

Elementaranalyse vermitteltst Quecksilberoxyds.

Von

Alexander Mitscherlich.*)

Der Elementaranalyse ist, so lange organische Körper untersucht sind, die grösste Aufmerksamkeit geschenkt worden, und es haben die bis jetzt gebräuchlichen Methoden in ihrer Art die grösste Vollkommenheit erreicht. Trotzdem ist aber denselben der grosse Nachtheil geblieben, dass sie mit Ausnahme der nachher angegebenen Verfahren nur die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, nicht aber ausserdem die der übrigen Bestandtheile der organischen Körper, durch eine Verbrennung zulassen. Wenn auch für die Substanzen, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, die bisherigen Methoden mit Kupferoxyd u. s. w. wie bekannt bei guter Ausführung vollständig befriedigende Resultate geben, so fehlt doch bei ihnen stets die Controle. Wir wissen nicht, ob nicht durch einen Fehler bei einer Analyse, der sich bei einer zweiten wiederholt haben kann, die meist nur aus dem Verlust berechnete Sauerstoffmenge zu gross oder zu klein ist, oder ob nicht ein Körper in der Substanz vollständig übersehen ist, dessen Gewicht dann als Sauerstoff in Rechnung kommt. —

Haben wir statt der einfachen organischen Verbindungen solche mit Stickstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. zu untersuchen, so mehren sich die Fehlerquellen. Wir müssen nach den gebräuchlichen Methoden zur Feststellung der Zusammensetzung eines Körpers unter Umständen drei oder noch mehr Analysen machen. Die Substanz kann hier bei den verschiedenen Analysen Wasser aufgenommen oder verloren haben, kann selbst vielleicht nicht vollständig gleichmässig gewesen sein, kann sich zum Theil zersetzt haben u. s. w. Alle diese Fehlerquellen machen,

*) Dem Wunsche des Verfassers entsprechend habe ich seine Abhandlung „Elementaranalyse vermitteltst Quecksilberoxyds“, welche bis jetzt nur als Brochüre (bei Ernst Siegfried Mittler & Sohn in Berlin) erschienen ist, in diese Zeitschrift aufgenommen.

R. F.

wenn keine directe Sauerstoffbestimmung vorgenommen ist, die meist nur aus dem Verlust berechnete Sauerstoffmenge ungenau. Wie bekannt, haben die bisherigen Analysen complicirter pflanzlicher oder thierischer Körper zu stark von einander abweichenden Resultaten geführt.

Auch war eine Bestimmung der Zusammensetzung von Gasarten, deren specifisches Gewicht wegen zu geringer Menge nicht genau zu bestimmen war, durch die sogenannte Elementaranalyse ohne directe Sauerstoffbestimmung nicht möglich. Das Gewicht der Gasarten war nicht bekannt, der Sauerstoff konnte also aus dem Gewichtsverlust nicht ermittelt werden.

Um die genannten Nachtheile in der analytischen Methode zu beseitigen, ist es seit einer Reihe von Jahren mein unablässiges Bemühen gewesen, eine Methode aufzufinden, welche die Bestimmung aller Körper in den organischen Substanzen durch eine einzige Analyse zulässt. —

Was die bisherigen Methoden in der Elementaranalyse anbetrifft, so kann ich dieselben wohl als hinlänglich bekannt voraussetzen und mich hier im Wesentlichen nur auf Anführung derjenigen beschränken, die mit dem nachfolgenden Verfahren in einem Zusammenhange stehen.

Von Gay-Lussac und Thénard wurde die Verbrennung organischer Substanzen mit chlorsaurem Kali gemacht. Bestimmt wurde hierbei ausser dem Gewicht der Substanz die Menge der Kohlensäure und die des zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoffs. Das Wasser wurde aus dem Verlust berechnet, da das Gewicht der Substanz mit dem Gewichte des verbrauchten Sauerstoffs gleich ist der entstandenen Menge der Kohlensäure und des Wassers. Diese Methode wurde aufgegeben, weil der Gesamtfehler in der Analyse auf die Bestimmung des Wasserstoffs fiel, auf die ja immer vorzüglich Gewicht gelegt werden muss. Sie ist durch die Verbrennung der Körper unter Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und unter Berechnung der Sauerstoffmenge durch den Verlust verdrängt worden.

A. Ladenburg*) benutzte indess neuerdings wieder die erstere Methode und wandte statt des chlorsauren Kalis jodsaures Silberoxyd an. In seinen angegebenen Analysen erreichen die Fehler der Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs 2,2 %.

*) Vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXV. I. Zeitschr. f. Chem. 1865. 497; diese Zeitschr. 4, 192; Journ. f. prakt. Chem. XCVI. 346; Chem. Centr. 1865, 911; Ann. chim. phys. V. 486; Bull. soc. chim. IV. 261; Jahresber. üb. Fo. d. Chem. 1865, 129.

E. H. von Baumhauer*) verbrannte die organischen Körper mit Kupferoxyd und bestimmte den dem Kupferoxyd entzogenen Sauerstoff durch Volumenverminderung des zur Oxydation desselben nachher verwandten Sauerstoffs.

Später**) bestimmte er den zur Oxydation des Kupfers nothwendigen Sauerstoff durch Gewinnung desselben aus gewogenem jodsaurem Silberoxyd, indem er den Ueberschuss des hierdurch entstandenen Sauerstoffs durch Verbrennung desselben zu Wasser feststellte. Als Belege für die Methode sind Analysen von Oxalsäure und Harnsäure angegeben.

Um diese Methode selbst zu prüfen, machte ich folgende zwei Versuche. — Ungefähr 100 Grm. Kupferoxyd wurden durch Wasserstoff vollständig reducirt, das gebildete Kupfer im Sauerstoff nachher unter Glüherscheinung verbrannt, und das Verbrennungsproduct während $7\frac{1}{4}$ Stunden unter Zutreten von Sauerstoff wie bei der Verbrennungsanalyse erhitzt. Eine fortwährende Sauerstoffaufnahme fand statt. Nach der genannten Zeit war dieselbe noch nicht beendet, obgleich 800 Cub.-Centim. bereits langsam aufgenommen waren. Um den Grund dieser Erscheinung zu untersuchen, wurden die Kupferoxydstücke aus dem Rohre genommen und zerdrückt. Es fanden sich im Innern derselben grössere Mengen von Kupferoxydul.

Ferner wurde Kupferoxyd, das zu Verbrennungen gedient hatte, so lange in einem Verbrennungsrohre mit Sauerstoff bei der Temperatur der Verbrennungsanalyse gelassen, bis eine Aufnahme desselben nicht mehr zu beobachten war. Bei der darauf vorgenommenen Zerkleinerung wurde wieder in solchen Kupferoxydstücken Kupferoxydul wahrgenommen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass wenn bei solchen Verbrennungen organischer Körper Stücke von reducirtem Kupferoxyd von dem Durchmesser nur eines Millimeters entstehen, diese nachher mit Sauerstoff entweder überhaupt nicht oder erst nach einer sehr langen Zeit vollständig verbrennen. Unter solchen Umständen, die bei kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Substanzen wohl schwer zu vermeiden sein werden, wird eine quantitative Bestimmung des Sauerstoffs nach diesem Verfahren wohl nicht leicht ausführbar sein.

*) Vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. XC. 228; Journ. f. prakt. Chem. LXIII. 57; Jahresber. über Fortschritte d. Chem. 1854, 740.

**) Vgl. Extr. des Arch. Néerland. I. 179; diese Zeitschr. 5, 141; Zeitschr. f. Chem. 1866, 428; Journ. f. prakt. Chem. CI. 257; Bull. soc. chim. VI. 131; Jahresber. üb. F. d. Chem. 1866. S. 812.

Von Stromeyer*) wurde eine Methode angegeben, vermittelt welcher durch eine besondere Bestimmung die Sauerstoffmenge in organischen Körpern gefunden wird, indem die Quantität des zum Verbrennen verbrauchten Sauerstoffs vom Kupferoxyd durch Titriren festgestellt wird. Derselbe sagt unter Anderm von seiner Methode: «die Zahlen (der Sauerstoffbestimmung) fallen zu hoch aus und können die Bestimmung aus dem Verlust nicht corrigiren.»

E. J. Maumené**) erhitzt die organischen Substanzen mit Bleioxyd und bestimmt durch das entstandene metallische Blei den zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoff. Analysen sind nicht angegeben, aus denen ein Schluss auf die Genauigkeit der Methode gezogen werden könnte. Da das Verfahren ausserdem nicht genauer beschrieben und nicht angegeben ist, in welcher Weise Fehlerquellen, wie die Oxydation des Bleies und der organischen Körper durch den Sauerstoff der Luft im Verbrennungsrohre und andere mehr, vermieden werden, so konnte dasselbe nicht näher geprüft werden.

Eine directe Sauerstoffbestimmung durch Wägungen wurde bis jetzt von mir allein ermittelt**), indem die organischen Substanzen durch Chlor zerlegt und der Sauerstoff in denselben durch Wägung des entstandenen Kohlenoxydes und der gebildeten Kohlensäure festgestellt wurde. Ausserdem wurden in derselben Abhandlung von mir einige andere Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Körper angegeben.

Erstere Methode ist von mir erweitert worden; statt des Chlors wandte ich Kaliumplatinchlorid an und konnte so ausser Sauerstoff und Wasserstoff auch noch Kohlenstoff direct durch eine Verbrennung bestimmen. †)

Diese Methode habe ich später in der Weise vervollkommenet, dass ich die Substanzen in einem schwer schmelzbaren Glasrohre mit einem

*) Vgl. Annal. d. Chem. u. Pharm. CXVII. 247; Jahresber. f. Fortschr. d. Chem. 1862.

**) Vgl. Compt. rend. LV. 432. Journ. f. prakt. Chem. LXXXVIII. 185; Chem. Centralbl. 1863, 49; Jahresber. f. Fortschr. d. Chem. 1862, 552.

***) Vgl. Pogg. Ann. CXXX. 536; diese Zeitschrift 6, 136; im Auszug. Zeitschrift f. Chemie III. 496. Vierteljahresschrift f. pr. Pharmac. XVII. 551; Jahresber. f. Fortschr. d. Chem. 1867, 855.

†) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin I. 45. Zeitschrift f. Chem. 1868, 384. Diese Zeitschrift 7, 272. Bull. soc. chim. X. 378. L'Institut. 1868, 271. Jahresber. f. Fortschr. d. Chem. 1868, 882.

Gemenge von Kaliumplatinchlorid und Chlorkalium verbrannte. Es entstand hierbei Wasser, Chlorwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenstoff und auch Chlorkohlenstoff. Der Zusatz von Chlorkalium bewirkte eine grosse Vertheilung des Kaliumplatinchlorides und nach der Verbrennung beim Ueberleiten von Chlor die leichte Neubildung des letzteren Salzes.

Da die Methode beim häufigeren Auftreten von Chlorkohlenstoff die Bestimmung des Kohlenstoffs etwas schwierig machte, so suchte ich weiter nach einem einfacheren Verfahren. Versuche statt der genannten Chlorverbindung durch Anwendung von Schwefel oder dessen leicht zerlegbare Verbindungen eine Methode einer vollständigen Elementaranalyse ausfindig zu machen, sind mir nicht geglückt. Es findet wohl meist eine Zerlegung der organischen Körper durch Schwefel oder leicht zerlegbare Schwefelverbindungen statt, aber nicht mit der Leichtigkeit und Sicherheit, um eine Methode der Analyse darauf zu gründen. Auf die bei diesen Untersuchungen gemachten Beobachtungen werde ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

In zwei Mittheilungen*) habe ich vor einiger Zeit kurz Rechen-schaft gegeben über ein Verfahren, das im Allgemeinen nicht langwieriger und schwieriger ist wie die Verbrennung der organischen Körper durch Kupferoxyd, welches aber gestattet, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff vorzüglich Sauerstoff, ferner Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und andere unorganische Substanzen durch eine einzige Analyse genau zu bestimmen.

Um dieses auszuführen, werden die Kohlenstoffverbindungen mit Quecksilberoxyd verbrannt. Unter der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd für sich zerlegt wird, entsteht hierbei auf Kosten des Sauerstoffs eines Theiles des Quecksilberoxydes Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägung der Kohlensäure und des Wassers wird wie gewöhnlich Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; durch Wägung des durch Reduction entstandenen Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen der letzteren von der in den Verbrennungsproducten vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der untersuchten Kohlenstoffverbindung gefunden. Es wird hierbei also die Quantität Sauerstoff einer organischen Verbindung nicht durch den Verlust,

*) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873. 1000 u. a. a. O.

Vgl. Tagebl. der 47. Naturf. Versamml. 1874. S. 122; Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874. S. 1527 u. a. a. O.

sondern durch Wägungen ermittelt. Bei Stickstoff haltenden Körpern scheidet sich Stickstoff als solcher und als Stickoxyd ab. Ist Chlor, Brom oder Jod in den zu untersuchenden Körpern vorhanden, so verbinden diese sich bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber. Schwefel und Phosphor in organischen Körpern werden beim Erhitzen mit dem genannten Oxyde in schwefel- und metaphosphorsaures Quecksilberoxyd übergeführt. Diese Salze, sowie fast alle in den zu analysirenden Substanzen noch befindlichen Körper bleiben beim Quecksilberoxyde und werden später von demselben getrennt und bestimmt.

Voruntersuchung.

Bevor die organischen Körper analysirt werden, ist es sehr zweckmässig, eine Voruntersuchung vorzunehmen. Die Körper werden darauf geprüft, ob sie bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind, ob sie Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder noch andere einfache Körper enthalten, ob sie sich leicht in fein gepulvertem Zustande mit Quecksilberoxyd mischen lassen, und in welcher Weise beim Erhitzen der Verbrennungsprocess vor sich geht. Je nach dem Verhalten bei dieser Voruntersuchung werden die Körper einer etwas verschiedenen Behandlungsweise unterzogen.

Um zu erkennen, wie bei wenig oder nicht flüchtigen Körpern der Vorgang der Verbrennung ist, nimmt man ungefähr 0,01 Grm. feingepulverte Substanz, versetzt sie mit ungefähr 5 Grm. pulverförmigem Quecksilberoxyd, schüttelt innig in einem Reagensgläschen, bis nichts mehr von der Substanz sichtbar ist, und erhält dann während ungefähr 5 Minuten das Gemenge bei der Temperatur, bei welcher das Quecksilberoxyd dunkelbraun ist. Die Substanz verbrennt hierbei. Die nicht vollständige Verbrennung wird nach dem Erkalten erkannt durch schwarze Pünktchen im Quecksilberoxyd oder nach Zusetzen von etwas Wasser und Schütteln durch Absatz von Kohle oberhalb desselben. Waren ausser Chlor, Brom oder Jod, welche durch die Sublimation der Quecksilberverbindungen erkannt werden, noch andere einfache Körper bei der angewandten Substanz, so wird die mit Wasser versetzte Masse darauf hin untersucht, ob sich Stoffe in derselben für sich oder durch Zusatz von wenig kohlensaurem Natron oder von etwas Salpetersäure von dem Quecksilberoxyd vollständig trennen lassen.

Sind durch genannte Mittel alle ausziehbaren Körper aus dem Quecksilberoxyd entfernt, so wird dasselbe auf etwa unlöslich noch vorhandene

Substanzen durch starkes Erhitzen in einem Röhrchen untersucht; das Quecksilberoxyd verschwindet vollkommen, während der in demselben vorhanden gewesene Körper zurückbleibt.

Alle organischen Verbindungen werden im Wesentlichen auf gleiche Weise analysirt mit Ausnahme der Stickstoff haltenden, die einer besonderen Behandlung unterworfen werden. Ich werde zunächst die Apparate und Präparate für die Verbrennungen der stickstofffreien organischen Körper, dann die Verbrennung selbst beschreiben und zuletzt zu dem Verfahren bei Stickstoff haltenden Körpern, bei Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen und bei organischen Verbindungen, welche andere Metalloide oder Metalle enthalten, übergehen.



Vorbereitung zur Verbrennung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoffverbindungen.

Das Verbrennungsrohr Fig. 16 hat in der Länge von 900^{mm} von a bis d einen inneren Durchmesser von 15^{mm} und von d bis b bei einer Länge von 170^{mm} einen Durchmesser von 8^{mm}. Es ist an beiden Seiten a und b offen, hat an der Seite b einen Schliff, der in das später beschriebene Sublimationsrohr Fig. 28 S. 390 recht gut einpasst, und besteht aus einem gut gekühlten Glase, welches nicht schwer schmelzbar zu sein braucht. Verschlussen wird dasselbe auf der Seite a durch ein Verschlussrohr c mit einem gut schliessenden Hahne, welches durch einen Kautschukstopfen gut eingepasst wird. Statt des Glashahnes kann selbstverständlich an dem an c sich befindenden Kautschukschlauche ein Quetschhahn benutzt werden. An das Ende e b des Verbrennungsrohres werden die Absorptionsapparate befestigt.

Das Quecksilberoxyd, das benutzt wird, ist zum Theil das chemisch reine rothe in Pulverform und zum Theil dasselbe in Stücken.*)

*) Um das Quecksilberoxyd auf Reinheit zu untersuchen, wird eine geringe Menge desselben in einem Glasröhrchen durch hohe Temperatur zerlegt; die Verunreinigungen bleiben zurück. Lassen sich dieselben nicht auswaschen, so wird das Oxyd mit Eisenpulver innig gemengt und in einer Retorte erhitzt. Das hierdurch reducirte Quecksilber destillirt dann in eine angebrachte Vorlage. Die Um-

Fig. 16.
1/10 nat.
Grösse.

In dem weiteren Theile des vollständig gereinigten Verbrennungsrohrs wird eine 450^{mm} lange Schicht Quecksilberoxyd in erbsengrossen Stücken von der Verengung d bis Stelle e gebracht; von beiden Seiten der Schicht können sehr zweckmässig zwei grössere Stücke Quecksilberoxyd eingezwängt werden, welche die übrigen festhalten. Von Stelle e bis f kommt eine 300^{mm} lange Schicht von pulvrigem Oxyde und zuletzt bei f wieder ein grösseres Stück desselben hinein, um das feinkörnige festzuhalten. Die Stelle des Rohres von f bis a bleibt leer.

Das Quecksilberoxyd im Verbrennungsrohr wird in dem später beschriebenen Ofen bis zur schwarzen Färbung in einem trockenen Strome von atmosphärischer Luft so lange erhitzt, bis sich metallisches Quecksilber abscheidet, damit Spuren von Salpetersäure, die beim Quecksilberoxyde leicht noch vorhanden sind, zugleich mit dem gebildeten Quecksilber und der Feuchtigkeit aus dem Rohre entfernt werden. Hierbei werden denn alle Apparate, welche Feuchtigkeit bei der Analyse in das Verbrennungsrohr hineinbringen könnten, durch Erwärmen getrocknet. Das abgeschiedene Quecksilber fängt man in einem beliebigen an b vorgelegten Rohre auf. Man lässt dann erkalten unter Verschluss des Rohres bei b und unter dem Luftdruck, welchen der den Luftstrom erzeugende Apparat bewirkt, damit nicht Feuchtigkeit in's Rohr kommen kann. Quecksilberoxyd wie Verbrennungsrohr sind jetzt für die Analyse vorbereitet.

Das Quecksilberoxyd und das Rohr, die für viele Analysen gebraucht werden können, werden zum Zwecke des Trocknens bei der Vorbereitung für spätere Verbrennungen nur bis zur dunkelbraunen Färbung des Oxydes erhitzt.

setzung findet häufig unter Abbrennen der Masse statt, wie bei einem Gemenge von Kohle und Kupferoxyd.

Das hierdurch gewonnene Quecksilber wird durch Oxydation mit reiner Salpetersäure und durch Erhitzen der Masse wieder in für die Analyse brauchbares Quecksilberoxyd verwandelt.

Wenn Stücke in genügender Menge nicht beim Oxyde vorhanden sind, so werden diese dadurch bereit, dass zum pulverförmigen Quecksilberoxyde rauchende reine Salpetersäure bis zur starken Befeuchtung gesetzt, und nachher die Säure durch Erhitzen wieder ausgetrieben wird. Dies geschieht sehr zweckmässig nach dem Trocknen auf dem Wasserbade in einem Glasrohre bei einem stärkeren Strome atmosphärischer Luft durch eine Temperatur, bei der das Quecksilberoxyd schwarz ist.

Durch Stickstoff wird vor der eigentlichen Verbrennung die atmosphärische Luft verdrängt.

Diese ist aus dem Rohre zu entfernen, weil eine grössere Anzahl von organischen Körpern schon bei Temperaturen unter 300^0 mit dem Sauerstoff der Luft verbrennt.

Ich führe hier nur an, dass Aether, Stearinsäure, Stärke und andere Körper mehr unter der Temperatur von 230^0 bei Gegenwart von Sauerstoff sich entzünden*).

Um für die Analysen fast reinen Stickstoff herzustellen, leitet man aus Kupfer und Salpetersäure gewonnenes Stickoxyd in einen zu drei Viertel mit Luft gefüllten Glasgasometer von unten so lange hinein, bis derselbe mit Gas gefüllt ist.

Statt des Glasgasometers kann, wie sich wohl von selbst versteht, eine Glasglocke in einem mit Wasser gefüllten Gefässe benutzt werden.

Man hat im Gasbehälter ausser Stickstoff grössere oder kleinere Mengen von Stickoxyd und auch Stickoxydul, das bei dieser Darstellung des Stickoxydes nicht zu vermeiden, das aber auch für diese Verwendung des Stickstoffs ohne jeden Nachtheil ist. Die geringen Mengen von Stickoxyd verhindern eine Verunreinigung des Stickstoffs durch Sauerstoff, welche durch das Nachgiessen von Sauerstoff haltendem Wasser auf den Gasbehälter sonst hervorgebracht wird.

Zur weiteren Reinigung des aus dem Gasometer tretenden Stickstoffs geht die Gasart durch ein auf der einen Seite a etwas ausgezogenes 15^{mm} weites U-förmig gebogenes Rohr a b c Fig. 17, das auf der anderen Seite c wieder nach unten gebogen ist. An dieser Seite be-

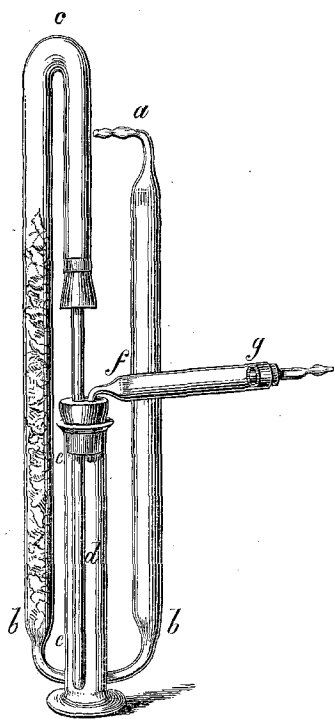


Fig. 17.
 $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

findet sich durch einen Kautschukstopfen befestigt ein dünnes Glasrohr d,

*) Vgl. Tagebl. d. deutschen Naturf. Versamml. 1874 S. 184. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874 S. 1533 u. a. a. O.

das in einen Cylinder mit Kalilösung e bis auf den Boden geht. Das U-förmige Rohr, dessen Schenkel a b c zu drei Viertel mit groben Glasstückchen gefüllt ist, enthält ein Gemenge von drei Maasstheilen rauchender Schwefelsäure und von einem Maasstheile rauchender Salpetersäure, welches ungemein grosse Quantitäten von Stickoxyd unter Bildung von den bekannten Bleikammerkrystallen aufnimmt. Sobald die Kammerkrystalle entstehen, muss das Gemenge erneuert werden.

Statt der beschriebenen Vorrichtung lassen sich auch Kaliapparate von den verschiedenen Constructionen anwenden.

Zur Aufnahme der flüchtigen Säuren, die aus der Flüssigkeit entweichen, dient der Cylinder mit Kalilösung, an dem sich ein Rohr f g befindet, welches Kalistücke und — durch Asbest getrennt — wasserfreie Phosphorsäure enthält.

Als Verbrennungsöfen können die bisher gebräuchlichen von den verschiedenen Constructionen benutzt werden.

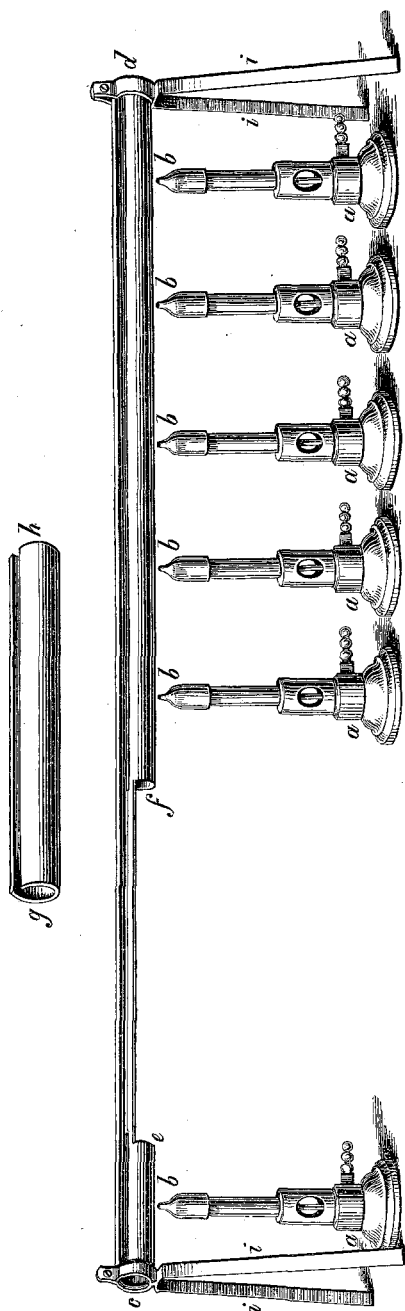
Statt des Ofens lässt sich mit verhältnissmässig wenigen Kosten eine Vorrichtung machen, die gestattet, dass auf jedem Arbeitstische in den Laboratorien eine solche Verbrennung gemacht werden kann.

Während bei den Analysen mit Kupferoxyd grosse Oefen nöthig sind, um die hohe Temperatur zu erzielen, so genügen sechs bis acht etwas stärkere Bunsen'sche Brenner, a Fig. 18, welche an ihrer oberen Oeffnung b einen engen an beiden Seiten stark erweiterten Spalt haben, und welche in senkrechter Stellung des letzteren gegen das Rohr benutzt werden, zur Verbrennungsanalyse mit Quecksilberoxyd bei nachfolgender Vorrichtung.

Ein eisernes Rohr c d Fig. 18 von 750^{mm} Länge, 24^{mm} innerem Durchmesser und 3^{mm} Wandungendicke ist in seiner ganzen Länge aufgeschnitten und 10^{mm} weit ausgefeilt. Von e bis f, 90 bis 300^{mm} von dem einen Ende, ist das Rohr an der dem Spalt entgegengesetzten Seite bis auf 7^{mm} dicke eiserne Stäbe entfernt, die nur dazu dienen, beide Theile des Rohres c e und f d zusammen zu halten.

Ueber diesen Ausschnitt lässt sich ein zweites Rohr g h von 230^{mm} Länge bei einer Weite von 33^{mm} mit einem Spalt von 16^{mm} bequem hinüber schieben.

Das lange Rohr, das innerhalb keine scharfen Kanten haben darf, damit nicht das Glas dadurch geritzt wird, ruht auf vier einfachen an c und d befestigten Füßen i oder auf zwei Haltern, die am Ende desselben angebracht sind.



Durch die Bunsen'schen Brenner, welche dicht unter dem Rohre stehen, und welche die Heizung hauptsächlich von den Seiten bewirken, lässt sich die Erwärmung gut reguliren, da man durch den Spalt im eisernen Rohre sich stets durch eine kleine Drehung des Verbrennungsrohres von der Färbung des Quecksilberoxydes überall überzeugen kann. Das eiserne Rohr darf an keiner Stelle bis zur schwachen, im Dunkeln nur erkennbaren, Rothgluth während der ganzen Operation erwärmt werden, weil bei dieser Temperatur eine Zerlegung des Quecksilberoxydes stattfindet, die unter derselben nicht entsteht.

Es erfordert diese Heizvorrichtung etwas mehr Aufmerksamkeit, wie die nachher beschriebenen Oefen, da die Vertheilung der Wärme durch die wenigen Brenner nicht so gleichmässig geschieht, wie in den Oefen und ein Wärmeregulator nicht gut angebracht werden kann.

Will man einen von den gebräuchlichen Verbrennungsofen anwenden, so muss darauf Rücksicht genommen werden, dass von allen Seiten möglichst gleiche Erwärmung stattfindet, damit stets durch die Färbung des oberen Queck-

Fig. 18. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

silberoxydes die Temperatur des gesammten erkannt und hierdurch eine zu starke Erwärmung während der Analyse vermieden werden kann. Die Vertheilung der Wärme in einem Ofen mit Bunsenschen Brennern von 750^{mm} Länge und 70^{mm} Weite an den unteren Kachelenden wird, wie folgt, bewirkt: Drei im Halbkreise gebogene, 100, 200 und 450^{mm} lange Rinnen von starkem Eisenblech, von denen

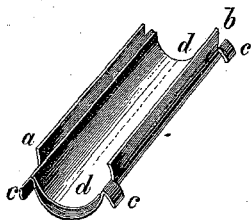


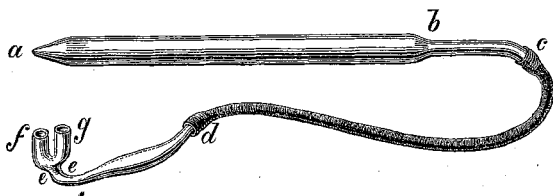
Fig. 19.

$\frac{1}{5}$ natürliche Grösse.

die erste a b Fig. 19, sowie die dritte 60 und die zweite 53^{mm} im Durchmesser hat, liegen ungefähr 20^{mm} unter dem Verbrennungsrohr auf den stark umgebogenen Ecken c in dem Ofen. Auf diesen Rinnen befinden sich andere d d von derselben Länge, die 5^{mm} unter den ersten Rinnen beginnen, und die um soviel schwächer gekrümmt sind, dass zwischen diesen und den ersteren an der tiefsten Stelle 5^{mm} Raum bleibt. Der Zwischenraum wird mit käuflicher Magnesia angefüllt. Die mittleren zwei Rinnen sind so eingerichtet, dass sie auf die letzten beiden geschoben werden können. Die Brenner stehen möglichst dicht unter den Rinnen, damit dieselben von den Flammen recht weit umspült werden. Die heissen Gasarten können durch den Zwischenraum zwischen den Kacheln des Ofens und den Rinnen bequem hindurchtreten.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass die oben beschriebenen eisernen Röhren Fig. 18 im Verbrennungsofen statt der Rinnen unter Fortlassung der Kacheln angewendet werden können. —

Einen Wärmeregulator Fig. 20, der wohl auch für andere Zwecke seine Verwendung finden kann, benutzt man zur Verhinderung einer zu hohen Temperatur im Verbrennungsofen sehr zweckmässig, da bei vielen Gaseinrichtungen die Flammen verschiedene Heizkraft bei gleicher Stellung des Hahns geben. Derselbe hat folgende Konstruktion.

Fig. 20. $\frac{1}{4}$ natürliche Grösse.

Im letzten Viertel des Ofens nach den Absorptionsapparaten hin, an Draht befestigt, befindet sich ein auf der einen Seite zugeschmolzenes, auf der andern Seite eng fortlaufendes offenes Rohr a b c Fig 20, welches in seinem weiteren Theile die Länge von 200^{mm} und den Durchmesser von 10^{mm} hat.

Ueber den engen Theil des Rohres b c, der zum Ofen hinausragt, ist ein Kautschukschlauch c d übergestülpt, an dem der Schenkel d e des gabelförmigen Rohres d e f g von gezeichneter Form befestigt ist, während die andern beiden Schenkel des Rohres f e und e g in den gasleitenden Schlauch eingeschaltet sind.

Der Schenkel d e ist 110^{mm} lang und meist 10^{mm} weit; die Schenkel f e und e g brauchen nur so lang zu sein, dass der Gasschlauch bequem übergestülpt werden kann, nach dem sich die Weite derselben richtet. Wenn das Rohr d e f g auf e ruht, so gehen alle Schenkel schräg in die Höhe. In dem Rohr d e f g befindet sich soviel Quecksilber als in den Schenkel d e und in den Schlauch c d hineingeht.

Wird der Ofen benutzt, so steigt durch Erwärmung des Rohres a b das Quecksilber in den beiden Schenkeln f e und e g in die Höhe und verhindert mehr oder weniger den Gasdurchgang. Der Regulator kann nun auf jede beliebige Temperatur eingestellt werden; man löst hierzu bei etwas höherer als der gewünschten Temperatur den Schlauch bei c, presst das Quecksilber mit dem Munde durch denselben in die beiden angegebenen Schenkel soweit hinein, dass das Quecksilber den Gaszutritt gerade verhindert und stülpt dann den Kautschukschlauch wieder über Rohr a b c.

Beabsichtigt man den Regulator auf eine etwas höhere oder niedrigere Temperatur als die ursprünglich gewünschte einzustellen, so geschieht dies durch eine mehr oder weniger steile Lage von Rohr d e.

Zur Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr können häufiger wohl Methoden der bisher gebräuchlichen Verbrennungs-Analysen benutzt werden, nur sind hierbei die grossen Vorsichtsmassregeln, welche beim Kupferoxyd nothwendig sind, um die Feuchtigkeit abzuhalten, in dem Maasse nicht erforderlich, weil das Quecksilberoxyd keine starke Absorptionsfähigkeit für Gasarten zeigt. Andere Umstände sind bei dem letzteren zu berücksichtigen, die es nothwendig erscheinen lassen, nach

den nachfolgend beschriebenen oder diesen sehr ähnlichen Verfahren zu arbeiten.

A. Um feste, nicht flüchtige Körper zu analysiren, wird benutzt ein Füllrohr Fig. 21. In seinem weiteren Theile a b ist es 180^{mm} lang und 26^{mm} weit, in seinem engeren b c aber 150^{mm} lang und 6^{mm} weit. Dasselbe wird vor der Analyse vollständig getrocknet und mit Kautschukverschluss d e versehen.



Fig. 21. $\frac{1}{5}$ natürliche Grösse.

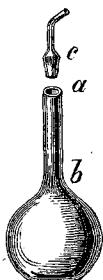


Fig. 22
 $\frac{1}{5}$ natürliche
Grösse.

Ferner ist die Mischflasche Fig. 22 aus dünnem Glase mit 50^{mm} langem Halse a b, 10^{mm} Oeffnung a und 100 Kubikem. Inhalt zweckmässig anzuwenden. Ein leichter Glasstöpsel c muss darin gut eingeschliffen sein.

Die fein gepulverte, wenn nöthig, getrocknete Substanz wird in der getrockneten Mischflasche unter den bekannten Vorsichtsmassregeln gewogen.

Hat die Voruntersuchung ergeben, dass bei gutem Pulvern der Substanz Kohle nach dem Erhitzen zurückbleibt, so wird dieselbe durch ein gut gereinigtes Mullläppchen vor dem Hineinschütten gesiebt.

Aus dem Verbrennungsrohre kommt das pulverförmige Quecksilberoxyd mit den wenigen Stücken, die sich vorn befinden in das Füllrohr noch warm hinein, in dem es nach dem Verschlusse desselben vollständig erkaltet. Da das Verbrennungsrohr in das Füllrohr hinein passt, geht dies schnell ohne Feuchtigkeitsaufnahme von Statten. Aus dem Füllrohr schüttet man in die Mischflasche, in deren Hals b c das Füllrohr hineingeht, ungefähr das Vierhundertfache der angewandten Substanz an gepulvertem Quecksilberoxyd hinein. In der Regel wird, wenn nicht sehr viel Substanz angewendet ist, die halbe Flasche voll Quecksilberoxyd mehr wie hinreichend sein. Nach dem Verschliessen der letzteren wird durch sorgfältiges Schütteln eine so innige und gleichmässige Vertheilung bewirkt, dass in dem Gemenge nirgends mehr etwas von der Substanz zu erkennen ist.

Bei solchen Körpern, welche bei der Voruntersuchung Kohlentheilchen zurück gelassen haben, ist besonders Gewicht auf ganz voll-

kommene Mengung zu legen. Der gute Verlauf der Verbrennung ist wesentlich bedingt durch die gute Ausführung dieser Operation; man vermeidet hierdurch eine zu schnelle Verbrennung, Abscheidung von Kohlenstoff, der nachher schwierig zu oxydiren ist, und andere Nachtheile mehr.

Der Inhalt der Mischflasche wird darauf in das Verbrennungsrohr geschüttet, indem der Hals derselben tief in das genannte Rohr hinein gesteckt wird. — Um Reste der Substanz aus der Mischflasche zu entfernen, wird anderes Quecksilberoxyd aus dem Füllrohr hinein gebracht, dann dieselbe damit ausgespült und dies Quecksilberoxyd in das Verbrennungsrohr geschüttet. — Die letzte Operation wird nochmals wiederholt, der Rest des Pulvers aus dem Füllrohre in das Verbrennungsrohr geschüttet, die grösseren Stücke nachgeschoben, die Stelle *af* Fig. 16 Seite 377 des Verbrennungsrohrs vom Quecksilberoxyde befreit, das Rohr in den Ofen gelegt und durch schwaches Klopfen des ersteren ein Raum für leichten Gasdurchgang beim Quecksilberoxyde hervorgebracht. Bei *a* wird in das Rohr dann das Verschlussrohr *c* wie angegeben luftdicht eingepasst und das letztere mit den Stickstoff gebenden Apparaten durch einen Kautschukschlauch in Verbindung gesetzt.

B. Auch flüssige, nicht flüchtige Körper wie fette Oele u. s. w. werden auf gleiche Weise in das Verbrennungsrohr gebracht. Man erreicht durch Schütteln eine gleichmässige Vertheilung der Substanz und des Quecksilberoxydes wie bei den festen Körpern, und entfernt die Substanz durch die Menge des Oxydes vollkommen von den Wandungen der Mischflasche.

Auf gleiche Weise verfährt man mit bei gewöhnlicher Temperatur weichen, leicht schmelzbaren Körpern, die sich nicht leicht pulvern lassen, wie Wachs u. dergl. m. unter schwacher Erwärmung der Mischflasche.

C. Um feste, flüchtige Körper zu verbrennen, wende ich ausser dem Füllrohre Fig. 21 noch ein 200^{mm} langes und 13^{mm} weites Mischrohr Fig. 23 von dünnem Glase an, welches durch zwei Kautschukstopfen *a* und *b* verschlossen wird.



Fig. 23. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

Nachdem das Quecksilberoxyd mit mehr Stücken wie früher in das Füllrohr Fig. 21 geschüttet ist, wird pulveriges Oxyd aus der Oeffnung c desselben in das gut getrocknete, auf der einen Seite durch den Kautschukstopfen verschlossene Mischrohr gebracht, bis es zu einem Viertel gefüllt ist. Nach Verschluss des Mischrohres mit dem zweiten Kautschukstopfen wird dasselbe gewogen und nach Hineinbringen der möglichst zerkleinerten Substanz wieder gewogen; dann wird das Rohr bis zu drei Viertel mit dem Quecksilberoxydpulver gefüllt und nach dem Verschliessen sorgfältig bis zur feinen Mischung geschüttelt.

Die Kautschukstopfen werden an wenig gut getrocknetem Quecksilberoxyde abgeputzt, welches in's Mischrohr kommt. Das Letztere wird dann fast vollständig mit dem Oxyde gefüllt und von beiden Seiten durch einige passende Oxydstücke verschlossen. Das jetzt fertige Mischrohr wird in das Verbrennungsrohr hineingeschoben, einige Quecksilberoxydstücke werden nachgegeben und weiter wird verfahren wie bei den nicht flüchtigen Substanzen.

D. Bei flüchtigen Flüssigkeiten benutze ich ein Kugelrohr*) Fig. 24, bestehend in einem Thermometerrohre mit einer kugelartigen Erweiterung bei a, welches an beiden Seiten lange Verengungen



Fig. 24. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

Das Rohr wird durch Erwärmen und Hindurchsaugen von Luft mittelst eines Kautschukschlauchs getrocknet, gewogen, dann auf der einen Seite in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, und die letztere durch Saugen mit einem Schlauch hineingezogen, bis dasselbe vollständig gefüllt ist. Durch eine spitze Flamme wird bei d erst Stück d e und dann, ohne dass Kugel a mit der warmen Hand berührt wird, bei b Stück b c abgeschmolzen, nachdem man bei sehr leicht flüchtigen Substanzen die Flüssigkeit aus Rohr c b beinahe bis nach Kugel a durch Erwärmen entfernt hat. Bei letzteren Substanzen muss auch das Glas der Kugel möglichst dünn und die Kugel selbst möglichst kalt sein.

Durch Erhitzen wird aus den Stücken c b und d e die Substanz entfernt, und dieselben werden dann zusammen mit der Kugel gewogen. Durch die beiden Wägungen erhält man das Gewicht der Flüssigkeit

*) Vgl. E. Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie, 1. Band. 1844. S. 129 und 130 u. a. a. O.

in dem Kugelrohre. Das letztere wird dann in die Mitte von *g e* des Verbrennungsrohres Fig. 16 S. 377 geschoben und das Quecksilberoxyd zuletzt noch bei Stelle *g f* möglichst angehäuft.

Nachdem das Verbrennungsrohr mit den Stickstoffapparaten in Verbindung gesetzt ist, nachdem die weitere eiserne Röhre Fig. 18 S. 381 über die engere oder die mittelsten oben beschriebenen eisernen Rinnen im Ofen auf die letzten geschoben sind, und hierdurch die Kugelröhre von jeder nicht absichtlichen Erwärmung geschützt ist, sind die Vorbereitungen zur Verbrennung beendet.

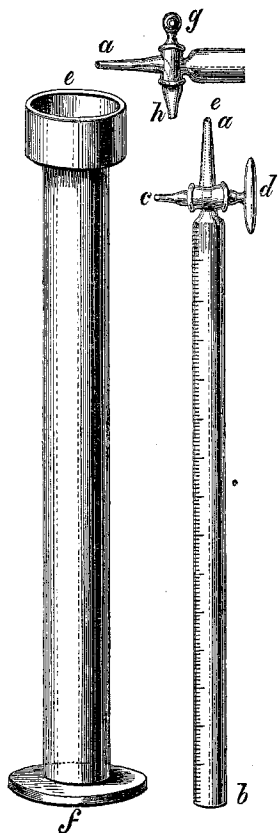


Fig. 25. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

E. Um Gasarten in das Verbrennungsrohr zu führen, benutze ich eine Bürette *a b* Fig. 25 mit doppelt durchbohrtem Hahne *c d* in 0,2 Cubcm. eingetheilt, welche in einen Cylinder *e f* hineingeht, der mit Glycerin von 1,19 spec. Gewicht, als einer Substanz, die sehr wenig Wasserdampf abgibt und die Gasarten nicht verunreinigt, gefüllt ist.

Um die Bürette mit der zu untersuchen Gasart zu füllen, wird letztere bei der Stellung des Hahnes *g h* von *a* aus hindurch geleitet, bis sie vollkommen rein austritt. Wenn der Hahn dann die Stellung *c d* bekommen hat, tritt das Gas in die Bürette, welche nach der Füllung durch die Stellung des Hahnes *g h* wieder verschlossen wird. Die Oeffnung *h* desselben wird dann mit dem Stickstoffgasometer und Oeffnung *a* mit dem Verbrennungsrohr mittelst getrockneter Kautschukschläuche in Verbindung gesetzt.

Die Absorptionsapparate, die zur Aufnahme des Wassers und der Kohlensäure dienen, können natürlich die verschiedenen Formen haben, die bei den bis jetzt gebräuchlichen Methoden angewendet werden; nachfolgend beschriebene aber habe ich als sehr zweckentsprechend gefunden.

Zur Wasseraufnahme wende ich an ein bei a Fig. 26 kugelig erweitertes und bei b zum Ueberstülpen des Kautschuks ausgezogenes Phosphorsäurerohr, das eine innere Oeffnung von 15^{mm} und eine Gesamtlänge von 200^{mm}



Fig. 26. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse. hat.

Statt des sonst üblichen Chlorcalciums benutze ich wasserfreie Phosphorsäure, welche keine Spur von Phosphor, der durch Zusatz von Wasser zu derselben leicht erkannt wird, enthalten darf.

Solche Phosphorsäure wird beim Verbrennen von Phosphor in genügend vorhandener Luft leicht dargestellt, wenn das Herumspritzen des Phosphors hierbei vermieden wird. Im Handel ist dieser Körper häufig vollständig brauchbar zu bekommen.

Die wasserfreie Phosphorsäure ziehe ich seit langer Zeit*) zum Trocknen von Gasarten dem Chlorcalcium und der Schwefelsäure vor. Sie absorbiert den Wasserdampf vollkommener und zugleich schneller wie Chlorcalcium, lässt sich leichter benutzen wie Schwefelsäure und ist ausserdem verwendbar bei Gasarten, die von Chlorcalcium absorbiert werden. R. Fresenius hat durch Versuche schon gezeigt, dass wasserfreie Phosphorsäure vollkommener Wasserdampf absorbiert, als Chlorcalcium und und Schwefelsäure.***) Um diese Verhältnisse für diese Analysen genau festzustellen, wurden unter andern folgende Versuche gemacht:

Hinter einem Chlorcalciumrohre, wie es bei der Elementaranalyse sonst gebraucht wird, wurde ein gewogenes Phosphorsäurerohr gebracht und sechs Liter feuchter Luft in einer viertel bis halben Stunde bei ungefähr 20° hindurchgeleitet. Die wasserfreie Phosphorsäure zeigte eine Zunahme von 0,01773 Grm.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, nur statt des Chlorcalciumrohres wurde ein kleines Phosphorsäurerohr genommen. Das gewogene Phosphorsäurerohr nahm nicht zu.

Wieder wurde derselbe Versuch wie der letzte angestellt, nur wurde statt des gewogenen Phosphorsäurerohres das Chlorcalciumrohr gewogen angebracht; aber es fand auch bei diesem keine Zunahme statt.

Da selbst bei einem ganz langsamen Hindurchgehen von Gasarten

*) Vgl. Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin, I. 45 u. a. a. O.

**) Vgl. diese Zeitschr. 4, 177; im Auszug Zeitschrift f. Chem. 1866. 92; Chem. Centr. 1866, 202; Jahresbericht f. Fortschr. d. Chem. 1866, 688.

durch Chlorcalcium nicht alles Wasser denselben entzogen wird, so ist in der bisherigen Methode der Elementaranalysen eine Fehlerquelle beim Wasser, die unter Umständen 0,05 % des Wasserstoffs durch die bei der Verbrennung sich bildenden Gasarten erreichen kann. Beim Wasserstoff liesse sich vielleicht dieser Fehler vernachlässigen, bei der Bestimmung des Sauerstoffs, wo er acht Mal so gross wird, aber nicht. In Folge dessen darf bei dem hier beschriebenen Verfahren nie Chlorcalcium angewendet werden.

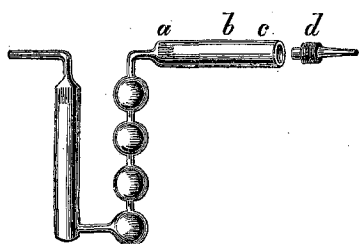
Ausserdem bietet die wasserfreie Phosphorsäure bei anderen Bestimmungen den grossen Vorzug bei genügender Vorsicht keine durch Wägungen beobachtbare Mengen von Chlor, Chlorwasserstoff, Kohlensäure u. s. w. aufzunehmen, während aller Wasserdampf gebunden wird. Entsteht bei einer quantitativen Bestimmung erkennbare wasserhaltige Phosphorsäure, so muss um so leicht aufnehmbare Körper wie die genannten aus dieser zu entfernen, das Phosphorsäurerohr so stark erhitzt werden, dass feuchtes Filtrirpapier an demselben zischt. Es wird dann nur noch Wasser zurückgehalten.

Bei den in früheren Abhandlungen von mir beschriebenen Methoden wende ich zu solchen Zwecken jetzt nur Phosphorsäure an. Die Apparate werden hierdurch ausserdem einfacher wie bei Anwendung von Schwefelsäure.

Das Phosphorsäurerohr, das wegen der grossen Aufnahme von Wasser durch das Phosphorsäureanhydrid sehr klein sein kann, ist in der angegebenen Weise sehr zweckmässig, weil es sich in solcher Form sehr bequem luftdicht über das Verbrennungsrohr vermitteltst eines als Stopfen dienenden Kautschukschlauchs einpassen lässt und ein leichtes Einbringen der Phosphorsäure ermöglicht. Das von b bis a gefüllte und an beiden Stellen mit Asbest versehene Phosphorsäurerohr, das stets, wenn es nicht zur Aufnahme von Wasserdampf benutzt wird, von beiden Seiten mit Kautschukhütchen verschlossen ist, wird nach seiner Wägung wie angegeben an das Verbrennungsrohr gebracht.

Zur Kohlensäureaufnahme können selbstverständlich die verschiedenen gebräuchlichen Apparate benutzt werden.

In den meisten Fällen gebe ich dem Mitscherlich'schen Kaliapparate Fig. 27 den Vorzug; den Liebig'schen wende ich bei der Verbrennung Stickstoff haltender und solcher Körper, welche viel Kohlensäure geben. Es lässt sich bei dem letzteren fast stets durch das Auftreten der Blasen in der ersten kleinen Kugel der Gang der Verbrennung

Fig. 27. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

Asbest zusammengehalten wird, mit einem Röhrchen bei c mittelst Kautschukschlauch d verschlossen, mit Kalilösung so gefüllt, dass die hindurchtretenden Gasarten etwas Kalilösung bei schräger Stellung in die oberste Kugel treiben, durch zwei Kautschukhütchen von beiden Seiten verschlossen, gewogen und mittelst eines Schlauches mit dem Phosphorsäurerohr Fig. 26 S. 388 in Verbindung gebracht.

Für die Verbrennung sind jetzt alle Vorbereitungen getroffen; nach derselben wird nur noch folgender Apparat angewendet.

Zur Quecksilberaufnahme dient das leere Sublimationsrohr Fig. 28, welches 280^{mm} lang, 15^{mm} weit ist und eine kugelförmige Erweiterung a hat, während es beim Ende b gut in das Verbrennungsrohr

Fig. 28. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

eingeschliffen und bei c etwas ausgezogen ist. Durch einen passenden Glasstopfen d kann das Rohr bei b verschlossen werden. Sind die angegebenen Einschliffe nur einigermaßen gut angefertigt, so springt das Glas bei diesen allmählichen Erwärmungen und Abkühlungen nicht. Eine Vorrichtung, durch die diese Glasschliffe vermieden werden können, ist später beschrieben.

Verbrennung von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen.

Ehe die eigentliche Verbrennung ausgeführt wird, prüft man die zusammengestellten Apparate Fig. 29 auf luftdichten Verschluss.

Der Hahn c, der zum Stickstoffgasometer führt, wird geöffnet, und der Kaliapparat i durch ein Kautschukhütchen verschlossen. Treten nach einiger Zeit keine Blasen mehr durch die Reinigungsapparate des Stickstoffs, so schliessen sämtliche Apparate luftdicht. Der Hahn bei c wird wieder geschlossen, der Verschluss bei i wieder vorsichtig entfernt,

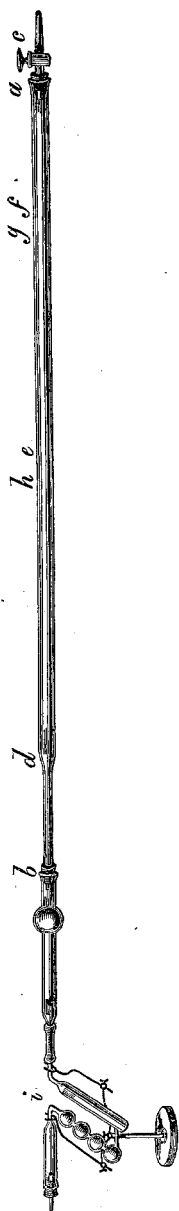


Fig. 29.
^{1/10} natürl. Grösse.

vermitteltst des Hahnes *c* dann durch einen langsamen Strom von Stickstoff die atmosphärische Luft soweit vertrieben, dass sie nicht mehr mit der Substanz in Berührung kommen kann, und der Hahn *c* zuletzt wieder verschlossen. Während dessen erhitzt man bei allen zu verbrennenden Körpern mit Ausnahme der Gasarten das Quecksilberoxyd von *f* bis *g* und *h* bis *d* bis zur dunkelbraunen Färbung, das heisst bis zu einer Temperatur von ungefähr 360° . Die eiserne Röhre *g h* Fig. 18 S. 381 beziehungsweise die mittleren Rinnen im Ofen sind hierbei entfernt worden.

Bei den Gasarten wird das ganze Quecksilberoxyd ebenso erwärmt, indem die eisernen Röhren Fig. 18 S. 381 oder die Rinnen des Verbrennungsrohr überall gegen die directe Einwirkung der Flamme schützen.

Je nachdem, ob feste Körper und nicht flüchtige Flüssigkeiten oder Gasarten untersucht werden sollen, verfährt man etwas verschieden.

A und B. Bei festen Körpern und nicht flüchtigen Flüssigkeiten wird durch Regulirung der Flammen durch Verschieben der Brenner unter Vor- und Zurückschieben der eisernen Röhre *g h* Fig. 18 S. 381 oder beim Ofen unter Vor- und Zurückschieben der mittelsten Rinnen und unter Ueberdecken oder Fortnehmen der Kacheln das Gemenge der Substanz mit dem Quecksilberoxyde langsam so erhitzt, dass nie die directe Flamme an das Verbrennungsrohr kommen kann. Die Verbrennung der Substanz lässt sich hierdurch sehr gut und sicher leiten. Wie schnell dieselbe geht, wird beobachtet durch die Blasen, die im Kaliapparate *i* Fig. 29 in die erste Kugel steigen. Die Verbrennung wird so geleitet, dass in diesem Kaliapparate ungefähr in der Secunde eine Blase auftritt. Ist nun das Quecksilberoxyd im ganzen Rohre dunkelrothbraun, während im Kaliapparate die Lösung zurücksteigt, so ist die Verbrennung beendet.

Substanzen, welche bei der Voruntersuchung Ab-

scheidungen von Kohlenstoff zeigten, geben noch einige Zeit nach erfolgter dunkelbrauner Färbung Kohlensäureentwicklung. Um diese möglichst zu beschleunigen wird das Quecksilberoxyd da, wo die Substanz lag, bei beinahe aber nicht ganz schwarzer Färbung unter mehrmaliger Drehung des Verbrennungsrohres vorsichtig erhalten, bis keine Kohlensäureentwicklung im Kaliapparat sichtbar ist. Hat man bei der Voruntersuchung Körper als sehr schwer verbrennbar erkannt, wie Graphit, Steinkohle u. s. w., so muss die Erwärmung unter Umständen lange Zeit, wie eben angegeben, fortgesetzt werden.

Nach der vollkommenen Verbrennung werden dann durch trockene, kohlenstofffreie Luft die Verbrennungsproducte unter vorsichtigem Erwärmen von a bis f und von d bis b Fig. 29 S. 391 des Verbrennungsrohres in die Absorptionsapparate getrieben. Die angegebenen Theile des Verbrennungsrohres werden erhitzt, um das abgesetzte Wasser zu entfernen. Befindet sich in a f keine Feuchtigkeit mehr, so werden die Flammen ausgelöscht und nur noch d b mit einer Flamme weiter schwach erwärmt, bis alles Wasser entfernt ist. Der Kautschuk wird hierbei aber nur so stark erhitzt, dass man das Rohr noch ohne sich zu verbrennen anfassen kann.

Ist man bei der Vorbereitung nicht sorgfältig zu Werke gegangen, so können folgende Uebelstände eintreten.

Wenn die Substanz mit zu wenig Quecksilberoxyd gemengt war, entsteht eine plötzliche starke Verbrennung.

Wenn die Zerkleinerung der Substanz und die Mengung derselben mit dem Quecksilberoxyde nicht sorgfältig genug war, zeigen sich am Schlusse der Verbrennung schwarze Stellen vom Kohlenstoff herrührend, welche durch langes Erhitzen mit Quecksilberoxyd nachträglich noch verbrannt werden müssen.

Hat man bei fehlerfreier Ausführung der Verbrennung nicht annähernd hundert Procente erhalten, so war das Quecksilberoxyd oder der Stickstoff unrein.

C. Bei den flüchtigen, festen Substanzen verfährt man auf gleiche Weise, wie oben angegeben; es kann nur bei diesen mit einem Male eine sehr schnelle Verbrennung entstehen, während dieselbe anfangs zu langsam vor sich ging. — Es findet bei dem allmählichen Erwärmen solcher Körper leicht ein Sublimiren nach der kältesten Stelle zwischen g und e des Verbrennungsrohres Fig. 29 S. 391 statt; sobald

die Substanz dann die zur Verbrennung nöthige Temperatur bekommen hat, geht dieselbe stürmisch vor sich; bemerkt man deshalb bei der Verbrennung selbst Substanz an den Wandungen des Verbrennungsrohres, oder erkennt man an dem zu langsamen Auftreten von Blasen im Kaliapparate, dass eine solche Sublimation eintritt, was durch die Voruntersuchung schon vorausgesehen werden kann, so bewirkt man durch schwaches Erwärmen der Stelle, wo die Substanz sich anhäuft, eine langsame Verflüchtigung derselben.

D. Um flüchtige Flüssigkeiten zu verbrennen, wird das Quecksilberoxyd wieder von d bis e und g bis f Fig. 29 Seite 391 bis zur dunkelbraunen Färbung ebenso wie vorher erhitzt, während das Verbrennungsrohr mit Stickstoff ungefähr bis h gefüllt wird; dann wird die Stelle, wo das Kugelrohr bei a Fig. 24 S. 386 am Verbrennungsrohre sichtbar wird, durch eine Flamme ganz vorsichtig erwärmt. Eine sehr geringe Temperaturerhöhung genügt schon das Zerplatzen der Kugel durch Ausdehnung der Flüssigkeit in derselben ohne jeden störenden Einfluss hervorzubringen. Bei sehr flüchtigen Körpern ist eine Kühlung an beiden Seiten der Kugel nothwendig. Eine weitere Erwärmung der Stelle, wo die Substanz liegt, ist häufig zur Verflüchtigung derselben nicht erforderlich; wenn nöthig, wird dieselbe wie früher angegeben bewirkt, nur muss darauf geachtet werden, dass man eine stärkere Erwärmung von der Stelle e nach der Substanz hin allmählich hervorbringt, damit nicht nur an einer Stelle die Verbrennung vor sich geht, weil in diesem Falle an derselben sich Kohlenstoff abscheiden kann.

Hat die Voruntersuchung ergeben, dass sich viel Quecksilber bei der Verbrennung abscheidet, also viel Kohlenstoff und Wasserstoff in der Substanz ist, so muss dieselbe besonders langsam verbrannt werden. Ist die Verbrennung zu schnell gegangen, so ist dies durch Destillationsproducte im dünnen Theile des Verbrennungsrohres oder durch Geruch in den Absorptionsapparaten zu erkennen. Man muss bei solchen Körpern hauptsächlich darauf achten, dass die angegebenen Mengen von erbsengrossen Stücken von Quecksilberoxyd im Verbrennungsrohre vorhanden sind und die dunkelbraune Färbung bei der Verbrennung stets haben.

E. Die Gasarten lässt man, nachdem etwas Stickstoff in das Verbrennungsrohr eingetreten ist, ganz langsam in das, wie vorher an-

gegeben, erhitzte Verbrennungsrohr hineingehen, indem der Hahn nach der Stellung d c Fig. 25 Seite 387 hin verschoben wird.

Um zuletzt bis zum Nullpunkt der Bürette die Gasart aus derselben zu entfernen, hebt man durch ganz wenig Saugen am Kaliapparate i Fig. 29 Seite 391 mittelst eines Schlauches den Druck der Absorptionsapparate auf. Ist das Erstere erreicht, so wird schnell der Hahn wieder in Stellung g h gebracht und erst etwas Stickstoff, dann atmosphärische Luft hinüber geleitet. Weiter wird verfahren, wie oben angegeben ist.

Nachdem die Verbrennung wie beschrieben vollendet ist, und die Absorptionsapparate entfernt sind, wird das gewogene Sublimationsrohr Fig. 28. Seite 390 über das Verbrennungsrohr gepasst. Das letztere wird so in die Heizvorrichtung gelegt, dass das Quecksilber, welches sich zwischen f und a des Verbrennungsrohres Fig. 29 Seite 391 abgesetzt hat, stark erwärmt wird, ohne dass der Kautschuk bei a eine zu hohe Temperatur bekommt.

Durch einen starken Luftstrom wird bei der Temperatur der Verbrennung das metallische Quecksilber in die Nähe der Verengung des Verbrennungsrohres bei d Fig. 29 Seite 391 getrieben. Der Luftstrom muss zur guten Ausführung der Operation stark sein, damit nicht Quecksilber nach dem Kautschuk bei a zurücksublimentiren kann, damit nicht Quecksilber oxydirt werden kann und aus anderen Gründen mehr; derselbe darf nur nicht so stark sein, dass condensirtes Quecksilber mit der Luft fortgerissen wird.

Bei Verfahren B muss durch Klopfen gegen das Verbrennungsrohr dafür Sorge getragen werden, dass das Quecksilberoxyd im inneren Rohr der Luft den bequemen Durchgang gestattet.

Um das Quecksilber in das Sublimationsrohr zu bringen, wird der letztere Theil des Verbrennungsrohres, in dem sich jetzt das Quecksilber befindet, mit einem Viertel des Sublimationsrohres in den Ofen geschoben, und die Luft mittelst eines beliebigen, mit dem Sublimationsrohre in Verbindung gebrachten Aspirators, welcher die Stärke des bewirkten Luftstromes angibt, durch die Apparate hindurch gesogen. Vorn bleibt mit dem Verbrennungsrohre der vorher zur Reinigung der Luft benutzte Kaliapparat in Verbindung, durch den man die Stärke des jetzt etwas langsamer hindurchgehenden Luftstromes ermittelt. Schliesst der Schliß nicht ganz luftdicht, so wird ein Verlust an Quecksilber nicht

hervorgebracht, weil dann etwas Luft in das Sublimationsrohr hineintritt, Quecksilberdampf aber hierbei nicht entweichen kann. Im Sublimationsrohre wird alles Quecksilber verdichtet. Was als Gas während der Operation aus dem Rohre entweicht, ist so wenig, dass es nicht in Rechnung kommen kann. Nur bei einem sehr starken Luftstrome wird condensirtes Quecksilber mit fortgerissen.

Zeigen sich nirgends im Verbrennungsrohre Spuren von Quecksilber, so ist die Sublimation beendet.

Die Schliffe beim Verbrennungs- und Sublimationsrohre lassen sich vermeiden, wenn man den engeren Theil d b des Verbrennungsrohres Fig. 16 Seite 377 oder Fig. 29 Seite 391, sowie das Sublimationsrohr Fig. 28 Seite 390 doppelt so lang wählt. Das Quecksilber wird bei diesen Vorrichtungen zuerst in die Mitte des engeren Theiles des Verbrennungsrohres sublimirt, während das Sublimationsrohr schon über das Ende desselben gelegt ist; das erstere wird dann bei dem dickeren Theile des Verbrennungsrohres nicht ganz luftdicht so eingepasst, dass der Aspirator ausser einem stärkeren Luftstrome im Verbrennungsrohre einen zweiten schwächeren zwischen beiden Glasröhren bewirkt, welcher ein Zurücksulimiren des Quecksilbers an diese Stellen verhindert. Der vorn am Verbrennungsrohre angebrachte Kaliapparat wird bei dieser Operation zweckmässig entfernt. Durch Erwärmen wird dann das Quecksilber in das Sublimationsrohr gebracht. Diese Operation gibt ebenso gute Resultate, ist aber bei weitem langwieriger auszuführen.

Ist das Sublimationsrohr vor und nach der Operation gewogen, ist ebenfalls Kaliapparat und Phosphorsäurerohr gewogen, so ist die Analyse beendet.

Aus der Wassermenge wird wie gewöhnlich, indem $\frac{1}{9}$ des Gewichtes genommen wird, der Wasserstoff, und aus dem Gewichte der Kohlensäure, von dem $\frac{3}{11}$ Kohlenstoff ist, der letztere bestimmt. Um beide zu oxydiren, ist ausser dem Sauerstoff in der Substanz noch Sauerstoff vom Quecksilberoxyde verwandt. Da dieser letztere durch das Gewicht des metallischen Quecksilbers genau festgestellt ist und 0,08 desselben beträgt, so hat man nur nöthig, diese Sauerstoffmenge von der im Wasser, welche $\frac{8}{9}$ desselben ausmacht, und der in der Kohlensäure gefundenen, welche $\frac{8}{11}$ derselben beträgt, abzuziehen, um den Sauerstoff in der Substanz durch directe Wägungen zu bestimmen.

Die Zeit, welche eine Analyse, zu der die nöthigen Apparate und Präparate hergerichtet sind, beansprucht, beträgt mit Einschluss der Wägungen und der Sublimation des Quecksilbers ungefähr vier und eine halbe Stunde. Die Zeit, welche das Erhitzen des Quecksilberoxydes zum Trocknen und die Sublimation erfordert, wird zugleich zu den Wägungen und Berechnungen benutzt. Besondere Aufmerksamkeit erfordert nur die Verbrennung selbst.

Es könnte gegen das beschriebene Verfahren eingewendet werden, dass fünf Fehlerquellen ungenaue Resultate geben müssten, erstens Zerlegung des Quecksilberoxydes für sich entweder durch das Licht oder durch die Temperatur, die zur Verbrennung der organischen Substanzen erforderlich ist, zweitens nicht vollkommene Verbrennung der Substanz bei der Temperatur der dunkelbraunen Färbung des Quecksilberoxydes, drittens Zerlegung des Quecksilberoxydes durch die bei der Verbrennung der organischen Körper mit Quecksilberoxyd entstehende Temperaturerhöhung, viertens Oxydation des gebildeten Quecksilbers durch die Luft bei der Sublimation und fünftens Verflüchtigung des Quecksilbers während der Sublimation.

Alle diese Fehlerquellen können, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, die Resultate der Analysen nicht wesentlich beeinträchtigen.

Das reine rothe Quecksilberoxyd zerlegt sich nach besonders angestellten Versuchen gar nicht bei der gewöhnlichen Temperatur durch das Licht. Die angebliche Zerlegung ist meist durch Anwesenheit organischer Substanzen veranlasst. Ich komme hierauf noch in einer späteren Abhandlung zurück. Auch bei der Temperatur dieser Verbrennungen habe ich eine Zerlegung des Oxydes durch nicht zu starkes Tageslicht, welches durch den Spalt des eisernen Rohres fiel, nicht beobachten können. Durch Lichtwirkung werden hiernach die Resultate dieser Verbrennungen nicht beeinträchtigt.

Wie bekannt, wird durch höhere Temperatur das Quecksilberoxyd immer dunkler; bei ungefähr 220° ist es dunkelroth, bei 250° hellrothbraun, bei 360° dunkelrothbraun und bei 400° schwarz. Bei der Temperatur von 450° findet noch nicht die geringste Zerlegung des Quecksilberoxydes statt.

Nach besonders angestellten Versuchen werden unter der Temperatur von 300° folgende Körper mit Quecksilberoxyd verbrannt: Wasserstoff, Russ, Stärke, Stärke-, Milch- und Rohrzucker, Gummi arabicum, Gummi

Traganth, Stearinsäure, Benzoesäure, Citronensäure, Weinsäure, Rüböl und andere Körper mehr. Einige dieser Körper verbrennen schon wenig über 150° mit Quecksilberoxyd; keinen organischen Körper habe ich gefunden, der bei 300° noch nicht verbrannte. In besondern Abhandlungen werde ich diese und ähnliche Erscheinungen ausführlich besprechen. — Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Verbrennung der organischen Körper weit unter der Temperatur der Zersetzung des Quecksilberoxydes von Statten geht.

Ist zu wenig Quecksilberoxyd mit der Substanz gemengt, so kann durch eine explosionsartige Verbrennung eine Zerlegung des Quecksilberoxydes für sich entstehen, ist aber wie bei der Vorbereitung beschrieben, die 400fache Menge von Oxyd zugesetzt, so kann bei guter Vertheilung die Temperaturerhöhung durch die Wärmeleitung des Oxydes nur eine sehr unbedeutende sein. Eine Zerlegung des Oxydes findet nach den Versuchen in diesen Fällen bei den Verbrennungen nicht statt.

Bei der Sublimation von Quecksilber im starken Luftstrome entsteht bei der Temperatur der starken Verflüchtigung während der Zeit der Operation keine erkennbare Oxydation des reinen Metalles. Enthält aber dasselbe andere Metalle, so tritt eine merkliche Oxydation unter Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Auch hierauf muss ich in späteren Abhandlungen ausführlich zurückkommen.

Ein für die Analyse merklicher, durch Verflüchtigung des metallischen Quecksilbers hervorgebrachter Verlust ist bei der ganzen Operation nicht zu beobachten. —

Um zu untersuchen, ob die letzten angegebenen Umstände die Brauchbarkeit der Methode beeinträchtigen können, wurden unter andern nachfolgende Versuche angestellt:

7,796 Grm. reines Quecksilber wurden aus dem gewogenen Sublimationsrohr in das mit Quecksilberoxyd gefüllte 70,8752 Grm. wiegende Mischrohr geschüttet, durch Schütteln mit dem Quecksilberoxyd gemengt und mittelst des Luftstromes bei dunkelbrauner Färbung des Quecksilberoxydes aus dem Mischrohr, welches in das Verbrennungsrohr gebracht war, wieder in das Sublimationsrohr sublimirt. Die Operation dauerte ungefähr eine Stunde; gebraucht wurden ungefähr 20 Liter Luft. Das Sublimationsrohr zeigte jetzt einen Verlust von 0,0003 Grm., während das Mischrohr mit dem Quecksilberoxyde 0,0006 Grm. Zunahme hatte.

Anders verhält sich diese Sublimation, wenn man sie bei einem schwachen Luftstrome langsam vornimmt; so wurde z. B. dieselbe Menge Quecksilber in einer Zeit von 10 Stunden sublimirt; die Zunahme des Quecksilberoxydes betrug hierbei 0,0808 Grm.

Es findet also nur beim langsamen Sublimiren des Quecksilbers bei Luftzutritt eine erhebliche Oxydation statt, aber nicht im starken Luftstrome, weil hierbei wahrscheinlich durch die schnelle Verdampfung des Quecksilbers dies letztere bei einer für die Oxydation zu niedrigen Temperatur bleibt.

Den besten Beweis, dass aufgeführte Fehlerquellen nicht bei den Analysen in Betracht kommen, liefern nachfolgende Resultate von ausgeführten Verbrennungen. Dieselben sind zum grössten Theil von den Herren Heinrich Schöntag aus Wunsiedel in Baiern und Julius La Fontaine aus Carlsruhe ausgeführt; die mit einem Kreuz versehenen sind von dem letzteren gemacht worden. Bei dieser Gelegenheit spreche ich den genannten Herren meinen Dank für die mir gewährte Hülfe aus.

Es könnte ferner gegen beschriebene Methode eingewendet werden, dass der höhere Preis des Quecksilberoxydes oder der Verbrennungs- und Sublimationsröhren die Operation kostspielig machen müsste. — Da das Quecksilber stets quantitativ wieder gewonnen wird und aus ihm wieder leicht das Oxyd dargestellt werden kann, und da bei etwaigen Verunreinigungen des Oxydes das Metall und dann wieder das Oxyd leicht rein hergestellt werden kann, so kommt es wohl kaum in Betracht, dass bei den jetzigen hohen Preisen des Quecksilbers das Oxyd desselben in Bezug auf den zur Verwendung kommenden Sauerstoff den dreifachen Preis des Kupferoxydes hat.

Die Verbrennungsröhren mit den Sublimationsröhren werden mir zum Preise von 1,10 Rm. geliefert. Es kann eine einzige solche Röhre zu sehr vielen Verbrennungen benutzt werden, da sie durch dieselben in keiner Weise leidet. Den theuren schwer schmelzbaren Röhren der Verbrennungen mit Kupferoxyd gegenüber wird bei dem schnelleren Verbrauche der letzteren eine Ersparniss bewirkt werden.

Analysen von organischen, stickstofffreien Körpern.

Nach A, feste, nicht flüchtige Körper.

Russ, aus Petroleum durch unvollkommene Verbrennung und nachheriges langes Glühen dargestellt 0,1588 Grm.

gefunden Kohlensäure 0,5170 Grm. oder C = 0,1410 Grm.
 oder 88,8 %
 « Wasser 0,0165 Grm. oder H = 0,00183 Grm.
 oder 1,2 «
 « Quecksilber aus Oxyd entstanden . . 4,6760 Grm.
 oder O = 0,37408, daraus O in der Substanz = 0,3907
 (Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser) — 0,3741 (Sauer-
 stoff aus dem zerlegten Quecksilberoxyde) = 0,0166 oder 10,4 «
 gefunden . 100,4 %

Bernsteinsäure*) 0,415 Grm. und 0,245 Grm.
 gefunden C = 40,80 % und 40,64 % berechnet 40,70 %
 « H = 5,44 « « 5,44 « « 5,1 «
 « O = 53,88 « « 54,2 «
 gefunden 100,12 %

Als Gerbsäure gekauftes Präparat 0,239 Grm. und 0,521 Grm.,
 gefunden C = 46,21 % und 46,30 %
 « H = 4,55 « « 4,50 «
 « O = 49,03 «
 gefunden 99,79 %

Körper als Kolophonium bezeichnet 0,475 Grm.,
 gefunden C = 72,60 %
 « H = 10,05 «
 « O = 17,07 «
 gefunden 99,72 %.

Mannit 0,1795 Grm. und 0,137 Grm.
 gefunden C = 39,95 % und 40,00 %, berechnet 39,6 %
 « H = 7,70 « « 7,66 « « 7,7 «
 « O = 51,79 « « 52,7 «
 gefunden 99,44 %.

*) Bei den analysirten Körpern wurde mehr darauf Gewicht gelegt, dass
 beim Verbrennen keine Asche zurückblieb als auf die Reinheit der chemischen
 Verbindungen. Da die Bestimmung aller Körper erfolgt, so waren vollständig
 reine Substanzen nicht nöthig anzuwenden. Der Beweis für eine gute Analyse
 liegt darin, dass nahe 100% wieder gewonnen werden. Auch ist zu bemerken,
 dass einige der aufgeführten Analysen nicht in allen Stücken nach dem beschrie-
 benen, als besten gefundenen Verfahren ausgeführt und in Folge dessen einige
 etwas weniger gut ausgefallen sind.

Santonin 0,4425 Grm., anderes Präparat 0,179 Grm.,
 gefunden C = 72,72 % und 73,19 %, berechnet 73,2 %
 « H = 7,33 « « 7,32 « « 7,3 «
 « O = 20,27 « « 19,5 %

 gefunden 100,32 %.

Naphtalin 0,386 Grm.,
 gefunden C = 93,48 %, berechnet 93,7 %
 « H = 6,53 « « 6,3 «
 « O = 0,50 « « 0,0 «

 gefunden 100,51 %.

Nach B, nicht flüchtige Flüssigkeiten.

Baumöl† 0,40395 Grm.,
 gefunden H = 11,76 %
 « C = 74,14 %
 « O = 14,17 %

 gefunden 100,07 %.

Nach C, feste flüchtige Körper.

Benzoesäure† 0,7200 Grm.,
 gefunden C = 67,54 %, berechnet 68,9 %
 « H = 4,66 « « 4,9 %
 « O = 27,79 « « 26,2 %

 gefunden 99,99 %.

Camphor† 0,417 Grm.,
 gefunden C = 78,64 %, berechnet 79,0 %
 « H = 10,66 « « 10,5 %
 « O = 10,64 « « 10,5 %

 gefunden 99,94 %.

Nach D, flüchtige Flüssigkeiten.

Aceton 0,3219 Grm.,
 gefunden C = 60,96 %, berechnet 62,1 %
 « H = 10,53 « « 10,3 %
 « O = 28,83 « « 27,6 %

 gefunden 100,32 %.

Alkohol† 0,24455 Grm.,

gefunden C = 50,44 %

« H = 12,59 «

« O = 36,72 «

gefunden 99,75 %.

Alkohol† mit Wasser 0,49275 Grm.,

gefunden C = 50,01 %

« H = 13,01 «

« O = 36,50 «

gefunden 99,52 %.

Nitrobenzoesaurer Aether, 0,4404 Grm.,

gefunden C = 55,91 %, berechnet 55,4 %

« H = 4,84 « « 4,6 «

« O = 31,85 « « 32,8 «

« durch Verlust N = 7,40 « « 7,2 «

gefunden 100,00 %.

Chloräthyl 0,2045 Grm.,

gefunden C = 37,06 %, berechnet 37,2 %

« H = 7,93 « « 7,8 «

« durch Verlust Cl = 55,01 « « 55,0 «

gefunden 100,00 %.

Chloroform 0,2607 Grm.,

gefunden C = 10,24 %, berechnet 10,1 %

« H = 1,10 « « 0,8 «

« durch Verlust Cl = 88,66 « « 89,1 «

gefunden 100,00 %.

Jodaethyl† 1,5664 Grm.,

gefunden C = 15,32 %, berechnet 15,4 %

« H = 3,25 « « 3,2 «

« durch Verlust J = 81,43 « « 81,4 «

gefunden 100,00 %.

Nach E, Gasarten.

Wasserstoff, aus gekochtem destillirten Wasser durch Natriumamalgam dargestellt, 83,3 Cubikcm. bei 749^{mm} Druck und 20,6° = 0,00681 Grm.
 gefunden H = 0,00683 «

gefunden O im entstandenen Wasser	= 0,0547	Grm.
« Hg aus HgO entstanden = 0,6876	Grm.	
daraus O zur Verbrennung gebraucht	= 0,0550	«
Kohlenoxyd † 138,3 Kubikem. bei 750,8 ^{mm} Druck		
und	19,10	= 0,1590 «
gefunden C = 42,81 %	berechnet	42,86 %
« O = 55,84 «	«	57,14 «
« H = 1,44 «		
gefunden	100,09 %	

Verbrennung von Stickstoff haltenden, organischen Körpern und Vorbereitung dazu.

Die Verbrennung von Stickstoff haltenden, organischen Körpern ist im Wesentlichen dieselbe wie von Stickstoff freien; es wird nur bei ersteren statt durch Stickstoff durch Kohlensäure die atmosphärische Luft im Verbrennungsrohre verdrängt, der frei gewordene Stickstoff in einem Maassgefässe durch sein Volumen bestimmt und Stickoxyd in einem Absorptionsapparate aufgefangen und gewogen.

Statt Kohlensäure andere Gasarten anzuwenden, habe ich nicht zweckmässig befunden. Viele Versuche wurden mit Stickoxyd und Wasserstoff gemacht. Erstere Gasart bewirkt bei einigen organischen Körpern Zersetzungen, und letztere macht durch die verschiedenen Quantitäten, die im Rohre mit Quecksilberoxyd verbrennen, genaue Wasserstoffbestimmungen unmöglich.

Die Apparate zu diesen Verbrennungen sind folgende.

Ein Kohlensäureapparat Fig. 30, um eine gewogene Quantität Kohlensäure in das Verbrennungsrohr hinein zu bringen, wird benutzt statt des Stickstoffgasometers mit seinen Reinigungsapparaten. Der

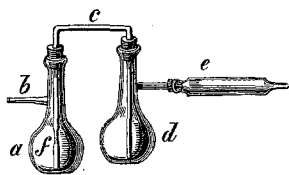


Fig. 30. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse. Kohlendensäureapparat besteht in einem 12 CC. fassenden Kölbchen a mit einem 10^{mm} grossen Ansatzrohre b, das mit einem Apparate der von Kohlensäure freie, trockene Luft zuführt, in Verbindung steht. In das Kölbchen geht ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr c, mit der inneren Oeffnung von 2^{mm} durch ein Stück Kautschukschlauch luftdicht aber auf- und abschiebbar eingepasst, bis auf den Boden hinein. Dasselbe hat an

dem Ende dieses Schenkels bei *f* eine Verengung bis zu ungefähr 0,3^{mm} im Innern, was sich mittelst der Lupe deutlich messen lässt, während der andere Schenkel in ein Kölbchen *d* von gleicher Form, aber dem doppelten Inhalte bis auf den Boden hineingeht.

Im ersteren Kölbchen befinden sich ungefähr 9 CC. Salpetersäure mit 3 CC. Wasser verdünnt, so dass ungefähr dasselbe nahe bis zum Hals mit drei Viertel Raumtheilen Salpetersäure und mit einem Viertel Raumtheil Wasser gefüllt ist. Staubtheile dürfen in der Flüssigkeit nicht suspendirt sein, weil dieselben leicht die Verengung *f* verstopfen können. In das andere Kölbchen *d* sind ungefähr 10 Grm. saures kohlen-saures Natron in möglichst grossen Stücken eingeschüttet, welches mit 3 CC. Wasser versetzt wird, so dass ersteres ungefähr bis zur Hälfte angefeuchtetes Salz enthält. An dem angeschmolzenen Rohre des letzten Kölbchens *d* ist ein kleines Rohr *e* mit wasserfreier Phosphorsäure luftdicht eingepasst.

Wird Kölbchen *a* heruntergezogen, so kann Luft ungehindert von *b* aus durch den Apparat hindurch treten, wird aber Kölbchen *a* in die Höhe gebracht, so wird nicht mehr Luft hindurch treten können, sondern die Luft wird die Salpetersäure aus Kölbchen *a* in das Rohr *c* hineinpresseu, die durch das Capillarrohr *f* nur langsam hindurch gehen kann und so eine Kohlensäureentwicklung bewirkt, die durch einen mit Rohr *e* in Verbindung stehenden Hahn *c* Fig. 29 S. 391 regulirt wird. Letzteren schnell zu öffnen oder zu schliessen muss vermieden werden, weil hierdurch leicht eine zu starke Kohlensäureentwicklung im Kölbchen *d* entsteht, die dann Kohlensäure in Kölbchen *a* hineintreibt. Findet die Kohlensäureentwicklung statt, so geht etwas Kohlensäure in das Rohr *c*, welche gleich darauf durch Salpetersäure wieder verdrängt wird. Ist das Capillarrohr des Rohres *c* bei *f* nicht eng genug, so tritt hierbei Kohlensäure bis in den Kolben *a*, was leicht Fehler hervorbringen kann; ist dasselbe zu eng, so geht die Kohlensäureentwicklung zu langsam vor sich.

Um nach dem Gebrauche die Säure aus dem Rohr *c* des Kohlensäureapparates zu entfernen, lässt man durch augenblickliches Oeffnen des Hahnes *c* Fig. 29 S. 391 etwas mehr Säure in Kölbchen *d* treten, es findet dann nach Verschluss des Hahnes eine nachträgliche Kohlensäureentwicklung im Kölbchen *d* des Kohlensäureapparates statt, die alle Säure aus Rohr *c* durch Zurücktreten von etwas Flüssigkeit aus *d* verdrängt.

Während dieses Zurücksteigens wird Rohr c aus der Salpetersäure gehoben und der genannte Hahn wieder geöffnet, so dass ein langsamer Luftstrom die Kohlensäure aus dem Apparate verdrängen kann.

Es empfiehlt sich mit dem beschriebenen kleinen Apparat einige Versuche zu machen, bevor derselbe für die Analyse gebraucht wird.

Es ist leicht ersichtlich, dass dieser kleine Apparat in verschiedener Weise abgeändert werden kann; so können statt der Kölbchen Reagensgläschen, statt der angeschmolzenen Röhren doppelt durchbohrte Kautschukstopfen mit einem kleinen Phosphorsäurerohr u. s. w. benutzt werden. —

Statt des beschriebenen Apparates habe ich die verschiedensten anderen Constructionen von Kohlensäureapparaten versucht, sie aber alle als nicht brauchbar verwerfen müssen. So sind unter andern die sogenannten Kipp'schen mit Glashähnen versehenen Apparate vielfach modificirt für diesen Zweck unbrauchbar, weil der Hahn mit der Zeit die zum Trocknen des Gases angewendete Schwefelsäure hindurchlässt. Ein solcher mit einem Quetschhahn vermeidet diesen Fehler; es findet aber in dem Röhrchen desselben, das in die Kohlensäure gebende Substanz hineingeht, durch Diffusion der Flüssigkeiten nach dem Gebrauche eine geringe Kohlensäureentwicklung statt. Die kleinen Kohlensäurebläschen steigen in dem Röhrchen, wenn es nicht ganz fein ist, empor, verdrängen allmählich die Schwefelsäure aus demselben und bewirken hierdurch eine erhebliche nachträgliche Kohlensäureentwicklung. Ganz feine Röhrchen würden diesen Fehler vermeiden, bringen aber andere Nachtheile mit sich.

Kohlensäureapparate, welche durch Erwärmen von saurem kohlensauren Natron für sich oder nach Zusatz von Wasser Kohlensäure geben, können für diese Analysen nicht angewendet werden, weil sie während der Verbrennung ausser Thätigkeit gesetzt werden müssen und dann bei der Abkühlung wieder stark Kohlensäure aufnehmen, was bei der Wasserbestimmung Fehler veranlassen kann.

Da solche Apparate aber wegen ihres sehr geringen Gewichtes für viele Zwecke sich eignen werden, so beschreibe ich nachfolgend einen solchen, den ich lange Zeit benutzt habe. Derselbe besteht in einem, mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenen, Reagensgläschen oder Kölbchen, welches mit der angegebenen Substanz gefüllt ist. Ein Zuleitungsrohr geht bis auf den Boden desselben durch die eine Oeffnung des Kautschukstopfens; in der andern Oeffnung desselben befindet sich

ein ganz kleines Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure, welches oben wieder mit einem Ableitungsrohre versehen ist.

Die Fällung des Verbrennungsrohres mit Quecksilberoxyd, die Erwärmung desselben, die Einführung der Substanzen und die übrigen Operationen werden in gleicher Weise vorbereitet wie oben angegeben ist. Als Apparate zur Aufnahme der Verbrennungsproducte werden ausser dem Phosphorsäurerohre noch folgende angewendet.

Zur Aufnahme des Stickoxydes bringt man hinter dem Phosphorsäurerohre einen Mitscherlich'schen Kaliapparat wie Fig. 27 S. 390 an, welcher mit einer durch Erhitzen hergestellten Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure gefüllt ist. Es befinden sich von beiden Seiten durch Asbest abgeschlossen zwischen a und b feine Krystalle von Zinnchlorür und von b bis c wasserfreie Phosphorsäure. — Durch diesen Apparat findet eine schnelle und vollständige Aufnahme des Stickoxydes statt.

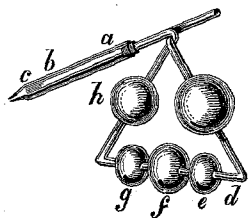


Fig. 31. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse. zusammen gewogen werden.

Nach diesem Chromsäureapparate kommt ein Liebig'scher Kaliapparat, wie Zeichnung Fig. 31 angibt, mit Kalilösung, an dem durch ein Stückchen Kautschukschlauch eingepasst ist ein 90^{mm} langes und 10^{mm} weites, mit Kalistückchen und wasserfreier Phosphorsäure gefülltes Rohr. Der Kaliapparat kann mit dem Kohlensäureapparate

Ausserdem ist vermittelt eines engen Kautschukschlauches an dem Kaliapparate angebracht eine Bürette mit Zubehör, wie oben beschrieben und Fig. 25 S. 387 angibt, welche ungefähr 200 CC. fasst.

Die Gasarten gehen durch die Oeffnung a der Bürette, durch den Lahn derselben bei seiner Stellung h g und durch einen Kautschukschlauch in einen mit Kalilösung u. s. w. gefüllten und gewogenen Mitscherlich'schen Kaliapparat wie Fig. 27 S. 390, welcher die etwa nicht vom ersten Kaliapparate absorbierte Kohlensäure aufnimmt.

Die Bürette ist bis zu ungefähr 30 CC. mit Luft gefüllt, damit leicht beim etwaigen Zurücksteigen des Kalis im ersten Kaliapparate Glycerin in denselben gelangen kann. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des Atmosphären-Druckes wird der Stand der Flüssigkeit in der Bürette genau abgelesen.

Wenn die Apparate gewogen und richtig zusammengestellt sind, verschliesst man den letzten Kaliapparat durch ein Hütchen und lässt Luft in die Apparate treten. Hat man sich hierdurch vom Schliessen derselben überzeugt, so wird das Hütchen entfernt und das Rohr c Fig. 30 S. 402 des Kohlensäureapparates, das anfangs ausserhalb der Salpetersäure war, tief in dieselbe gebracht. Durch Regulirung des Hahnes c Fig. 29 S. 391 lässt man anfangs einen stärkeren dann einen schwächeren Strom von Kohlensäure in das Verbrennungsrohr hinein gehen. Während dessen erhitzt man die Theile des Quecksilberoxydes, welche ohne Gefahr, dass Substanz sich verflüchtigt oder zersetzt, erwärmt werden können.

Beobachtet man beim Liebig'schen Kaliapparate, dass die Gasarten, die hineintreten, vollständig absorbirt werden, so dass auch in längerer Zeit keine Blase aus dem Apparate heraustritt, so wird, nachdem man sich den Stand des Kalis im dünnen Rohre des Liebig'schen Kaliapparates ungefähr bei d Fig. 31 genau gemerkt hat, dem Hahne der Bürette die Stellung c d gegeben, so dass der Inhalt der Bürette mit dem Kaliapparate communicirt. Ehe man dem Hahne die bezeichnete Stellung gibt, hat man durch Bewegen des Kalis alles Kohlensäuregas aus den letzten vier Kugeln des Kaliapparates zu entfernen.

Nachdem durch langsamen Verschluss des Hahnes c beim Verbrennungsrohr der Kohlensäurestrom unterbrochen ist, wird die Verbrennung vollständig wie früher vorgenommen.

Nach der Verbrennung öffnet man wieder langsam den Hahn c Fig. 29 S. 391, lässt von Neuem Kohlensäure solange hindurch treten, bis auch nicht die kleinste Blase aus dem Kaliapparate entweicht, und verschliesst bei gleicher Stellung der Flüssigkeit im Kaliapparate bei d unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie vorher den Inhalt der Bürette.

Die Kohlensäure wird jetzt durch einen Strom von trockener, kohlenstofffreier atmosphärischer Luft aus dem Kohlensäureapparate, aus dem Verbrennungsrohre u. s. w. vertrieben, nachdem der Kohlensäureapparat, wie früher beschrieben, ausser Thätigkeit gesetzt ist. Während der Kohlensäure- und Luftstrom hindurch geht, wird, wie früher beschrieben, das Wasser aus dem Verbrennungsrohr in das Phosphorsäurerohr getrieben.

Hat sich die Temperatur und der Druck der Atmosphäre während der Verbrennung nicht sehr wesentlich verändert, so werden die Gasarten in den Kugeln e f g und h des Liebig'schen Kaliapparates Fig. 31 S. 405, die nicht 14 CC. ausmachen, sowie die 30 CC. Luft in der Bürette ganz

ohne Einfluss auf die Bestimmung des Stickstoffs bleiben. Ist das Erstere der Fall gewesen, so muss die Differenz in Rechnung gebracht werden. Durch genaue Messung der Gasart in der Bürette wird nach Abzug der 30 CC. unter Berücksichtigung des Luftdruckes und der Temperatur der Stickstoff bestimmt, zu welchem noch sieben Fünfzehntel vom Gewicht des gewonnenen Stickoxydes hinzukommen.

Die übrigen Bestandtheile des verbrannten Körpers werden berechnet wie früher angegeben. Zum Sauerstoff müssen noch acht Fünfzehntel vom Gewicht des Stickoxydes hinzugerechnet werden.

Analysen Stickstoff haltender, organischer Körper.

Nach A, feste, nicht flüchtige Körper.

Cinchonin † 0,3710 Grm.,

gefunden C	=	77,87 %	, berechnet	77,9 %
« H	=	7,79 «	«	7,8 «
« N	=	8,85 «	«	9,1 «
« O	=	4,99 «	«	5,2 «
gefunden		99,50 %.		

Schiessbaumwolle † 0,3354 Grm.,

gefunden C	=	25,27 %	, berechnet	24,2 %
« H	=	2,29 «	«	2,4 «
« O	=	59,49 «	«	59,3 «
« N	=	13,20 «	«	14,1 «
gefunden		100,25 %.		

Nach B, nicht flüchtige Flüssigkeiten.

Anilin † 0,3535 Grm.,

gefunden C	=	76,73 %	, berechnet	77,4 %
« H	=	7,01 «	«	7,5 «
« N	=	15,97 «	«	15,1 «
« O	=	0,81 «	«	0,0 «
gefunden		100,52 %.		

Nach E, Gasarten.

Aethylen † 141,0 CC. bei 748,0^{mm} Druck und 19,1° = 0,16155 Grm.,

gefunden C	=	85,1 %	, berechnet	85,7 %
« H	=	14,6 «	«	14,3 «
« O	=	0,1 «	«	0,00 «
« N	=	0,1 «	«	0,00 «
gefunden		99,9 %.		

Die letzte Analyse wurde zur Prüfung der Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung gemacht. Der Fehler beim Stickstoff, sowie der beim Sauerstoff würde nicht 0,0003 Grm. betragen.

Verbrennung Chlor, Brom oder Jod haltender, organischer Körper und Vorbereitung dazu.

Bei der Verbrennung Chlor, Brom oder Jod haltender Körper mit oder ohne Stickstoff wird die Analyse in fast völlig gleicher Weise, wie angegeben, vorbereitet und ausgeführt. Nur mit dem Unterschiede, dass statt des beschriebenen Sublimationsrohres ein solches mit der Abänderung Fig. 32 benutzt wird. Der weitere Theil desselben hat die Länge von

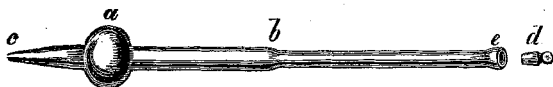


Fig. 32. $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

170^{mm}; der engere Theil von b bis zum Schlitze e ist bei einer Länge von 150^{mm} 7^{mm} weit und enthält durch Asbest von beiden Seiten verschlossen ungefähr 20 Grm. grobgepulvertes, sogenanntes reines Zink des Handels, dessen Verunreinigungen bei der Verwendung zu diesem Verfahren ohne Nachtheile sind.

Vor der ersten Wägung wird das Rohr schwach erwärmt, und das Zink durch Hindurchziehen von Luft getrocknet.

Sobald die Sublimation in das Rohr vorgenommen werden soll, wird dasselbe soweit mit dem Verbrennungsrohre in die Heizvorrichtungen gebracht, dass die Stelle b noch stark erwärmt wird.

Man erhält bei der Verbrennung genannter Körper meist ein Gemenge von Quecksilber mit Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen desselben, oder seltener die beiden Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen ohne metallisches Quecksilber. Bei der Sublimation, welche bei der Temperatur der Verbrennung vorgenommen wird, bilden sich aus den genannten Verbindungen des Quecksilbers, die des Zinks sowie zum Theil Zinkamalgam in Tröpfchen, ohne dass hierbei merkliche Quantitäten des Zinks oxydirt werden.

Das Zink für sich ändert bei dieser Operation sein Gewicht nur ganz unbedeutend. Bei einem hierzu wie bei der Analyse angestellten Versuche war beim Zink eine Zunahme von 0,0018 Grm. zu bemerken,

was für den zu berechnenden Sauerstoff 0,00015 Grm. ausmachen würde, ein Fehler, der vollständig zu vernachlässigen ist.

Bei der Sublimation muss berücksichtigt werden, dass die Verbindungen des Quecksilbers beim Quecksilberoxyde nicht so leicht wie das metallische Quecksilber erkannt werden können; es muss deshalb um Fehler zu vermeiden die Erwärmung unter Fortgehen des Luftstromes noch längere Zeit nach scheinbarer Beendigung der Sublimation fortgesetzt werden. Durch die abermalige Wägung des Sublimationsrohres erhält man jetzt das Gewicht des Chlors, Broms, Jods mit dem des Quecksilbers.

Durch Zusetzen einer verdünnten, wässrigen Lösung von saurem kohlen-sauren Natron zum Inhalt des Sublimationsrohres, durch Abfiltriren des unlöslichen Theiles, und durch Titiren der Lösung nach Mohr's Angabe vermittelt eines mit Chromsäure versetzten Silbersalzes oder durch Fällung vermittelt eines Silbersalzes und Wägung des Niederschlages wird Chlor, Brom oder Jod genau bestimmt. Durch Abziehen des Gewichtes dieser Körper von der Zunahme des Sublimationsrohres wird das Quecksilber und hierdurch, wie oben angegeben, die Sauerstoffmenge festgestellt. Die übrigen Körper werden genau wie früher aus den gefundenen Verbrennungsproducten berechnet.

Verbrennt man auf diese Weise einen von den wenigen Körpern, die soviel Chlor enthalten, dass ausser Chlorür, das sich sonst nur bildet, auch Chlorid entsteht, so zerlegt dies letztere zum Theil nachträglich das Quecksilberoxyd unter Bildung von Sauerstoff und Quecksilberchlorür. Es lässt sich bei solchen Körpern der Sauerstoff nicht aus den gefundenen Gewichten bestimmen. Man muss diese verbrennen, entweder wie Stickstoff haltende Körper und den abgeschiedenen Sauerstoff aus dem Volumen berechnen, oder, wenn dies thunlich, zur Substanz eine gewogene Menge einer reinen organischen Verbindung innig gemengt hinzusetzen, die dann nachher in Rechnung gezogen werden muss. — Quecksilberjodid zersetzt das Quecksilberoxyd nicht unter diesen Verhältnissen.

Analysen Chlor, Brom oder Jod haltender organischer Körper.

Nach A, nicht flüchtige, Stickstoff haltende Körper.

Salmiak + 0,2415 Grm.,

gefunden H = 8,43 %, berechnet 7,47 %

« Cl = 68,35 « « 66,35 «

gefunden N = 23,85 %, berechnet 26,18 %

« C = 0,06 «

« O = 0,09 «

« 100,78 %.

Jodanilin† 0,5734 Grm.,

gefunden C = 32,93 %, berechnet 33,0 %

« H = 2,79 « « 2,8 «

« N = 6,35 « « 6,4 «

« J = 57,58 « « 57,8 «

« O = 0,03 « « 0,00 «

« 99,68 %.

Nach C, flüchtige, feste Körper.

Jodoform† 0,1222 Grm.,

gefunden C = 3,68 %, berechnet 3,0 %

« H = 0,89 « « 0,3 «

« J = 95,59 « « 96,7 «

« 100,16 %.

Nach D, flüchtige Flüssigkeiten.

Jodamyl† 0,3967 Grm.,

gefunden C = 29,31 %, berechnet 30,3 %

« H = 5,31 « « 5,6 «

« J = 65,62 « « 64,1 «

« O = 0,18 « « 0,0 «

« 100,42 %

Bromaethylenbromür† 0,8020 Grm.,

gefunden C = 8,04 %, berechnet 8,9 %

« H = 1,18 « « 1,1 «

« Br = 89,18 « « 90,0 «

« O = 2,19 « « 0,00 «

« 100,59 %.

Nach D, flüchtige, Stickstoff haltende Flüssigkeiten.

Bromaethylenbromür† 1,211 Grm.,

gefunden C = 7,90 %, berechnet 8,9 %

« H = 1,19 « « 1,1 «

gefunden Br =	89,04 %	berechnet	90,0 %
« O =	2,31 «	«	0,00 «
« N =	0,02 «	«	0,00 «
«	<hr/> 100,46 %.		

Die letzte Analyse wurde zur Controle der Stickstoffbestimmungen gemacht.

Verbrennung der übrigen organischen Körper und Vorbereitung dazu.

Es bleiben jetzt zu besprechen nur übrig die Verbrennungen der organischen Verbindungen und Gemenge, welche Schwefel, Phosphor und andere Metalloide oder Metalle enthalten.

Aus der Voruntersuchung hat man erkannt, die Bestimmung, welcher Körper ausser den besprochenen noch in der zu untersuchenden organischen Substanz vorzunehmen ist, und auf welche Weise man dieselbe zu machen hat.

Die Vorbereitung und die Verbrennung wird bei diesen Substanzen je nach dem Vorhandensein von Stickstoff, Chlor, Brom oder Jod ganz wie beschrieben vorgenommen. Es bleiben die übrigen Metalloide oder die Metalle mit wenigen Ausnahmen, z. B. Arsen, bei der Verbrennung im Quecksilberoxyde zurück und werden aus diesem dann gewonnen. Bei nicht flüchtigen, organischen Körpern bleiben sie nur, wo die Substanz lag, bei flüchtigen aber befinden sie sich überall im Quecksilberoxyde, wo die Verbrennung vor sich gegangen ist. Nur das Quecksilberoxyd, welches von demselben etwas enthalten kann, wird der weiteren Behandlung unterworfen.

Bei den Körpern, bei welchen eine Trennung des Rückstandes vom Quecksilberoxyde durch Wasser möglich ist, z. B. bei Natrium-, Kalium- und ähnlichen Verbindungen wird das den Rückstand enthaltende Oxyd mit Wasser ausgelaugt, bis alle löslichen Substanzen entfernt sind. In der Flüssigkeit werden die Körper weiter nach bekannten Methoden bestimmt. Dieselben sind, wie man aus der Voruntersuchung ersieht, als kohlensaure Verbindungen beim Quecksilberoxyde vorhanden und müssen als solche dann in Rechnung gezogen werden.

Um zu untersuchen, ob nicht bei diesen Verbrennungen unbestimmte Mengen Kohlensäure an Natron gebunden beim Quecksilberoxyde zurückbleiben, wurde folgender Versuch angestellt.

1,2775 Grm. saures kohlen-saures Natron wurde mit Quecksilberoxyd im Mischgefässe gemengt und eine Stunde lang im Verbrennungsrohre bei der Temperatur der Verbrennungen erhalten. Eine starke Kohlensäureabgabe war hierbei zu erkennen. Nach dem Erkalten wurde dann dieselbe Operation mit einem gewogenen Kaliapparate wiederholt, um etwa sich abscheidende Kohlensäure aufzunehmen: Kohlensäure konnte aber nicht nachgewiesen werden. Abermals wurde dann das Gemenge eine Stunde lang bei einer Temperatur erhalten, bei der sich das Quecksilber zerlegt, aber auch hierbei konnte eine Kohlensäureabgabe nicht beobachtet werden. Da durch den angegebenen Versuch bewiesen ist, dass eine Zerlegung des kohlen-sauren Natrons durch Quecksilberoxyd nicht stattfindet, so ist die Bestimmung der organischen Natriumverbindungen nach dem angegebenen Verfahren zulässig. Ein Versuch mit kohlen-saurem Kalk bewies für diese Verbindung das Gleiche.

Sind Körper in der Substanz gewesen, welche sich nach der Verbrennung, wie die Voruntersuchung gezeigt hat, durch kohlen-saures Natron in Lösung bringen lassen, wie Schwefel und ähnliche, so wird das Quecksilberoxyd, welches jetzt Schwefelsäure enthält, mit einer von Schwefelsäure freien Lösung von kohlen-saurem Natron versetzt, einige Zeit erhitzt, decantirt, ausgewaschen und die Schwefelsäure u. s. w. weiter bestimmt nach bekannten Methoden.

Bei diesen Schwefelbestimmungen hat man dafür zu sorgen, dass möglichst keine weissen Stellen im Rohre bei der Verbrennung zurückbleiben, die von schwefel-saurem Quecksilberoxyd herrühren und hierdurch eine falsche Sauerstoffbestimmung hervorbringen können. Sie entstehen durch unvollkommene Mengung der Substanz mit dem Quecksilberoxyde oder bei flüchtigen Körpern durch Verbrennen der Substanz nur an einer Stelle mit verhältnissmässig wenig Quecksilberoxyd. Durch längeres Erhitzen dieses Salzes findet Umwandlung desselben in das Oxydsalz statt.

Bei der Berechnung des Sauerstoffs in den Schwefel haltenden und ähnlichen Verbindungen muss, wenn solche nicht als Säuren in der Substanz vorhanden waren, in Rechnung gezogen werden, dass Sauerstoff vom Quecksilberoxyde zur Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure verbraucht ist.

Ist Phosphor in der organischen Substanz enthalten gewesen, so wird fast ebenso verfahren, wie eben beschrieben; nur es muss nach der

Verbrennung des Phosphorsäure haltende Quecksilberoxyd mit einer concentrirten Lösung von kohlen saurem Natron versetzt, das Wasser dann verdampft, und das Quecksilberoxyd bei der Temperatur der schwarzen Färbung des Oxydes während 10 Minuten erhalten werden; erst hierdurch ist es möglich, die Phosphorsäure vollständig aus dem Quecksilberoxyde auszulaugen und der weiteren Bestimmung zu unterwerfen.

Hat die Voruntersuchung ergeben, dass nach der Verbrennung Körper beim Quecksilberoxyde zurückbleiben, die sich durch Salpetersäure ausziehen lassen, wie kohlen saurer Kalk u. a. m., so wird wenig Salpetersäure und viel Wasser zum Oxyde hinzugebracht, dasselbe einige Zeit erhitzt, die Flüssigkeit decantirt und das Quecksilberoxyd vollständig ausgewaschen. In der Flüssigkeit werden nach den bekannten Verfahren die unorganischen Körper bestimmt.

Wenn die Körper als kohlen saure Verbindungen nach der Verbrennung beim Quecksilberoxyde gewesen waren, was bei der Voruntersuchung erkannt wird, so muss diese Säure nachher in Rechnung gebracht werden.

War nach der Voruntersuchung auch die Salpetersäure nicht im Stande, die Stoffe aus dem Quecksilberoxyde herauszuziehen, so werden die festen sowie die nicht flüchtigen, flüssigen Verbindungen in ähnlicher Weise, wie unter C beschrieben, verbrannt. Es wird hierbei in dem um die Hälfte längeren Mischrohr, wie Fig. 23 S. 385 angibt, die Substanz gewogen und dann vollständig reines Oxyd meist bis zu einem Drittel oder zur Hälfte des Mischrohrs hinzugesetzt. Das Quecksilberoxyd kann, wenn unverbrennliche Körper in der Substanz vorhanden sind, in weit geringerer Menge, wie früher angegeben, hierbei angewendet werden. Durch Schütteln des Mischrohres wird eine innige Mengung erzielt, das Gemenge dann nach einer Seite gebracht, mehr Oxyd nachgegeben und nach Ersetzung der Kautschukstopfen durch Quecksilberoxydstücke das Rohr mit der Seite, wo das Gemenge liegt, in das Verbrennungsrohr, wie früher angegeben, gebracht. Eine grössere Anzahl Stücke wird im Verbrennungsrohr nachgeschoben, und dann verbrannt und sublimirt, wie früher beschrieben.

Nach diesen Operationen und nach Entfernung der grössten Menge der im Verbrennungsrohre nachgeschobenen Stücke wird das Mischrohr vorsichtig herausgenommen, in ein anderes langes offenes Rohr gebracht und mittelst eines Stopfens mit einem Wasserstoffapparate für einen

continuirlichen Strom, der reines Gas gibt, in Verbindung gesetzt; das Quecksilberoxyd wird dann in den Heizvorrichtungen bei der Temperatur der Verbrennung durch einen starken Wasserstoffstrom reducirt und dadurch vollständig entfernt. Bewirkt Wasserstoff keine erkennbare Einwirkung mehr, so wird das Rohr nach dem Abkühlen von Wasserstoff befreit, nach dem Verschluss mit den gereinigten Stopfen gewogen und zur Controle nochmals erhitzt und wieder gewogen. Die Reduction des Quecksilberoxydes geht häufig unter Glüherscheinung und Flamme vor sich.

Es muss bei der nachherigen Berechnung der im Mischrohr zurückgebliebenen Substanzen immer berücksichtigt werden, als was die Körper im Mischrohre vorhanden sind, ob sie reducirt sind, ob sie Sauerstoff, ob sie Wasser aufgenommen haben u. s. w.

Bei flüchtigen Flüssigkeiten sowie bei Gasarten, welche nach den unter D und E beschriebenen Verfahren verbrannt werden, ist, soweit Quecksilberoxyd zur Verbrennung gedient hat, dies in einem besonders gewogenen Rohre derselben Behandlung zu unterwerfen.

Sind bei der Voruntersuchung mehrere Körper gefunden, die nach der Verbrennung von dem Quecksilberoxyde getrennt werden müssen, so wird nach dem oben beschriebenen Verfahren eine vollständige Analyse stets dann möglich sein, wenn eine genügende Quantität unorganischer Körper zur quantitativen Bestimmung derselben übrig bleibt.

Es ist dies Verfahren der Elementaranalyse nur bei solchen organischen Körpern geprüft worden, welche die häufiger in denselben vorkommenden Metalle oder Metalloide enthalten. — Es erscheint wohl nicht zweifelhaft, dass diese Methode auch bei organischen Körpern Anwendung findet, in denen die andern einfachen Körper vorhanden sind.

Analysen nach letzterem Verfahren.

Als essigsäures Natron gekauftes Präparat 0,5290 Grm.,

gefunden	C = 12,61 %
«	H = 6,79 «
«	O = 42,17 «
« Kohlensäures Natron	= 39,11 «
gefunden	100,68 %.

Benzoesaurer Kalk 0,4388 Grm.,

gefunden	C = 42,44 %
«	H = 4,45 «

gefunden	O = 23,62 %
«	Kohlensaurer Kalk = 27,74 «
«	Andere Asche = 1,60 «
gefunden	<u>99,85 %.</u>

Stangenschwefel † 0,2481 Grm.,

gefunden	S = 99,69 %	berechnet	100,00 %
«	C = 0,08 «		
«	H = 0,05 «		
«	O = 0,48 «		
gefunden	<u>100,30 %.</u>		

Als schwefelsaures Cinchonin gekauftes Präparat 0,3361 Grm.,

gefunden	C = 63,59 %
«	H = 6,89 «
«	O = 12,29 «
«	N = 6,61 «
«	SO ³ = 10,80 «
gefunden	<u>100,18 %.</u>

Als schwefelsaures Strychnin gekauftes Präparat 0,262 Grm., 0,4901 Grm. und 0,4863 Grm.

gefunden S = 8,65 %, 8,66 % und 8,59 %.

Schwefelkohlenstoff 0,3677 Grm.

gefunden	C = 15,61 %	berechnet	15,8 %
«	S = 84,36 «	«	84,2 «
gefunden	<u>99,97 %.</u>		

Fehlt in den zu untersuchenden Körpern Kohlenstoff oder Wasserstoff, wie z. B. in den Ammoniak-Verbindungen, im Schwefelkohlenstoff u. s. w., so geht die Analyse in gleicher Weise, wie beschrieben, vor sich. Die hierdurch entstehenden Vereinfachungen der Methode gehen aus dem angegebenen Verfahren hervor.

Ausser durch die mitgetheilten Analysen wurde bei einer ganzen Reihe von Körpern die Methode als brauchbar erkannt, von welchen ich hier nur einige aufführen will: Aether, Aethyldisulfid, Essigsäure, essigsaures Bleioxyd, Monochloressigsäure, Palmitinsäure, Tristearin, Acetamid,

Triäthylamin, Weinstein, apfelsaurer Kalk, Citronensäure, Cyanquecksilber, Cyanursäure, Senföl, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Theobromin, Benzol, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Benzamid, Pikrinsäure, Amygdalin, Terpentinöl, Citronenöl, Eiweiss, Petroleum, Ammoniakflüssigkeit und weinsaures Ammoniak.

Um entnehmen zu können, ob das beschriebene Verfahren von einem mit demselben nicht vertrauten Chemiker nach beifolgender Beschreibung ohne weitere Anleitung mit gutem Erfolge angewendet werden kann, machte auf meine Veranlassung Herr O. Vogel aus Obernkirchen, welcher in das hiesige Laboratorium aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium eingetreten war und im Ganzen ungefähr sieben Elementaranalysen mit Kupferoxyd bis dahin ausgeführt hatte, nachfolgende Analysen nur allein nach dieser Beschreibung.

Nach einigen Verbrennungen ohne Wägungen und nach zwei qualitativen Verbrennungen vor den Analysen mit Chlor haltenden Körpern machte derselbe zur Ermittlung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor im Ganzen neun Analysen, von denen ich die Resultate von sechs Verbrennungen nachfolgend mittheile.

Alkohol 0,38679 Grm., 0,3683 Grm. und 0,3389 Grm.

gefunden C = 50,70 %, 50,73 % und 50,72 %

« H = 13,09 « 13,18 « « 13,14 «

« O = 35,14 «

99,00 %.

Anilin 0,2615 Grm. und 0,2484 Grm. Bei der ersten Analyse wurden für Stickstoff aus dem Verlust gefunden 14,49 % statt nach der theoretischen Zusammensetzung 15,05; bei der zweiten Analyse wurden im Ganzen gefunden 100,28 %.

Käufliches Chloralhydrat 0,3980 Grm.

gefunden Wasser = 0,0758 Grm. daraus H = 2,12 %

« Kohlensäure = 0,2175 Grm. daraus C = 14,91 «

« Quecksilber mit Chlor = 2,1755 Grm.
darin durch Titriren gefunden Cl = 64,95 «

daraus Quecksilber = 1,917 Grm.

demnach nach der beschriebenen Berechnung

O = 18,14 «

100,12 %.

Ich spreche dem genannten Herrn hiermit meinen Dank für seine mir bereitwilligst gewährte Unterstützung aus.

Aus den angeführten Beweisstücken geht hervor, dass die Verbrennung aller organischen Substanzen mittelst Quecksilberoxyds durch eine einzige Operation unter Bestimmung aller Bestandtheile mit einer Genauigkeit möglich ist, die wohl von keiner der jetzt bekannten Methoden der Elementaranalysen übertroffen wird und im Allgemeinen auch nicht schwieriger ausführbar ist wie die jetzt gebräuchlichen.

Münden, im Mai 1875.

Eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate.

Nach zum Theil gemeinsam mit Franz Hinteregger angestellten Versuchen.

Von

Professor **Richard Maly** in Graz.

Die Titrirung von Phosphorsäure oder löslichen Phosphaten mit Alkalien resp. Säuren ist direct nicht ausführbar, auch nicht unter Anwendung der empfindlicheren Farbstoffindicators (gereinigtes Lackmus oder Corallin). Dies ist eine sehr merkwürdige, der Phosphorsäure eigenthümliche Eigenschaft und zurückzuführen auf die verschiedene Reaction, welche ganz-, zweidrittel- oder eindrittelgesättigte Salze zeigen.

$\text{NaH}_2\text{P}\text{O}_4$ färbt Lackmus roth, Corallin gelb und verhält sich also acidimetrisch wie eine Säure; $\text{Na}_2\text{HP}\text{O}_4$ färbt Lackmus blau und Corallin roth, verhält sich also wie eine alkalische Substanz und in gleicher Weise reagirt das dreibasische Natriumphosphat.

Diese Salze unterscheiden sich von andern Säuren resp. alkalischen Substanzen dadurch, dass, wenn man sie mit Normalalkali resp. Normal-säure neutral titriren will, dies nicht gelingt, sofern sich kein Umschlag des Farbenindicators zeigt, sondern ganz langsam nur oft nach Cubiccentimeter betragendem Zusatz der Farbenindicator eine deutliche Veränderung zeigt.

Es ist aber sehr leicht verständlich, woher das kommt. Während wir sonst saure und alkalische Substanzen ihre entgegengesetzten Quali-