Als einfachste Methode zur Analyse der Arsenvanadinmolybdate ergibt sich also die folgende:

Die Substanz wird in beschriebener Weise (vergl. S. 680) mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure destilliert. Das Destillat wird unter stetem Zusatz von Chlorwasser eingedampft, das Arsen entweder direkt in Pentoxyd verwandelt und als solches gewogen oder mit Magnesia-mischung gefällt und als Pyroarseniat zur Wägung gebracht.

Im Kolbenrückstand werden Vanadin und Molybdän, wie oben (S. 681) angegeben, bestimmt.

Die geschilderte Methode der Destillation und Bestimmung des Arsens ist so eminent einfach, dass es wohl erübrigt, ihre Vorteile vor anderen Verfahren hervorzuheben. Es soll hier nur mit Rücksicht auf andere im Gang befindliche Untersuchungen ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass sie auch mit grösstem Vorteil zur Trennung des Arsens von anderen Elementen benutzt werden kann.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität, April 1905.

Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen.

Von

Dr. Hugo Hermann.

Seit Liebig das Problem der Elementaranalyse organischer Substanzen durch die gravimetrische Bestimmung ihrer Verbrennungsprodukte gelöst hat, haben viele Chemiker dieses Verfahren zu verbessern versucht, teils in der Absicht, die notwendigen Apparate zu vereinfachen oder ihre Wirkungsweise zu erhöhen, teils zum Zweck der Bestimmung der ausser Kohlenstoff und Wasserstoff etwa noch vorhandenen Elemente.

Alle diese Verfahren wurden an mehreren Substanzen erprobt und, wenn sie gute Resultate gaben, empfohlen. Hierbei wurde freilich übersehen, dass ausser den leicht erkennbaren Fehlerquellen (Hygroskopizität des Kupferoxydes und der Kautschukstopfen etc.) den betreffenden Verfahren noch andere Mängel anhaften konnten, die in dem immerhin schon komplizierten Fall der Verbrennung organischer Körper schwer zu erkennen sind.

In der vorliegenden Arbeit soll nun über Versuche berichtet werden, deren Zweck die Aufsuchung solcher Fehlerquellen war.

Über die Verbrennung organischer Körper, welche nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, habe ich keine Versuche angestellt. Durch die bereits vorliegenden Arbeiten ist zur Genüge bewiesen, dass diese sowohl unter Anwendung von Kontaktsubstanzen, welche gleichzeitig ein Sauerstoffreservoir vorstellen, als auch bei Gebrauch von Platin als Katalysator fast immer vollständig durchführbar ist.

Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen.

Für die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen liegt die Angabe Calberla's vor, nach welcher Silber bei heller Rotglut Stickoxyde vollständig zu zerlegen vermag.¹⁾

Da es in vielen Laboratorien üblich ist, bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen Silber im Verbrennungsrohr vorzulegen und dieses hoch zu erhitzen, scheint die Behauptung Calberla's nie widerlegt worden zu sein.

Für die Durchführung der Versuche wählte ich die Anordnung von Dennstedt²⁾.

Ehe ich jedoch an die eigentlichen Versuche schreiten konnte, musste ich mir Klarheit darüber verschaffen, welche Genauigkeit auf diese Weise erzielt werden kann.

Dennstedt kontrollierte die Gewichtszunahme der vorgelegten Bleisuperoxydschiffchen durch eine Extraktbestimmung. Ich bestimmte deshalb den Extrakt zweier Bleisuperoxydproben, von denen die eine von mir selbst gereinigt, während die andere von Kahlbaum als »Bleisuperoxyd nach Dennstedt« bezogen worden war.

20 g des Präparates wurden in einem Messkolben von 300 cc Inhalt mit 33-prozentigem Alkohol übergossen, öftere Male geschüttelt, sonst aber während 24 Stunden sich selbst überlassen. In 250 cc dieser Lösung wurde das Extrakt bestimmt. Da jedoch das reine Bleisuperoxyd mit dem Alkohol eine kolloidale Suspension gibt, welche durch das Filter läuft, wurde bei den Versuchen I und IV nach der Wägung das Blei als Superoxyd aus dem Extrakt elektrolytisch ausgefällt und diese Menge in Abzug gebracht. Bei den übrigen Versuchen wurde

1) Journ. f. prakt. Chemie **104**, 232; diese Zeitschrift **8**, 83.

2) Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1903

von vornherein in dem 300 cc-Kolben eine gewogene Menge Kaliumnitrat zugesetzt und später in Rechnung gezogen.

I	Extrakt gewogen	KNO ₃	Extrakt in 20 g	
I	0,0161—0,0083	—	0,0093	} selbst gereinigtes Präparat.
II	0,0439	0,0452	0,0075	
III	0,0528	0,0575	0,0059	
IV	0,0102—0,0082	—	0,0089	} Kahlbaum'sches Präparat.
V	0,0511	0,0576	0,0037	
VI	0,0362	0,0393	0,0041	

Die Resultate weisen ziemlich grosse Schwankungen auf. Ich vermutete deshalb eine Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Alkohol, die vielleicht vom Licht begünstigt werde. Ich übergoss daher 5 g Bleisuperoxyd in einem Messkolben von 500 cc Inhalt mit 33-prozentigem Alkohol und stellte ihn verschlossen auf das Fensterbrett. Einen zweiten ganz gleichen Kolben bewahrte ich im Dunkeln auf. Nach 2 Monaten bestimmte ich den Extrakt in 200 cc.

Belichtet (Mittel aus 2 Bestimmungen) . . . 0,0049

Dunkel (Mittel aus 2 Bestimmungen) . . . 0,0049

Hieraus berechnet sich für 20 g . . . 0,0490 g

eine Zahl, welche die obigen weitaus übertrifft.

Eine Erklärung liesse sich nur in einem schwankenden Aldehyd-gehalt des Alkohols oder in einer sehr langsam verlaufenden Reaktion zwischen Alkohol und Bleisuperoxyd finden.

Um den etwa hierdurch entstehenden Fehlern auszuweichen, wählte ich für meine Bestimmungen die Gewichtszunahme der Bleisuperoxyd-schiffchen als Wägungsform für die Stickoxyde.

Nachdem bei zwei blinden Versuchen keine Gewichtsänderung der Schiffchen wahrzunehmen gewesen war, schritt ich an die Zersetzung von Bleinitrat.

Dieses war aus chemisch reinem Bleinitrat durch Lösen in Wasser, Fällen mit konzentrierter Salpetersäure und darauf folgendes Trocknen dargestellt worden.¹⁾

0,4222 g Pb(NO₃)₂ gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,3862 g PbSO₄ (berechnet 0,3865 g PbSO₄). Das Präparat ist demnach als rein anzusehen.

¹⁾ Dammer: Handbuch d. anorg. Chemie 2, 2, 556.

Gewogene Mengen dieses Präparates wurden einerseits in einem leeren, andererseits in einem mit einer 20 *cm* langen Schicht feinsten Tressensilbers versehenen Verbrennungrohr in feuchtem Sauerstoffstrom zersetzt. In das Rohr wurden 2 mit Bleisuperoxyd beschickte, gewogene Schiffchen gebracht.

Leeres Rohr.

Angewandt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens I <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens II <i>g</i>	NO_2 gefunden <i>g</i>	NO_2 berechnet <i>g</i>	Fehler <i>g</i>
0,5937	0,0237	0,1376	0,1613	0,1652	— 0,0039
0,3704	0,0983	0,0015	0,0998	0,1030	— 0,0032
0,4391	0,0091	0,1058	0,1149	0,1222	— 0,0073

Silber im Rohr.

Angewandt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens I <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens II <i>g</i>	NO_2 gefunden <i>g</i>	NO_2 berechnet <i>g</i>	Fehler <i>g</i>
0,5452	0,1540	0,0000	0,1540	0,1517	+ 0,0023
0,5175	0,1375	0,0024	0,1399	0,1440	— 0,0041
0,4818	0,1287	0,0013	0,1300	0,1340	— 0,0040

Da bei Verwendung des Dennstedt'schen Verbrennungsofens die Erreichung heller Rotgluth auf eine Strecke von 20 *cm* nicht möglich gewesen wäre, wurden diese Bestimmungen in einem modifizierten Erlenmeyer'schen Ofen durchgeführt. Die Temperatur wurde bei dem letzten Versuch so gesteigert, dass das schwer schmelzbare Glasrohr eine Querschnittsänderung erlitt. Calberla kann wohl kaum eine höhere Temperatur verwendet haben.

Doch zeigen die Resultate der vorstehenden Versuche, dass seine Behauptung unrichtig ist.

Das durchschnittliche Defizit bei diesen Bestimmungen beträgt 0,0034 *g*. Da diese Zahl für die Beurteilung des Dennstedt'schen Verfahrens von Wichtigkeit ist, und bisher das selbst gereinigte Präparat zur Verwendung gelangt war, wurden noch zwei Bestimmungen mit dem Kahlbaum'schen Bleisuperoxyd gemacht.

Angewandt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens I <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens II <i>g</i>	NO_2 gefunden <i>g</i>	NO_2 berechnet <i>g</i>	Fehler <i>g</i>
0,4374	0,1145	0,0002	0,1147	0,1216	— 0,0069
0,4597	0,1155	0,0091	0,1246	0,1279	— 0,0033

Diese Resultate zeigen ähnliche Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden wie die früheren. Der Grund dieser Fehler dürfte in der mangelhaften Absorption der Stickoxyde durch das Bleisuperoxyd zu suchen sein. Hierfür konnten jedoch die Verhältnisse im Dennstedt'schen Ofen günstigere sein; es wurde deshalb Bleinitrat im Dennstedt'schen Ofen zersetzt und hierbei wie bei der Elementaranalyse verfahren. Das Trockensystem wurde durch eine Waschflasche mit Wasser ersetzt, um die Absorption zu begünstigen.

Für die Absorption musste vor allem die Difusionsgeschwindigkeit wichtig sein. Rasche Zersetzung musste die Absorption begünstigen wegen der bedeutenderen Schrumpfung des Gasvolumens. Den Einfluss zeigen die folgenden Bestimmungen:

Verbrennung im Dennstedtofen im Sauerstoffstrom.

Angewandt PbNO_3 <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens I <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens II <i>g</i>	NO_2 gefunden <i>g</i>	NO_2 berechnet <i>g</i>	Fehler <i>g</i>	
0,3092	0,0844	0,0009	0,0853	0,0860	— 0,0007	rasch
0,3008	0,0801	0,0000	0,0801	0,0837	— 0,0036	langsam

Verbrennung im Dennstedtofen im Kohlensäurestrom.

Angewandt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens I <i>g</i>	Gewichts- zunahme des Schiffchens II <i>g</i>	NO_2 gefunden <i>g</i>	NO_2 berechnet <i>g</i>	Fehler <i>g</i>	
0,3357	0,0893	0,0000	0,0893	0,0934	— 0,0041	rasch
0,3570	0,0876	0,0053	0,0929	0,0993	— 0,0064	langsam

Von einem dritten Bleisuperoxydschiffchen ist kein Erfolg mehr zu erwarten. Übrigens beobachtete auch Dennstedt, dass dieses kaum

etwas aufnimmt. Ich habe mich selbst davon überzeugt und es schon deshalb nicht verwendet, weil dadurch die Unsicherheit der Wägung um mehr vergrößert, als die Genauigkeit der Bestimmung verbessert würde.

Die obigen Versuchsergebnisse lassen sich direkt auf die Dennstedtsche Methode der Elementaranalyse übertragen. Die der Absorption entgangenen Stickoxyde werden im Natronkalkrohr zurückgehalten und kompensieren den meist negativen Fehler der Kohlensäurebestimmung.

Es zeigt sich aber auch, dass die angewendete Methode unter Umständen recht wohl zur Bestimmung der Salpetersäure, beziehungsweise der NO_2 -Gruppen in anorganischen Salzen anwendbar ist, insbesondere wenn etwas grössere Einwägen genommen werden und die Zersetzung tunlichst rasch, beziehungsweise bei Anwendung von möglichst wenig verdünnendem Gas, zum Beispiel im Bajonettrohr durchgeführt wird.

Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen.

Die Verbrennung schwefelhaltiger Stoffe zum Zweck der Bestimmung des Schwefels haben Warren¹⁾, Jannasch²⁾, Weidel und Schmidt³⁾, Zulkowsky⁴⁾ und Dennstedt⁵⁾ empfohlen. Diese Verfahren haben sich aber bis heute nicht einzubürgern vermocht, weil sie teils zu komplizierte Operationen erfordern, teils keine zufriedenstellenden Resultate liefern.

Ich habe Versuche über die Verbrennung des Pyrits im Sauerstoffstrom gemacht, indem ich dabei im wesentlichen der Dennstedt'schen Anordnung folgte.

Doch konnte ich trotz aller Mühe keine befriedigenden Resultate erhalten. So ergaben acht Verbrennungen desselben Pyrites die Resultate: 41,69, 43,19, 40,08, 44,76, 43,95, 49,07, 42,95, 44,75 % S. Die Bestimmung nach Lunge hatte 44,74 % S ergeben. An der Homogenität des fein gepulverten Kieses war nicht zu zweifeln. Die hauptsächlichste Fehlerquelle schien mir die Kondensation des Schwefeltrioxydes, beziehungsweise der Schwefelsäure, im Glasrohr zu sein. Dieselbe ist von Weidel, Zulkowsky und Dennstedt ebenfalls beobachtet worden.

¹⁾ Diese Zeitschrift **5**, 169 (1866).

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie **40**, 236; vergl. auch diese Zeitschrift **33**, 213.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 1131; vergl. diese Zeitschrift **22**, 178.

⁴⁾ Berichte d. österr. Gesellschaft zur Förderung der Industrie **3**, 2 (1881).

⁵⁾ loco cit.

Die oben angeführten Bestimmungen waren im Erlenmeyer'schen Ofen in einem mit Platinquarz ausgestatteten Jenaer Glasrohr durchgeführt worden. Der Schwefelgehalt wurde aus der Gewichtszunahme zweier vorgelegter Bleisuperoxydschiffchen ($= \text{SO}_2$) berechnet.

Um die Kondensation von Schwefelsäure zu vermeiden, suchte ich ein Absorptionsmittel, das Temperaturen über 300°C. ohne Gefahr einer Veränderung verträgt.

Ein solches ist Kupferoxyd. Ich verwendete nun den Kupferschen Ofen verbrannte im feuchten Sauerstoffstrom und legte in zwei kleinen Luftbädern ein Kupferoxydschiffchen bei $300\text{--}350^\circ \text{C.}$ und ein Bleisuperoxydschiffchen bei 180°C. vor.

Angewandt Pyrit <i>g</i>	Gewichts- zunahme des CuO-Schiffchens <i>g</i>	Gewichtszu- nahme d. PbO ₂ - Schiffchens <i>g</i>	Gefunden S %	S nach Lunge %	Fehler %
0,1980	0,2130	— 0,0009	43,08	44,74	— 1,66
0,2334	0,2578	+ 0,0219	48,93	44,74	+ 4,19
0,1993	0,2184	— 0,0001	43,88	44,74	— 0,86
0,1769	0,1954	+ 0,0007	44,43	44,74	— 0,31
0,1971	0,2043	— 0,0004	41,51	44,74	— 3,23
0,1883	0,1914	— 0,0000	40,70	44,74	— 4,04
0,2212	0,2388	— 0,0002	43,23	44,74	— 1,51

Die hier mitgeteilten Versuche zeigen, dass das Kupferoxyd für den vorliegenden Fall ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel ist. Bei Temperaturen unter 300°C. , insbesondere bei Abwesenheit von Wasser, bilden sich leicht Kupfer-Sulfite. Der Inhalt des Schiffchens zeigt dann ziegelrote Flecken.

Die erhaltenen Resultate sind jedoch vollkommen unbrauchbar. Beim Ausglühen des Glasrohres entweichen Schwefelsäuredämpfe. Es lag der Gedanke nahe, die Schwefelsäure kondensiere sich an irgend einer zufällig durch Luftströmungen besonders gekühlten Stelle. Um dies vollkommen unmöglich zu machen, umhüllte ich das Glasrohr allseitig, indem ich es innerhalb eines einzölligen Gasrohres erhitze. Dieses Rohr wurde an Stelle der Eisenkerne in einen Erlenmeyer'schen Verbrennungsofen eingelegt. Um das Verbrennungs- und die Absorptionsschiffchen beobachten zu können, waren an den entsprechenden Stellen schlitzförmige Ausschnitte gemacht. Während der Verbrennung

wurde jedoch die über den Absorptionsschiffchen befindliche Öffnung stets mit dem herausgesägten Stück des Eisen-Rohres bedeckt.

Ehe ich an die Ausführung der Verbrennung schritt, stellte ich die Temperatur im Absorptionsraum mittels eines Thermometers auf 300—350° C. ein und änderte fortan nichts mehr an der Stellung der betreffenden Gashähne.

Unter diesen Umständen konnte von einer Kondensation der Schwefelsäure keine Rede mehr sein. Die Analysenresultate waren jedoch keine wesentlich besseren. Zur Erklärung der bald zu niedrigen bald zu hohen Resultate einerseits, des Entweichens von Schwefelsäuredämpfen beim Ausglühen andererseits blieb nur noch die Annahme, dass das Glasrohr bei hoher Temperatur Schwefelsäure aufnehme, diese aber bei noch höherer Temperatur wieder abgebe.

Diese Annahme erscheint noch gerechtfertigter, wenn man sich an die katalytische Wirkung von Glas und Porzellanscherben (der Reaktion $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$) erinnert.¹⁾

Ich machte deshalb folgende beiden Versuchsreihen:

Bariumdithionat²⁾ wurde in dem oben beschriebenen Ofen im feuchten Sauerstoffstrom zersetzt. Zur Absorption der gebildeten Schwefelsäure dienten 2 Schiffchen mit Kupferoxyd.

Das Glasrohr wurde vor Beginn des ersten Versuchs 2 mal ausgeglüht, bei den folgenden Versuchen jedoch in dem Zustand benutzt, wie er sich aus den vorhergehenden ergab.

Angewandt $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gewichtszunahme des ersten Cu O-Schiffchens	Gewichtszunahme des zweiten Cu O-Schiffchens	Gefunden SO_3	Berechnet SO_3
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	%	%
1,2176	0,2794	— 0,0001	22,95	24,00
1,3390	0,3150	+ 0,0001	23,53	24,00
1,2127	0,2865	0,0000	23,60	24,00
1,3158	0,3083	0,0000	23,43	24,00
1,3195	0,3118	+ 0,0010	23,71	24,00
1,6078	0,3778	+ 0,0013	23,58	24,00

Das Glasrohr wurde nun abermals 2 mal ausgeglüht und eine zweite eben solche Versuchsreihe gemacht.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 4095 (1901).

²⁾ 1,4546 g Bariumdithionat gaben beim Glühen 1,0177 g BaSO_4 (berechnet 1,0181 g).

Angewandt BaS ₂ O ₆ · 2 H ₂ O <i>g</i>	Gewichtszunahme des ersten Kupfer- oxydschiffchens <i>g</i>	Gewichtszunahme des zweiten Cu O-Schiffchens <i>g</i>	SO ₃ aus 100 Teilen gefunden	SO ₃ aus 100 Teilen berechnet
1,4547	0,3329	+ 0,0005	22,92	24,00
1,1896	0,2782	+ 0,0050	23,81	24,00
1,1765	0,2810	+ 0,0006	23,95	24,00
1,1279	0,2674	+ 0,0003	23,73	24,00
1,2702	0,2966	+ 0,0014	23,46	24,00
1,1406	0,2668	+ 0,0045	23,79	24,00

Nach jeder dieser beiden Versuchsreihen wurde das Glasrohr so ausgeglüht, dass mit der Erhitzung in der einem durchgeleiteten Luftstrom entgegengesetzten Richtung langsam fortgeschritten wurde. Es zeigte sich dabei, dass die Schwefelsäuredämpfe immer dann zu entweichen anfangen, wenn der zwischen den Absorptionsschiffchen und dem Platinquarz liegende Teil des Glasrohres nahe der dunklen Rotglut war.

Aus diesem Verhalten des Glasrohres erklären sich nicht nur die zu niedrigen, sondern auch die zu hohen Resultate. Hat das Glasrohr einmal Schwefelsäure aufgenommen und wird es an der Stelle, wo sich der Platinquarz befindet, etwas stärker erhitzt, so verschiebt sich die Zone, in welcher es mit Schwefelsäure beladen ist, gegen die Absorptionsschiffchen und das Resultat fällt zu hoch aus. Es genügen Schwankungen des Gasdrucks um bald zu hohe, bald zu niedrige Resultate zu erhalten. Ich beobachtete, dass die in den Morgenstunden gemachten Bestimmungen stets höhere Resultate ergaben als die nachmittags durchgeführten. Des Morgens wurde aus dem von mir benutzten Rohrstrang von sonst niemanden Gas entnommen, während am Nachmittag viele Flammen von demselben gespeist wurden.

Ich will hier noch erwähnen, dass ich, um dem schädlichen Einfluss des Glases auszuweichen, ein Glasrohr innen zu platinieren versuchte. Obwohl dieses Experiment nur unvollkommen gelang, wurden die Resultate doch wesentlich besser. So fand ich bei der Zersetzung von Baryumdithionat: SO₃ aus 100 Teilen 23,38 $\frac{0}{0}$, 23,58 $\frac{0}{0}$, 23,29 $\frac{0}{0}$ (theoretisch 24,00 $\frac{0}{0}$), bei der Verbrennung des Pyrits 44,47 $\frac{0}{0}$, 45,09 $\frac{0}{0}$ (nach Lunge 44,74).

Der oben nachgewiesene Einfluss der Verbrennungsröhre auf das Resultat der Schwefelbestimmung ist, wenngleich vorhanden, doch nicht von so grossem Einfluss, solange es sich um die Verbrennung organischer

Substanzen handelt. Es wird dabei ein grosser Teil des Sauerstoffs zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwendet, und nur der Rest tritt in der Gleichung $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ auf. Solange deshalb der Sauerstoffüberschuss nicht sehr gross ist, wird der Schwefel hauptsächlich als SO_2 zu absorbieren sein. Dies mag wohl auch die Ursache sein, dass der schädliche Einfluss des Glasrohres bis heute übersehen wurde.

Verbrennung chlor- und bromhaltiger Substanzen.

Die Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen durch Verbrennung haben Warren, Zulkowsky und Dennstedt vorgeschlagen. Während Warren und Dennstedt Oxyde, beziehungsweise Superoxyde in das Verbrennungsrohr bringen, deren Aufgabe es ist, das Chlor zurückzuhalten und der nachfolgenden, gewichtsanalytischen Bestimmung zugänglich zu machen, absorbiert Zulkowsky das Chlor in einem an das Verbrennungsrohr angehängten Absorptionsapparat.

Für die Kritik dieser Methoden musste ein Unterschied gemacht werden, je nachdem der Hauptsache nach freies Halogen oder Halogenwasserstoffsäure zu bestimmen war.

Zur Entwicklung freien Chlors benutzte ich mehrfach umkristallisiertes, fein gepulvertes Kaliumplatinchlorid. Da dasselbe jedoch bei den zur Verfügung stehenden Temperaturen im nicht reduzierenden Gasstrom nicht völlig zersetzbar ist, wurde nach dem Versuch das Schiffchen zurückgewogen und die Gewichtsabnahme als Chlor berechnet.

Auch hier folgte ich der Dennstedt'schen Anordnung.

Cl entwickelt	Ag Cl gefunden	Ag Cl berechnet	$100 \cdot \frac{\text{Cl gefunden}}{\text{Cl entwickelt}}$
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
0,1308	0,0355	0,5290	6,71
0,1138	0,0327	0,4603	7,11
0,0731	0,0576	0,2956	19,48

Die Absorption mit Bleisuperoxyd war gut gelungen, denn die Jodkaliumlösung in einem angeschalteten Tropfenzähler gab mit Stärkekleister kaum eine Blaufärbung.

Eine Erklärung finden diese schlechten Resultate in der Absorption des Chlors durch Platin, ein Umstand, auf den schon Zulkowsky¹⁾ aufmerksam gemacht hat. Dieser Umstand fällt bei Benutzung des Dennstedt'schen Verbrennungsofens umsomehr ins Gewicht, als in diesem der Temperaturabfall in der Senkrechten ein sehr bedeutender ist, weshalb auch bei sorgfältigem Ausglühen des Platinquarzes nach der eigentlichen Verbrennung das Chlor aus den obersten Partien desselben nicht mehr vertrieben werden kann.

Ähnliche Resultate ergab die Zersetzung von Kaliumplatinbromid.

Br entwickelt	Ag Br gefunden	Ag Br berechnet	100 · $\frac{\text{Br gefunden}}{\text{Br entwickelt}}$
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
0,0443	0,0705	0,1041	67,72
0,0597	0,0617	0,1403	43,98
0,0711	0,0988	0,1671	59,13

Das hierbei verwendete Glasrohr war vorher zur Zersetzung von Ammoniumplatinchlorid verwendet worden. Da nun dieses Salz etwas sublimierbar ist, hatte sich an der Oberseite des Rohres ein ganz dünner Platinbeschlag gebildet. An diesem war während der Verbrennung die Bildung von Platinhalogenverbindungen deutlich zu sehen.

Die Entwicklung freien Halogens dürfte in der organischen Elementaranalyse selten vorkommen. Ich machte daher korrespondierende Versuche mit den Ammoniumplatinhalogensalzen, welche direkt nur Halogenwasserstoff abgeben.

Zersetzung von Ammoniumplatinchlorid.

Angewandt $\text{Pt Cl}_6(\text{NH}_4)_2$	Gefunden Ag Cl	Berechnet Ag Cl	100 · $\frac{\text{Ag Cl gefunden}}{\text{Ag Cl berechnet}}$
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
0,1531	0,0999	0,2902	34,43
0,1511	0,1287	0,2930	43,92
0,2064	0,2839	0,4003	70,93
0,1090	0,0615	0,2114	29,10

1) Monatshefte für Chemie 5, 547 und 555 (1884).

Zersetzung von Ammoniumplatinbromid.

Angewandt Pt Br ₆ (NH ₄) ₂ <i>g</i>	Gefunden Ag Br <i>g</i>	Berechnet Ag Br <i>g</i>	100 · $\frac{\text{Ag Br gefunden}}{\text{Ag Br berechnet}}$
0,1800	0,1622	0,2855	56,81
0,2005	0,2036	0,3180	64,02

Es sei noch bemerkt, dass zwischen allen den vorstehenden Versuchsreihen das Glasrohr mit dem Platinquarz gründlich ausgeglüht worden ist.

Bei der Elementaranalyse organischer Körper liegen die Verhältnisse dem vorliegenden Fall gegenüber insofern günstiger, als infolge des geringeren Sauerstoffüberschusses die Reaktionen $4 \text{ H Cl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, beziehungsweise $4 \text{ H Br} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Br}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, nicht so weit fortschreiten.

Verbrennung jodhaltiger Substanzen.

Die Versuche wurden im Dennstedt'schen Ofen derart durchgeführt, dass in einem Porzellanschiffchen Kaliumbichromat mit einer gewogenen Jodkaliummenge erhitzt wurde. Das gebildete Jod wurde durch molekulares Silber absorbiert. Die erhaltenen Resultate waren ausgezeichnete.

Angewandt K J <i>g</i>	Gewichtszunahme des ersten Schiffchens <i>g</i>	Gewichtszunahme des zweiten Schiffchens <i>g</i>	J gefunden <i>g</i>	J berechnet <i>g</i>
0,1576	0,1223	0,0003	0,1226	0,1204
0,1516	0,1150	0,0004	0,1154	0,1158
0,1560	0,1084	0,0103	0,1187	0,1191

Zusammenfassung.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass die analytische Bestimmung gasförmiger Verbindungen durch Absorption in Schiffchen, welche entsprechend beschickt und in die Bahn des Gasstromes gebracht werden, sehr gute Resultate liefern kann. (Siehe Stickstoff, Jod.)

Bei der Elementaranalyse organischer Körper wurde jedoch der Einfluss des Glasrohres und der Kontaksubstanz zu wenig gewürdigt

und deshalb übersehen, dass infolge der Absorption von Schwefelsäure, beziehungsweise Halogenen, durch diese beiden beträchtliche Fehler gemacht werden können.

Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Georg Vortmann ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für alle Förderung, die ich durch ihn erfahren, meinen tiefgefühlten Dank zu sagen.

Wien, analytisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans mittels Wasserstoffsuperoxyds.

Von

Ed. Donath.

1887 habe ich gemeinschaftlich mit R. Zeller in dem Repertorium der analytischen Chemie¹⁾ (Organ des Vereines analytischer Chemiker) eine Mitteilung veröffentlicht: »Einige Anwendungen des Wasserstoffsuperoxyds«, in welcher wir zeigten, dass unter bestimmten Bedingungen Mangan von Zink und Nickel durch Wasserstoffsuperoxyd quantitativ getrennt werden kann, während dies bei Kalzium nicht der Fall sei. Auch könne das Verhalten von Wasserstoffsuperoxyd gegen ammoniakalische Nickel- und Kobaltlösungen zur Darstellung reiner Kobaltpräparate aus kobalt- und nickelhaltigen Materialien benutzt werden. Jannasch und Gregory haben dann 1891²⁾ eine neue quantitative Trennung von Mangan und Zink beschrieben, welche auf der Fällbarkeit des Mangans in ammoniakalischen Lösungen durch Wasserstoffsuperoxyd beruht. Obgleich ich bald darauf in der Chemiker-Zeitung³⁾ in einer zusammenfassenden Abhandlung: »Zur analytischen Anwendung von Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd«, und später⁴⁾ in einer eigenen Mitteilung die Priorität für diese Methode für Zeller und mich reklamierte, wird in mehreren diesbezüglichen Publikationen davon nichts erwähnt, und Jannasch selbst führt in seinem Buch: »Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse« in der Fussnote »Literatur« unsere ihm durch

¹⁾ Hat zu erscheinen aufgehört.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie **43**, 402 (1891).

³⁾ 1891 No. 62, S. 1085.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1891, S. 3600.