Ein 6 Stunden fortgesetztes Kochen der wässerigen Lösung von β -Mannid bewirkte keine Verbindung desselben mit Wasser. Ein gleiches Resultat erhielten wir bei dreistündigem Erhitzen einer schwachen wässerigen Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160° , das β -Mannid erlitt keine Veränderung. Eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd wurde bei gelindem Erwärmen sehr leicht reducirt. Beim Oxydiren mit Platinschwarz erhält man eine syrupähnliche Flüssigkeit, die zur Analyse nicht ausreichte. Die rationelle Formel des β -Mannids kann aus diesen Reactionen noch nicht abgeleitet werden; der Umstand jedoch, daß dieser Körper keine Verbindung mit Wasser eingeht, läßt mit einiger Sicherheit auf die Abwesenheit eines tertiären Kohlenwasserstoffs in demselben schließen (Przybytek, über Oxyde) und die Bildung einer Säure die Gegenwart wenigstens eines an Methylen gebundenen Hydroxyls vermuthen.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts organischer Substanzen durch eine und dieselbe Verbrennung;

von *Paul Jannasch* und *Victor Meyer*.

(Eingelaufen den 30. April 1886.)

Die Methode der organischen Analyse, welche wir im Folgenden zur Kenntniß der Fachgenossen bringen wollen, ist keineswegs dazu bestimmt, die jetzt übliche Art der Ele-

mentaranalyse stickstoffhaltiger Körper zu ersetzen. Wir glauben vielmehr, daß diese zur Zeit in der großen Mehrzahl der Fälle durchaus zweckentsprechend ist, und finden in dem Umstand, daß dieselbe zur vollständigen Ermittlung der Zusammensetzung des Untersuchungsobjects *zwei* Substanzproben und eben so viele getrennte Operationen erfordert, keinen Uebelstand. Zur Ausarbeitung des neuen, zunächst nur für besondere Fälle bestimmten Verfahrens sind wir veranlaßt durch eine Verlegenheit, die einmal dadurch entstand, daß eine stickstoffhaltige Substanz, von welcher nicht mehr als ungefähr 0,1 g zu beschaffen war, zur Untersuchung vorlag. Hier konnte von einer vollständigen Analyse nicht die Rede sein, und man mußte sich zum Verzicht entweder auf die Kohlenstoff-Wasserstoff-, oder auf die Stickstoffbestimmung entschließen. In solchen Fällen wird, wie wir glauben, unsere Methode mit Vortheil benutzt werden können, zumal sie sich in der Ausführung schliesslich so einfach gestaltet hat, daß sie kaum mehr Mühe oder Geschicklichkeit als eine gewöhnliche Elementaranalyse erfordert,*).

Unser Verfahren ist im Wesentlichen folgendes :

Die Verbrennung der Substanzprobe geschieht in der gewöhnlichen Weise in einem Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd nebst vorgelegten Kupferspiralen. Das Rohr ist vorn in üblicher Weise mit Chlorcalciumrohr und Kaliapparat und ferner einem zum Aufsammeln des Stickstoffs bestimmten Gefäßs in Verbindung, hinten zum Bajonet ausgezogen. Die ganze Verbrennung wird in einer Atmosphäre von *reinem Sauerstoff* ausgeführt, welcher vor dem Beginn der Operation,

*) Ueber ältere, das gleiche Ziel anstrebende Methoden vgl. man besonders : Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chem. **5**, 269; Frerichs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 26; Herpel, Zeitschr. f. analyt. Chem. **13**, 409; Beilstein, Organ. Chem. 2. Auflage 1885, S. 10.

ähnlich wie dies bei der Dumas'schen Methode durch Kohlensäure geschieht, bereits die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt hat. Während aber dort der Stickstoff über Kalilauge gesammelt wird, fangen wir denselben über einer Lösung von *Chromchlorür* auf, welche nach den Untersuchungen von v. d. Pfordten *) ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Sauerstoff ist, und welche, wie wir uns überzeugt haben, den Sauerstoff fast eben so leicht zu beseitigen erlaubt, wie dies für Kohlensäure durch Kalilauge erreicht wird.

Das im Princip äusserst einfache Verfahren bot uns bei der Ausarbeitung freilich eine Anzahl Schwierigkeiten, auf welche wir kaum vorbereitet waren und die erst nach längeren Versuchen, nun aber vollständig, überwunden worden sind. Die erste derselben lag in der Beschaffung eines geeigneten *Sauerstoffentwicklers*.

Wir wollen von den zahlreichen erfolglosen Versuchen, die wir in dieser Richtung angestellt haben, nicht sprechen, sondern nur darauf hinweisen, dass die der Ueberlegung am nächsten liegenden Körper, wie chlorsaures Kalium, Braunstein u. s. w. sich als völlig unbrauchbar erwiesen; dass auch der Gedanke, reinen Sauerstoff in einem Gasometer anzusammeln und ihn aus diesem in das Rohr treten zu lassen, sich als praktisch unausführbar erwies. *In ausgezeichneter Weise* aber wirkt eine Mischung von *saurem chromsaurem Kalium* und *Kaliumpermanganat*, welche einen regelmässigen und lang andauernden Sauerstoffstrom im Innern der Versuchsröhre durch gelinde Erhitzung zu entwickeln gestattet. Der Zusatz des Kaliumdichromats hat hierbei folgenden Zweck: Durch Erhitzung des Kaliumpermanganats allein erhält man ebenfalls sehr leicht und regelmässig Sauerstoff, aber das dabei gebildete Kaliumoxyd absorbirt einen Theil der bei der späteren Verbrennung der Substanz gebildeten Kohlensäure

*) Diese Annalen 228, 112.

Annalen der Chemie 233. Bd.

und bewirkt daher ein Deficit an Kohlenstoff. Der Zusatz des sauren Chromats verhindert freilich diese Absorption während der Verbrennung nicht ganz, macht sie aber völlig unschädlich, wenn man am Schlusse der Operation nach vollendeter Verbrennung die gesammte Chromat-Permanganatmischung kräftig ausglüht. Die absorbierte Kohlensäure wird dann durch die Chromsäure vollständig ausgetrieben und gelangt, durch den zugleich und noch später entwickelten Sauerstoff hinausgeschoben, in den zur Aufnahme und Wägung bestimmten Kaliapparat.

Eine andere nicht unerhebliche Schwierigkeit, welche uns im Anfange unserer Versuche, zumal bei der Analyse von *Nitroverbindungen* entgegen trat, bestand darin, dafs es bei der Verbrennung in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff schwierig war, die gebildeten *Stickoxyde* vollständig zu *reduciren*. Selbst unter Anwendung einer sehr langen Kupferschicht, sowie bei gleichzeitiger Benutzung von Silberblech (oder Silberschnitzeln) und Kupferspiralen gelang solches nicht vollkommen. Dieser Uebelstand aber wird ebenso leicht als vollständig *vermieden*, wenn man in einer Atmosphäre von *verdünntem Sauerstoff* arbeitet, und zwar so, dafs man das für Aufnahme des Stickstoffs bestimmte Gefäfs *tief* stellt und durch ein circa 90 cm langes Gasentbindungsrohr mit dem Kaliapparat verbindet.

Bei dieser Vorrichtung kann, nachdem alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, die Sauerstoffentwicklung unterbrochen werden; alsdann bildet sich durch Glühen der vordersten Kupferoxydschicht und des metallischen Kupfers, also durch Austreiben und durch Absorption von Sauerstoffgas, im Bohr ein gasverdünnter Raum, dessen Verdünnungsgrad sich leicht an dem Emporsteigen des Quecksilbers in dem Gasentbindungsrohr controliren läfst.

Da die Verbrennung nunmehr in sehr *verdünntem Sauerstoff* erfolgt, ist die *Reduction der Stickoxyde*, selbst wenn es sich

um mehrfach nitrirte Verbindungen handelt, auch bei Anwendung einer ziemlich kurzen Schicht Kupfer, eine vollständige.

Die Bereitung des Chromchlorürs für die Zwecke der Analyse ist eine sehr einfache. Auf unsere Veranlassung liefert die chemische Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz eine Paste von essigsaurem Chromoxydul zu dem Preise von 10 Mark pro Kilo, welche allen Anforderungen entspricht und welche durch Auflösen in Salzsäure augenblicklich die für die Analyse erforderliche Lösung von Chromchlorür liefert. Sehr zu beachten ist, daß das Chromchlorür sich bei Gegenwart freier Salzsäure allmählich unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Diese Eigenschaft macht es nothwendig, nur mit einer noch kleinen Mengen von ungelöstem Acetat enthaltenden Lösung von Chromchlorür zu arbeiten, um sicher jede Verunreinigung des Stickstoffs mit Wasserstoffgas zu verhüten.

Die Chromsalzlösung muß vor der Analyse ausgekocht werden. Zu diesem Behufe werden 50 g der Paste in einen starkwandigen, weithalsigen Kolben von circa 400 cbcm Inhalt gegeben und die Masse mit so viel Wasser verdünnt, daß das Gefäß etwa bis zur Hälfte damit angefüllt ist. Beim Auskochen beachte man, daß die Masse leicht aufschäumt. Sobald reichlich Dampf entweicht, verschleift man das Gefäß und läßt erkalten.

Zur Ausführung der Analyse benutzt man ein 1,2 Meter langes Verbrennungsrohr, welches am hinteren Ende zu einem Bajonet ausgezogen ist und folgendermaßen beschickt wird. Nachdem das Bajonet mit einem Asbestpfropfen verstopft ist, wird in das Rohr die Sauerstoff entwickelnde Mischung in einer Schicht von circa 20 cm Länge gebracht. Dann folgen: 4 cm Asbest, eine 10 cm lange Kupferspirale*) und 12 cm Kupferoxyd; nunmehr die Substanz, entweder im Schiffchen

*) Um zu verhüten, daß Stickstoffoxyde mit dem Kaliumpermanganat in Berührung kommen.

abgewogen, oder mit Kupferoxyd (oder chromsaurem Blei) gemischt; dann 22 cm Kupferoxyd und zwei Kupferspiralen von je 10 cm Länge; nun abermals eine Schicht Kupferoxyd von circa 20 cm Länge und zum Schluss ein Asbestpfropfen. Das Verbrennungsrohr führt zunächst zum Chlorcalciumrohr und Geißler'schen Kaliapparat nebst Kaliröhrchen, welche sämtlich etwas stark im Glase gewählt werden, um bei vermindertem Luftdruck im Innern nicht zu leiden. Wie bei allen Verbrennungsanalysen vermeiden wir am Chlorcalciumrohr u. s. w. alle Kautschukstöpsel und stellen die Apparate ausschließlich aus Glas her.

Die Lauge im Kaliapparat wählen wir concentrirt (1 : 1) und sorgen, daß der Apparat nicht zu viel Flüssigkeit enthält. An das Kaliröhrchen fügen wir noch ein zweites ungewogenes von gleicher Beschaffenheit an und setzen dies mit dem zur Aufnahme des Stickstoffs dienenden Gefäß in Verbindung. Als solches verwandten wir nicht die üblichen Stickstoff-Aufsammlungsapparate (von Zulkowsky, E. Ludwig, Städel, Schwarz oder Anderen), die bei der gewöhnlichen Dumas'schen Methode allgemein Anwendung finden, sondern wir fangen den Stickstoff in einem 400 ccm fassenden starkwandigen Rundkolben, dessen Hals 30 cm lang und 1,6 cm weit ist, auf. Der Sauerstoff wird nämlich durch die Chromchlorürlösung rasch nur beim Umschütteln absorbiert, und dies läßt sich in einem solchen Kolben bequemer ausführen. Aus dem Kolben kann später der Stickstoff leicht in ein gewöhnliches Gasmessrohr übergeführt und über Wasser gemessen werden. Der entwickelte Stickstoff und der Sauerstoff treten durch eine Gasentbindungsröhre von 90 cm Länge (siehe oben) und durch das Quecksilber der Wanne in den Absorptionsapparat. In Bezug auf die Vorbereitung der Verbrennung ist noch Folgendes anzuführen: Der Sauerstoffentwickler wird aus reinem käuflichen Kaliumpermanganat und käuflichem, noch einmal umkrystallisirten Kaliumpyrochromat

dargestellt. Zur Bereitung des Gemisches werden 110 g Pyrochromat und 100 g Permanganat fein zerrieben und gemischt. Das Gemenge wird in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt. Zum Zwecke der Verbrennung werden 25 g des Gemisches im Porzellantiegel 2 Stunden bei 130 bis 140° getrocknet; höhere Temperatur ist zu vermeiden, um Sauerstoffverlusten vorzubeugen.

Der Tiegelinhalt wird heifs in eine mit Chlorcalciumrohr verschlossene Glasbirne gebracht und in dieser erkalten gelassen. Bei Beginn der Analyse wird, nachdem sämtliche Kautschukverbindungen durch Kupferdrahtligaturen die nöthige Festigkeit erhalten haben, der ganze Apparat mit Sauerstoff gefüllt. Man leitet zunächst durch das Bajonet aus einem Gasometer circa 10 Minuten lang gut getrockneten und von Kohlensäure befreiten Sauerstoff in den Apparat, bis das austretende Gas einen glimmenden Span entzündet, dann schmilzt man das Bajonet zu und beginnt jetzt mit dem Erhitzen der Chromatpermanganatschicht, um den Apparat nunmehr mit reinem, ganz luftfreiem Sauerstoff zu füllen.

Man erhitzt bei diesem Theil der Operation nur die kleinere Hälfte der Mischung in solchem Mafse, dafs sich circa 12 bis 20 Minuten lang ein lebhafter Sauerstoffstrom entwickelt. Während dieser Zeit wird die Chromchlorürlösung bereitet. Man bringt zu diesem Zweck etwa 200 cbcm Quecksilber in den Kolben und giefst darauf die ausgekochte und erkaltete Chromacetatpaste nach. Dann wird ein Quantum von ungefähr 60 cbcm *) verdünnter Salzsäure (1 Theil rauchende Säure auf 3 Theile Wasser) nachgegeben, gemischt und schliesslich der kleine noch bleibende Luftraum

*) Diese Menge mag mit der Consistenz des käuflichen Chromacetats schwanken und nicht unter allen Umständen zutreffend sein. Eventuell ist sie auszuprobiren und dann als richtig getroffen anzusehen, wenn nur eine sehr geringe Menge von Acetat ungelöst bleibt. Größere Mengen veranlassen störende Bläschenbildung.

des Kolbens sogleich mit destillirtem Wasser angefüllt. Durch wiederholtes Bewegen und Umkehren des Kolbens erreicht man eine vollständige Entfernung aller Luftblasen. Der so vorbereitete Kolben wird in der Quecksilberwanne umgestülpt und frei beweglich in derselben aufgestellt. Nachdem der Sauerstoff regelmässig etwa 10 bis 12 Minuten ausgeströmt ist, unterbricht man die Erhitzung des Entwicklers und stellt die Verbindung des Verbrennungsapparates mit dem Chromchlorür erst her, wenn keine Sauerstoffbläschen mehr entweichen. Zuvor hat man sich von der Reinheit des Sauerstoffs, bezw. der völligen Verdrängung der Luft aus den Apparaten dadurch überzeugt, dass eine Probe des entwickelten Gases von Chromchlorürlösung ohne Rückstand absorbirt wird.

Ist dieses erreicht, so werden die vordersten zwei Schichten, das Kupferoxyd und die Kupferspiralen, zum Glühen erhitzt, wodurch ein grosser Theil des in der Röhre befindlichen Sauerstoffs in die Absorptionsflüssigkeit gelangt und weitere Quantitäten des Gases von den Kupferspiralen aufgenommen werden.

Die eigentliche Verbrennung der Substanz erfolgt nun genau nach den für die Elementaranalyse allgemein gültigen Vorschriften. Besonders zu beachten ist hierbei, dass die Verbrennung zuerst in einem gasverdünnten Raume vor sich geht (200 bis 400 mm Quecksilber im Entbindungsrohr), die Röhre also anfänglich nicht bis zur Erweichung des Glases geglüht werden darf, um unnöthige, die spätere Entleerung des Rohres unmöglich machende Zusammenpressungen zu vermeiden.

Entweichen, nachdem alle Substanz verbrannt, keine Gasbläschen mehr, so entwickelt man von Neuem Sauerstoffgas. Bald nach dem Beginn der Gasentwicklung werden die Flammen unter der ersten und letzten Kupferspirale ausgelöscht; die mittlere Spirale bleibt aber so lange glühen, bis alles durch den Verbrennungsprocess reducirte Kupferoxyd vollständig wieder oxydirt ist. Von hier ab ist der Sauer-

stoffstrom so zu mäfsigen, dafs die noch in dem Rohr befindliche Kohlensäure nicht zu rapide in die Kalilauge gelangt. Später wird die Sauerstoffentwicklung wieder beschleunigt und man läfst dann noch 7 bis 10 Minuten lang einen lebhaften Strom durch die Verbrennungsapparate gehen, um vollkommen sicher zu sein, dafs aller Stickstoff aus denselben entfernt ist. Sinkt während der Sauerstoffentwicklung das Quecksilber bis in den Kolbenhals zurück, so bewirkt man die Verschluckung des überschüssigen Sauerstoffs sehr leicht und rasch durch Schütteln des Apparats, bis das Quecksilber seinen ursprünglichen Stand wieder einnimmt. Nach spätestens 10 Minuten wird die Verbindung des Chromchlorür-Kolbens mit den Verbrennungsapparaten aufgehoben und das Gasentwickelungsrohr entfernt. Den Rest von noch vorhandenem Sauerstoff läfst man jetzt in die Luft entweichen und glüht überhaupt die ganze Chromat-Manganat-Schicht bis über die Asbestpfropfen hinaus vollständig bei starker Hitze aus*). Die übrigen Flammen werden schon früher gelöscht. Zum Schlufs leitet man eine Zeit lang Luft durch die Apparate, um den Sauerstoff zu verdrängen. Hierbei bleibt im Anfang (etwa 2 Minuten lang) die ganze Kalium-Chromat-Manganat-Schicht im Glühen.

Die Zeit des Luftdurchleitens benutzt man, das erhaltene Stickstoffgas wiederholt tüchtig durchzuschütteln, um es rasch vollständig von Sauerstoff zu befreien. Sodann füllt man die Quecksilberwanne bis zum Rande mit Wasser an, läfst aus dem Kolben durch Heben desselben über das Quecksilberniveau alles Quecksilber ausfliefsen und dafür Wasser eintreten und stellt ihn in eine mit Wasser gefüllte Porcellanschale. Schliesslich wird das Gas in einer grossen Wanne in eine Gasmeßröhre übergefällt und feucht gemessen **).

*) Das Kalium-Chromat-Manganat mufs eine vollkommen gleichmäfsig braunschwarze Farbe angenommen haben; es bildet alsdann eine gesinterte zusammenhängende Masse.

**) Längere Zeit darf das Gas nicht mit der Chromlösung in Be-

Beleg-Analysen.**1) Acetanilid.**

1. 0,2364 g gaben 0,6168 CO_2 = 0,168218 C; 0,1466 H_2O = 0,016288 H und 22 cbcm N bei 14° und 747 mm Luftdruck = 0,0254364 N.
2. 0,2694 g gaben 0,7036 CO_2 = 0,191891 C; 0,1687 H_2O = 0,018744 H und 25 cbcm N bei 14° und 738 mm Druck = 0,028550 N.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	71,11	71,15	71,23
H	6,66	6,89	6,95
N	10,37	10,75	10,59.

2) Azobenzol.

1. 0,2362 g gaben 0,6870 CO_2 = 0,187364 C; 0,1256 H_2O = 0,013955 H und 31 cbcm N bei 12° und 737 mm Druck = 0,0356717 N.
2. 0,2260 g gaben 0,6542 CO_2 = 0,178418 C; 0,1166 H_2O = 0,012955 H und 29,9 cbcm N bei 14° und 751 mm Druck = 0,03475875 N.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	79,12	79,32	78,94
H	5,49	5,91	5,73
N	15,39	15,10	15,38
	100,00	100,33	100,05.

3) Dinitrobenzol.

1. 0,2334 g gaben 0,8674 CO_2 = 0,10020 C; 0,0543 H_2O = 0,0060333 H und 33 cbcm N bei 14° und 742 mm Druck = 0,0378939 N.
2. 0,2415 g gaben 0,3756 CO_2 = 0,102436 C; 0,0569 H_2O = 0,0063222 H und 35 cbcm N bei 14° und 752 mm Druck = 0,0407400 N.
3. 0,2374 g gaben 0,3748 CO_2 = 0,102218 C; 0,0556 H_2O = 0,0061777 H und 34,5 cbcm N bei 12° und 743 mm Druck = 0,04002690 N.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	42,86	42,93	42,42	43,05
H	2,38	2,58	2,62	2,60
N	16,67	16,24	16,87	16,86.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

rührung bleiben, da diese unter Umständen schon nach einigen Stunden Wasserstoff zu entwickeln beginnt.

(Geschlossen am 12. Juni 1886.)

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.