäure, 65 *cc* Schwefelsäure (2 Volumina concentrirte Schwefelsäure:1 Volumen Wasser). Erhalten 0,9845 *g* Kohlensäure, entsprechend 0,2685 *g* Kohlenstoff oder 89,20 %; im dritten Röhrchen 0,0520 *g* Kohlensäure, entsprechend 0,0142 Kohlenstoff oder 4,72 %, Gesamtkohlenstoff also 93,92 %.

Es ergibt sich somit, dass man nach der bisher angewandten Methode bei Verwendung einer aus 2 Gewichtstheilen Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser gemischten Säure 87,66 %, bei Verwendung der aus 2 Volumina Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser gemischten concentrirteren Säure aber 89,18 % Kohlenstoff anstatt 94,06 % gefunden hätte. Bei Verwendung der concentrirteren Säure entsteht somit weniger, bei Anwendung der verdünnteren mehr Kohlenoxyd. Selbst mit ganz concentrirter Schwefelsäure tritt aber immer noch Kohlenoxyd auf, und da dieselbe den Nachtheil hat, dass schon bei schwachem Erhitzen Schwefelsäuredämpfe sich bilden und der entstehende grüne Rückstand sich viel schwieriger auf unoxydirt gebliebenen Graphit prüfen lässt, so wurde von ihrer Verwendung abgesehen.

Will man die aus Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure nicht getrennt bestimmen, so kann man auch die gesammte Kohlensäure erst hinter dem dem Verbrennungsrohre folgenden grossen, etwas Chlorcalcium enthaltenden U-Rohre in zwei Natronkalk und etwas Chlorcalcium enthaltenden Wiegeröhrchen auffangen.