

Eine neue Methode zur gewichts- oder maassanalytischen Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen, und zwar in den Verbindungen sowohl, wie in den Vegetabilien, den Animalien und bezüglich des Schwefels auch im Leuchtgase. *)

Von

G. Brügelmann.

Durch zwei leicht vorzunehmende Modificationen an meiner in dieser Zeitschrift 15, 1—27, und — in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase — daselbst 15, 175—186 beschriebenen Methode zur Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Chlor in organischen Substanzen, ist es mir gelungen, einmal die Anwendbarkeit der Methode noch auf das Arsen, und nach Ersetzung der gekörnten Aetzkalkschicht durch eine Schicht gekörnten Natronkalkes, auch auf das Brom und auf das Jod zu erstrecken, dann aber auch die Verbrennung der beim Erhitzen im Sauerstoffstrome leichtentzündlichen und daher auch leicht zu Explosionen Veranlassung gebenden Körper so sicher zu gestalten, dass man den ruhigen und regelmässigen Verlauf der Operation vollkommen in der Hand hat.

Ausserdem lassen sich, worauf ich nachher näher eingehen werde, bei Anwendung dieser Methode die betreffenden sechs Elemente mit nur wenigen Ausnahmen beim Phosphor und Arsen durchgängig genau und in kurzer Zeit maassanalytisch bestimmen, nämlich der Phosphor und das Arsen (als Phosphor- und Arsensäure) mit Uranlösung, der Schwefel (als Schwefelsäure in saurer Lösung) mit Chlorbaryumlösung und Chlor, Brom und Jod mit Silber- und Rhodanlösung. Namentlich für die so häufig in der organischen Chemie vorkommenden Bestimmungen der betreffenden

*) Dieser Abhandlung habe ich, da dieselbe meine beiden vorhergehenden, im 15. Bde. dieser Zeitschrift enthaltenen Aufsätze vervollständigt, eine auf den Inhalt sämtlicher drei Abhandlungen hindeutende Ueberschrift gegeben.

Elemente bietet dies ohne Zweifel eine bedeutende Erleichterung. Denn ein jedes derselben lässt sich auf diese Weise in 3—4 Stunden quantitativ ermitteln, und verlangen diese Bestimmungen daher annähernd nur dieselbe Zeit zur Ausführung, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Verbindungen.

Bei diesen maassanalytischen Bestimmungen machen sich die verhältnissmässig kleinen Mengen von Reagentien, welche meine Methode selbst für die Verarbeitung sehr grosser Substanzmengen beansprucht, besonders auch dadurch vortheilhaft geltend, dass die Auflösung des Rohrinhaltes mit nur wenig Flüssigkeit zu erreichen ist.

Vorzüge der Methode sind es noch, dass sich nacheinander, oder wenn man die Flüssigkeit theilt, auch nebeneinander in einer und derselben Lösung die genannten sechs Elemente bestimmen lassen und dass, wie man dies in einer Verbindung vermag, es auch in zweien ausführbar ist, wenn man dieselben gleichzeitig in demselben Rohr verbrennt; auch auf diese Punkte komme ich noch zurück.

Vorweg bemerke ich ausdrücklich, dass die Ausführung der Methode, wie ich sie in den oben angegebenen beiden Abhandlungen früher beschrieben habe, in allen Einzelheiten bis auf die sogleich mitzutheilenden Modificationen genau dieselbe bleibt.

I. Erste Modification.

Diese Modification besteht darin, dass man die Substanz, wenn sie beim Erhitzen im Sauerstoffstrom leichtentzündliche Dämpfe entwickelt, und hierher gehören namentlich fast sämmtliche «feste und flüssige nicht flüchtige Verbindungen», zuerst in einem Luftstrome in die für diese Fälle nicht unter 15 Cm. betragende Asbestschicht hinein treibt. Der Luftstrom wird alsdann, bevor man mit dem Erhitzen weiter fortschreitet, durch den Sauerstoffstrom verdrängt und hierauf in diesem erst die Verbrennung bewirkt. Die für den Luftstrom einzuhaltende Schnelligkeit ist dieselbe wie die für den Sauerstoffstrom früher angegebene, also einer Zuleitung von etwas über 100 CC. Gas in einer Minute entsprechend. Die beiden den Sauerstoff und die Luft enthaltenden Gasometer stehen in bekannter Weise derart mit einander in Verbindung, dass man ohne Unterbrechung des Gasstromes dem Luftstrome den Sauerstoffstrom folgen lassen kann.

Diese Abänderung des Verfahrens, welches mir bei alleiniger Anwendung einer Asbestschicht noch nicht genügend sicher erschien, er-

möglihte beispielsweise zuerst eine ruhige und gleichmässige Verbrennung der Kakodylsäure und des Carbothialdins, welche vorher trotz der grössten Vorsicht beim Erhitzen nicht zu erreichen war. Indessen nicht nur für die Analyse der arsen- und schwefelhaltigen, sondern auch für die Untersuchung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen (nur phosphorhaltige Verbindungen, welche mit überschüssigem Aetzkalke, etwa dem dreifachen Volum, gemischt werden, verbrennt man direct im Sauerstoffstrom und ohne Anwendung einer Asbestschicht; s. diese Zeitschrift 15, 15) bedient man sich zur sicheren Vermeidung von Explosionen, ausser der Asbestschicht, des Luftstromes in der eben angedeuteten Weise.

Von den «flüssigen, flüchtigen Verbindungen» verbrennt man, da man den oft unbedingt erforderlichen Sauerstoffüberschuss während der Operation sonst nicht erreichen könnte, und da sie zu Explosionen bei vorsichtigem Erhitzen keine Veranlassung geben, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtigen, wie Schwefelkohlenstoff, Aethylbromid und Aethyljodid, ohne Anwendung des Luftstromes direct im Sauerstoffstrom; aber auch bei den schwerer flüchtigen, wie Phenylsenfö, Benzoylchlorid und Hexyljodid, ist dies im Allgemeinen gut ausführbar; denn einestheils verdampfen auch sie schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, anderentheils reicht die Spitze des Halses der die Substanz enthaltenden kleinen Glaskugel, nach dem Abbrechen durch Einschieben des Sauerstoffzuleitungsrohres, fast immer bis an die Asbestschicht oder bis in dieselbe hinein, so dass die Flüssigkeit beim Austreten aus der Kugel direct in den Asbest gelangt.

Für die Verbrennungen der arsenhaltigen Verbindungen trennt man die Asbestschicht von der Kalkschicht (oder Natronkalkschicht) nicht durch Platin, sondern durch Glasstücke, da durch die Gegenwart des Arsens das Platin sehr bedeutend angegriffen wird. Bei den nachher zu erwähnenden Verbrennungen mit einer Natronkalkschicht, ebenfalls auf die Annehmlichkeit der Anwendung des Platins zu verzichten, ist nicht empfehlenswerth, da dasselbe durch einen Natronkalk von der dort angegebenen Zusammensetzung nur sehr wenig angegriffen wird, die Resultate hierdurch aber vollkommen unbeeinflusst bleiben; man kann sich indessen anstatt des Platins ausser den Glasstücken zur Trennung der Natronkalkschicht vom Asbest, auch eines lockeren Asbestpfropfens zum Verschlusse des Rohres bedienen.

Die arsenhaltigen Substanzen müssen, nachdem sie im Luftstrom in die Asbestschicht sublimirt worden sind, wie die Schwefelverbindungen

mit fortwährendem Sauerstoffüberschuss verbrannt werden, da bei einer Abscheidung von Kohle auf der Kalk- oder Natronkalkschicht sich Arsen im metallischen Zustande verflüchtigen würde. Das Arsen erhält man so in der Form von Arsensäure, in der es sich leicht und gut auf gewichtsanalytischem, wie besonders schnell und ebenfalls genau auf maassanalytischem als arsensaures Uranoxyd bestimmen lässt.

Von der von Bödeker angegebenen Methode der maassanalytischen Bestimmung der Arsensäure mit salpetersaurer (essigsaurer) Uralösung bin ich etwas abgewichen; die Methode wird hierdurch einfacher und auch wohl genauer. Das Nähere hierüber findet sich in meiner ebenfalls in diesem Hefte enthaltenen Mittheilung: «Zur maassanalytischen Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uralösung.» Für die speciell hierhergehörigen Fälle erwähne ich nur, dass der Rohrinhalt zweckmässig zuerst in einem 100 CC., oder, wenn dies die gleichzeitige Anwesenheit der anderen Elemente erfordern sollte, mehr (bis zu 250 CC.) fassenden Messkolben mit etwas Wasser übergossen und dann durch Zusatz von Salpeter- oder Salzsäure — ein Ueberschuss an Säure schadet der Arsensäurebestimmung nicht — gelöst wird.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen des Arsens als arsensaures Uranoxyd nach Werther*) wurden bewirkt wie dies in Fresenius' Anl. z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. S. 370—371 angegeben ist, also unter Berücksichtigung der von Puller**) in neuerer Zeit über die Methode mitgetheilten Erfahrungen. Nur wurde der Niederschlag statt in einem Porcellantiegel wie das phosphorsaure Uranoxyd in einer Platinschale behandelt; eine nachtheilige Einwirkung desselben auf das Platin habe ich bei sorgfältiger Vermeidung einer Abscheidung von Arsen nicht bemerken können.

Der für die Arsenbestimmungen zur Verwendung kommende Kalk (oder Natronkalk) muss wie für die entsprechenden Phosphorbestimmungen selbstverständlich frei von Eisen und Thonerde sein,***)) da diese sonst in den durch Uralösung erhaltenen Niederschlag mit übergehen.

II. Zweite Modification.

Die zweite Modification, welche es ermöglicht, die Methode mit Vortheil auch auf die Bestimmungen des Broms und Jods auszudehnen, be-

*) Journ. f. prakt. Chem. **43**, 346.

) Diese Zeitschrift **10, 72.

***)) S. die Darstellung von reinem Aetzkalk in dieser Zeitschrift **15**, 5—8.

steht, wie schon eingangs dieser Abhandlung erwähnt worden, darin, dass an Stelle des gekörnten Aetzkalkes gekörnter Natronkalk zur Anwendung kommt. *) Bei der Herstellung dieses Materiales kam es einmal darauf an, eine Mischung von Kalk und Natronhydrat zu erhalten, welche ohne die Vorzüge des reinen Kalkes **), insbesondere seine Unveränderlichkeit in hoher Temperatur und seine höchst geringe Einwirkung auf das Glas, in einer für die betreffenden Bestimmungen bemerkenswerthen Weise zu beeinträchtigen, doch auf der anderen Seite die bindende Kraft des Natrons, also eine ausreichende Menge desselben zur Aufnahme für Brom und Jod besitze. Eine diesen Anforderungen vollkommen entsprechende Zusammensetzung erhält man durch die Darstellung des Natronkalkes ***) in der Weise, dass auf 4 Thle. Kalk 1 Thl. Natronhydrat genommen wird. Die Darstellung richtet man zweckmässig in folgender Weise ein: In einem grossen Porcellantiegel (nicht in einer Silberschale) von etwa 8—9 Cm. Oeffnung und 7 Cm. Höhe †) löscht man 80 Grm. zerriebenen Marmorkalk mit einer heissen Lösung von 20 Grm. Natronhydrat in 60 Grm. Wasser. Nach dem Zusatze der Natronlauge rührt man sofort und schnell mit einem Glasstabe gut um, damit die Lauge den Kalk vollkommen gleichmässig durchdringt, ehe dieser gelöscht wird; denn tritt die Absorption des Wassers (in der angegebenen Menge) durch den Kalk früher ein, so ist die gleichmässige Aufsaugung der Natronlauge durch

*) Für das seither vielfach angewandte Verfahren, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen durch Glühen mit Kalk in einem an einer Seite zugeschmolzenen Rohre zu bestimmen, ist im Handbuch der analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl. vollend. von R. Finkener, Bd. 2. S. 735, ebenfalls die Anwendung von Natronkalk (3 Thle. Kalk auf 1 Thl. Natronhydrat) anstatt des Aetzkalkes empfohlen, einmal um eine vollständige Verbrennung der Kohle zu erzielen, dann auch, um die Bildung von Cyan bei stickstoffhaltigen Verbindungen zu vermeiden.

**) Diese Zeitschrift 15, 2—3.

***) Ein vollkommen reines, namentlich auch von Schwefel und Chlor gänzlich freies, aus Natrium dargestelltes und daher für den vorliegenden Zweck vorzüglich geeignetes Natronhydrat liefert die chemische Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt; ebenso habe ich von derselben für meine Untersuchungen den chlorfreien Marmorkalk bezogen. Auch dieser war stets von sehr guter Qualität; obgleich nur chlorfreier Kalk verlangt worden, war derselbe ab und zu auch vollkommen frei von Schwefel und enthielt nur sehr geringe Mengen von Eisen, Thonerde und Quarz.

†) Tiegel von der angegebenen Grösse liefert die Königl. Sächs. Porcellanmanufactur in Meissen.

denselben nicht gesichert — es kann vielmehr ein Theil Kalk ungelöscht bleiben — und eine nachherige gleichförmige Mischung ist bei der Zähigkeit der Masse nicht mehr zu erreichen. Andererseits ist aber ein grösserer Zusatz von Wasser, welches doch wieder verjagt werden müsste, wenn wie angegeben verfahren wird, nicht erforderlich. Der erhaltene Natronkalk wird alsdann über einer Glühlampe so lange erhitzt, bis das Wasser ausgetrieben und die Masse vollständig fest geworden ist. Sie löst sich nach dem Erkalten leicht aus dem Tiegel los und wird für den Gebrauch, wie ich dies für den Marmorkalk und den gereinigten Aetzkalk früher angegeben habe,*) gekörnt. 80 Grm. Kalk und 20 Grm. Natronhydrat geben Material für etwa 8 Verbrennungen und lassen sich bequem in einem Tiegel von der angegebenen Grösse verarbeiten. Der Kalk wird direct in dem Tiegel gelöscht.

Nach der Verbrennung wird der Rohrinhalt, namentlich bei Jodbestimmungen, am besten in der Weise behandelt, dass man ihn in ein Becherglas, oder will man nur einen Theil der Flüssigkeit zur Bestimmung verwenden, in einen Messkolben von 250 CC. Inhalt bringt und alsdann durch Zusatz von etwa 150 CC. Wasser und Erhitzen zum beginnenden Sieden — erforderlichenfalls einige Zeit lang — vollkommen fein zertheilt. In Folge dieser feinen Zertheilung lässt sich nun nach dem Erkalten und nachdem man vorher zweckmässig ein Stückchen stark gebläutes Lackmuspapier in die Flüssigkeit gebracht, durch einen nur geringen Ueberschuss von Salpetersäure schnell eine klare Lösung erhalten. Bei einem solchen geringen Ueberschuss an Säure ist man vor Verlusten durch Entwicklung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff oder auch von Jod, selbst bei der angegebenen Concentration der Lösung, gesichert. Um die bei der Auflösung des Rohrinhaltes durch die Säure hervorgerufene Wärmeentwicklung jedenfalls unschädlich zu machen, stellt man den Kolben hierbei vortheilhaft in ein Gefäss mit kaltem Wasser und setzt die Säure in kleinen Portionen und langsam zu.

Während man nach der Auflösung in Wasser und Säure bei Chlor- und Brombestimmungen ohne weiteres zur Ausfällung oder Titrirung mit Silberlösung schreiten kann, geht dies bei Jodbestimmungen nicht, denn durch die bei der Auflösung eingetretene wechselnde Einwirkung der Salpetersäure auf das Jodnatrium unter Abscheidung von Jod, und der

*) Diese Zeitschrift 15, 6.

überschüssig vorhandenen Natronlauge auf das, wie eben erwähnt, entstandene freie Jod, ist die grössere Quantität des Jods theils als solches und theils als jodsaures Natron in Lösung gegangen, würde sich also der Bestimmung entziehen. Man verwandelt daher in bekannter Weise durch Zutropfen von schwefliger Säure bis die Lösung farblos geworden ist, das freie Jod und das Jod des jodsauren Natrons zurück in Jodwasserstoffsäure.

Zur Bestimmung des Chlors, Broms oder Jods, und zwar auch der kleinen Mengen, wie sie in den organischen Gebilden (Vegetabilien und Animalien) vorkommen, bedient man sich nun am vortheilhaftesten der bereits erwähnten, schnell ausführbaren und höchst genauen maassanalytischen Bestimmungsweise mittelst zweier Lösungen von salpetersaurem Silber und Rhodanammonium (Rhodankalium) nach J. Volhard*). Gleichgültig ob die Lösung ganz klar ist oder nicht, nimmt man entweder die ganze bis zu 250 CC. betragende Flüssigkeit oder auch einen Theil derselben zum Titriren. Für diese maassanalytischen Bestimmungen ist der eben hervorgehobene geringe Säureüberschuss, ganz abgesehen von einer Verflüchtigung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff oder auch Jod, schon deshalb erforderlich, weil Anwesenheit einer grösseren Menge von Säure schnell zersetzend auf das als Indicator dienende Rhodaneisen wirkt, während wenig Säure dies nicht thut.

Einen etwas zu grossen Ueberschuss an Säure nimmt man am besten, und zwar auch bei den für die Bestimmung des Schwefels erhaltenen Lösungen, in der Weise fort, dass man die Flüssigkeit mit dem bei der Darstellung des Natronkalkes erwähnten vollkommen reinen, aus Natrium dargestellten Natronhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann wieder eine kleine Menge der entsprechenden Säure zufügt.

Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum in sauren Lösungen nach R. Wildenstein ist, soviel mir bekannt, bis jetzt nur für technische Zwecke benutzt worden. Ich habe dieselbe jedoch in einer Weise abgeändert, dass sie allgemein anwendbar, und zwar auch für die Bestimmung kleiner Schwefelsäuremengen, geworden ist; das Nähere hierüber findet sich in meinem ebenfalls in diesem Hefte enthaltenen Aufsatz: «Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung in sauren Flüssigkeiten.» In der

*) Beschreibungen von Volhard's Methode finden sich in dieser Zeitschrift 13, 171—175 und im Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 9, 217, aus den Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akademie d. Wissensch.

dort mitgetheilten Form habe ich verschiedene meiner Bestimmungen der bei der Verbrennung von Verbindungen, Vegetabilien und Animalien erhaltenen Schwefelsäure ausgeführt und, wie die Belege zeigen, gute Resultate erhalten. Vergl. die Belege Nr. 7, 22, 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 28 u. 30.

Wenn man bedenkt, wie langwierig die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum in Folge der bekannten Neigung des schwefelsauren Baryts bei Gegenwart anderer Salze stark verunreinigt niederzufallen sich gestaltet, da man alsdann, wenigstens bei Verbindungen, eine nachherige Reinigung des Niederschlages niemals unterlassen darf, so erscheint die allgemeine Anwendbarkeit der erwähnten maassanalytischen Methode nur um so werthvoller.

Mit Ausnahme derjenigen Fälle, welche für die Bestimmungen der Phosphorsäure eintreten, und der analogen für die Arsensäurebestimmungen, nämlich wenn Eisen oder Thonerde in störender Menge sich in der Lösung befinden, lassen sich also nach meiner Methode und unter Anwendung der erwähnten maassanalytischen Bestimmungsweisen, die sämmtlichen in den Kreis der Untersuchung gezogenen sechs Elemente schnell und genau bestimmen. — Die manchmal nur höchst geringen Mengen von Eisen (und Thonerde), die sich in den organischen Gebilden befinden, sind meiner früheren Annahme entgegen, für die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nicht störend; sie beeinflussen das Resultat, wie die Belege Nr. 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 27 u. 29 zeigen, in keiner Weise. —

Die maassanalytischen Bestimmungsweisen verdienen daher im Allgemeinen gewiss den Vorzug vor den längere Zeit erfordernden gewichtsanalytischen. Man wird indessen, sollte es sich nur um eine, oder nur um wenige Bestimmungen handeln und sollte man die nöthigen titrirten Lösungen nicht bereits besitzen, wohl vortheilhafter den Weg der Gewichtsbestimmung einschlagen.

Für diese Fälle ist es nicht erforderlich, die durch die Einwirkung des Natronkalkes auf das Glas aufgenommene und nach etwa erforderlichem Filtriren in Lösung bleibende Kieselsäure zu berücksichtigen; dieselbe ist ohne Einfluss auf die Resultate, wie die Belege Nr. 4, 7, 11, 16, 21, 25 (für den P.) 27 und 28 beweisen.

Es wurde schon oben erwähnt, dass die betreffenden sechs Elemente sich nacheinander, oder wenn man die Flüssigkeit theilt, auch neben-

einander in einer und derselben Lösung bestimmen lassen. S. hierfür die Belege Nr. 19, 20, 21, 22, 23 u. 24, 25 u. 26, sowie 27 u. 29.

Die ersten vier dieser Belege habe ich, da mir keine gleichzeitig zwei der betreffenden Elemente enthaltende Substanz zur Verfügung stand, in der Weise erhalten, dass ich, was für das Resultat dasselbe, zwei Substanzen mit den gewünschten Elementen auf einmal verbrannte.

Denn ebenso gut wie man die betreffenden Elemente in einer Substanz nebeneinander zu bestimmen vermag, kann man dies auch in zwei Verbindungen. Man bringt dieselben alsdann wenn sie fest, oder flüssig und nicht flüchtig, wie sonst, in einem und demselben Schiffchen, in dem man sie nacheinander abwägt, oder auch gesondert in zwei Schiffchen, — sind sie flüssig und flüchtig in zwei Glaskugeln mit langem zugeschmolzenem Halse in das Verbrennungsrohr; das weitere Verfahren bleibt unverändert. Drei Verbindungen zugleich zu verbrennen wird sich, sollte es überhaupt einmal wünschenswerth sein, weniger empfehlen, da man schon bei zweien von einer jeden etwas weniger nehmen muss, als wenn man nur eine untersucht; es würde sonst die Absorptionsfähigkeit der kurzen Kalk- oder Natronkalkschicht überschritten werden.

Nach meinen Versuchen beträgt die zur Untersuchung kommende Substanzmenge der Verbindungen zweckmässig 0,2—0,6 Grm. und zwar weniger von den an den betreffenden Elementen reicheren, mehr von den anderen. Während der Aetzkalk nur anwendbar für die Bestimmungen von Phosphor, Arsen, Schwefel und Chlor, ist der Natronkalk dies für sämtliche sechs Elemente. Ausserdem hat derselbe für die Bestimmung des Schwefels in Verbindungen das Angenehme, die entstandene Schwefelsäure zum grösseren Theile als leichtlösliches schwefelsaures Natron zu liefern und für Chlorbestimmungen bietet er dem Aetzkalke gegenüber den Vortheil, dass, da hauptsächlich Chlornatrium bei der Aufnahme des Chlors durch den Natronkalk entsteht, das Glas an den betreffenden Stellen weit weniger angegriffen wird, als bei der Anwendung des Kalkes durch das entstandene leichter schmelzbare Chlorcalcium an einer sehr kleinen Stelle in Verbindung mit dem Kalke.

Zur Auflösung des Rohrinhaltes ist die Salpetersäure stets, die Salzsäure nur für die phosphor-, arsen und schwefelhaltigen Substanzen anwendbar.

Ein Verlust an Chor-, Brom- oder Jodnatrium durch Verflüchtigung tritt bei den Verbrennungen nicht ein; es geht dies schon daraus hervor, dass sich bei gutem Verlauf der Operation und bei richtiger Beschaffen-

heit der Natronkalkschicht die letzten 2 Cm. derselben, bei der nachherigen gesonderten Prüfung, als vollkommen frei von den betreffenden drei Elementen erweisen; auch tritt keine Verflüchtigung von (Chlor) Brom oder Jod in Folge einer etwaigen Zersetzung des (Chlor-) Brom- oder Jodnatriums ein, und ist der Ueberschuss an vorhandenem Natronhydrat jedenfalls die Ursache dieser Beständigkeit.

Die Absorptionskraft der kurzen, nur 10 Cm. langen Kalk- oder Natronkalkschicht ist eine sehr grosse. Was indessen die Menge der zu absorbirenden Elemente angeht, so ist der Marmorkalk hierin dem Natronkalk, mehr noch dem gereinigten Aetzkalk, überlegen. Es ist dies von vornherein wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, wie ausserordentlich porös der Marmorkalk ist, wie dagegen der gereinigte Aetzkalk ein ziemlich festes Gefüge besitzt und der Natronkalk etwa zwischen beiden steht. Will man insbesondere den gereinigten Aetzkalk anwenden, so thut man, um sich sicher zu stellen, gut, von der zu untersuchenden Verbindung nicht mehr zu nehmen, als es mit Berücksichtigung des durch die Wägung bei kleinen Mengen entstehenden Fehlers nöthig ist; bei der Untersuchung von organischen Gebilden, sowie auch bei der des Leuchtgases, kommt die geringere Absorptionsfähigkeit des gereinigten Aetzkalkes nicht in Betracht.

Wie schon erwähnt worden, ist die bei den Verbindungen zur Anwendung kommende Zeit der Verbrennung zweckmässig ungefähr derjenigen entsprechend, welche man auch für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Substanzen anwendet. Sollte der Versuch indessen durch zu starkes Erhitzen einmal zu schnell verlaufen, so ist, falls die Kalk- oder Natronkalkschicht die erforderliche Beschaffenheit hat, ein Verlust so leicht nicht zu befürchten; doch treten alsdann die Nachtheile auf, welche durch mangelnden Sauerstoffzutritt bei der Verbrennung schwefel- und arsenhaltiger Verbindungen, sowie bei der Verbrennung zugleich Stickstoff enthaltender Chlorverbindungen mit Aetzkalk bedingt werden.

Es sei daher hier noch einmal als das sicherste empfohlen, die Verbrennung der Verbindungen mit fortwährendem Sauerstoffüberschuss, die Verbrennung der organischen Gebilde (bis auf eine sogleich anzuführende Ausnahme) und des Leuchtgases aber mit einer zur vollständigen Oxydation womöglich stets genügenden Sauerstoffzufuhr in der früher ange deuteten Weise zu bewirken und schon deshalb, da man alsdann unter allen Umständen einen zuverlässigen Anhaltspunkt dafür hat, dass die Verbrennung nicht zu schnell verläuft.

Die Vegetabilien und Animalien bringt man, was mir erst nachträglich bei einigen derselben als nothwendig aufgefallen ist, in der Weise in das Verbrennungsrohr, dass sich zwischen ihnen und der Wandung desselben ein weiter Kanal, wenigstens von der Hälfte des Rohrdurchmessers befindet; die Verbrennung mit genügendem Sauerstoffzutritt ist dann leicht zu erreichen. Bei Substanzen die, wie das getrocknete Rindfleisch, beim Erhitzen sich stark aufblähen, ist ein weiter Kanal ohnehin erforderlich, damit das Rohr sich nicht verstopft; auch ist dann ein Verbrennen mit Flamme, welches für einige der organischen Gebilde, insbesondere der Animalien, wie ebenfalls für das Rindfleisch z. B., bei der früher angegebenen Schnelligkeit des Sauerstoffstromes von etwas über 100 CC. in einer Minute, sich doch nicht immer vermeiden lässt, welches man indessen erforderlichenfalls durch langsames Operiren umgeht, weit weniger störend.

Die Uebertragung der Verbrennung von dem der Kalkschicht zugekehrten Theile der Substanz (bei organischen Gebilden) nach der dem eintretenden Sauerstoffstrome zugewendeten Seite ändert die Operation nicht, da man dieselbe auch von hier aus zu Ende führen kann; besser leitet man aber die Verbrennung durch Fortschreiten von der Kalkschicht aus.

Früher habe ich angegeben, nur die Verbindungen mit Sauerstoffüberschuss zu verbrennen, die organischen Gebilde dagegen mit genügendem Sauerstoffzutritt. Da es aber auch unter diesen Substanzen gibt, welche wie das Fischbein, bis zu 3 Procent Schwefel und selbst mehr enthalten, so dass sie von diesem Gesichtspunkte aus eher unter die Verbindungen zu zählen sind, so wählt man von denselben für die Schwefelbestimmungen eine besondere bis zu 2 Grm. betragende Portion (s. die Belege Nr. 28 und 30). Diese besondere Menge wiegt man in einem Schiffchen ab und verbrennt sie mit fortwährendem Sauerstoffüberschuss unter Anwendung einer Asbestschicht wie die Verbindungen. In dieser Weise behandelt man diejenigen der organischen Gebilde zur Bestimmung des Schwefels, welche voraussichtlich etwa 1 Procent Schwefel oder mehr enthalten. Auch diese beim Erhitzen vollkommen zersetzbaren Substanzen lassen sich, wenn man nicht mehr als 2 Grm. — eine solche Menge genügt aber für dieselben stets zur Bestimmung des Schwefels — zur Untersuchung nimmt, leicht mit Sauerstoffüberschuss verbrennen; man treibt, und zwar hier immer ohne vorherige Anwendung des Luftstromes, direct im Sauerstoffstrome durch vorsichtiges Erwärmen zuerst die Producte der

trocknen Destillation in die Asbestschicht und verfährt dann weiter genau so, wie bei den Verbindungen; auch wird wie bei diesen die im Schiffchen und der Asbestschicht zurückgebliebene Kohle schliesslich natürlich unter allen Umständen verbrannt.

Sollte die Substanz, gleichviel, ob sie den Vegetabilien oder Animalien angehört, oder ob man eine Verbindung untersucht, beim Erhitzen im Schiffchen einmal zu brennen beginnen, so beseitigt man dies durch zeitweise Verlangsamung oder erforderlichenfalls auch Abstellung des Sauerstoff- oder Luftstromes.

III. Bemerkungen zu den Beleganalysen.

1. In ihrer äusseren Form schliesst sich die nachstehende Tabelle an diejenige an, welche die Beleganalysen zu meiner ersten den vorliegenden Gegenstand betreffenden Abhandlung in dieser Zeitschrift 15, 1—27, enthält; diese Form hielt ich für die zweckmässigste, da sie einen gewissen Einblick in die Ausführung jedes einzelnen Versuches gestattet.
2. In der Weise bewirkt, dass die maass- und gewichtsanalytischen Bestimmungen sich gegenseitig controliren, wurden die Analysen Nr. 3, 4, 7 und 11; ferner 1 u. 19 (für den P), 2 u. 20 (für das As), 5, 6 u. 22 (für den S), 23 u. 24, 25 u. 26 (für den P), 27 u. 29, sowie 28 u. 30. Bei Nr. 3, 4, 7 u. 11 geschah dies in der Weise, dass nach der Auflösung des Rohrinhaltes die Flüssigkeit getheilt wurde, worauf in dem einen Theil die gewichts-, in dem anderen die maassanalytische Bestimmung erfolgte; bei den übrigen der eben aufgezählten Analysen kamen von derselben Substanz zur gewichts- und maassanalytischen Bestimmung je zwei besondere Portionen zur Verwendung.
3. Da keine den Phosphor als solchen enthaltende organische Verbindung zur Verfügung stand, wurde, was für das Resultat ganz dasselbe, statt einer solchen das phosphorsaure Strychnin zur Untersuchung gewählt.
4. Bei der Analyse des Mais und des Rindfleisches wurde der Rohrinhalt zu 250 CC. gelöst und hierauf der Phosphor in 50 CC., der Schwefel in 100 CC. und das Chlor ebenfalls in 100 CC. bestimmt.
5. Für die Analyse des Fischbeins wurden vier Verbrennungen ausgeführt; zwei derselben dienten, nachdem der Rohrinhalt zu je 250 CC. gelöst worden, zur Bestimmung des Phosphors und des

Chlors in der Weise, dass jedesmal 100 CC. zur Phosphor- und 150 CC. zur Chlorbestimmung gewählt wurden. Vor der Titrirung der Phosphorsäure wurde die 100 CC. betragende Flüssigkeit auf 50 CC. eingeengt. Bei den beiden anderen Analysen wurde die Substanz unter Anwendung von fortwährendem Sauerstoffüberschuss im Schiffchen verbrannt.

6. Es wurde beabsichtigt, auch im Leuchtgase den Schwefel gewichts- und maassanalytisch zu bestimmen; das am 12. und 15. Juli untersuchte Leuchtgas der Leipziger Gasanstalt erwies sich indessen als vollkommen schwefelfrei. (Vergl. hierzu meine ebenfalls in diesem Hefte enthaltene Mittheilung: «Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.»)

IV. Beleganalysen. *)

Substanz	Angew. Menge in Grm.	Gefunden in 100 G.-Thln.	Absoluter Bestim- mungs- fehler in Grm.	Länge des Rohres	Beschickung des Rohres	Ungefähre Dauer der Verbrennung
1. Phosphors. Strychnin **)	0,6050	G. 5,996 P		40 Cm.	10 Cm. Kalk	1/2 St.
2. Kakodyl- säure	0,4360	G. 54,056 As statt 54,348	— 0,00127 As	50 Cm.	10 Cm. Kalk	1 St.
3. Kakodyl- säure	0,4825	G. 54,181 As statt 54,348	— 0,00080 As		5 " Glas	
		M. 53,974 As statt 54,348	— 0,00180 As		15 " Asbest	
		G. 54,047 As statt 54,348	— 0,00116 As		10 Cm. Natron- kalk	
4. Kakodyl- säure	0,3860	M. 54,109 As statt 54,348	— 0,00092 As		5 " Glas 15 " Asbest	

*) Die den Procentzahlen vorgesetzten Buchstaben G. und M. bedeuten, dass die betreffenden Resultate beziehungsweise auf gewichts- oder maassanalytischem Wege erhalten worden sind.

**) Bei den Analysen Nr. 1 und 19 glaubte ich das phosphorsaure Strychnin von der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot H_3PO_4 + H_2O$ (Th. Anderson, Annal. d. Chem. u. Pharm. 66, 55) mit einem Procentgehalt von 6,888 Phosphor, liege in reiner Beschaffenheit zur Untersuchung vor. Die beiden Analysen ergaben jedoch im Mittel nur 6,002 Phosphor. Ungeachtet des im Vergleich zu der Theorie also zu niedrig gefundenen Phosphorgehaltes wurden, da dieses minus ohne Zweifel von einer Verunreinigung des Salzes herrührt, die betreffenden Analysen, welche fast dieselbe Zahl lieferten, dennoch angeführt, da sie jedenfalls die Uebereinstimmung der ausgeführten maass- und gewichtsanalytischen Bestimmungen der erhaltenen Phosphorsäure zeigen.

Substanz	Angew. Menge in Grm.	Gefunden in 100 G.-Thln.	Absoluter Bestim- mungs- fehler in Grm.	Länge des Rohres	Beschickung des Rohres	Ungefähre Dauer der Verbrennung
5. Carbo- thialdin	0,3810	G. 39,558 S statt 39,506	+ 0,00020 S	50 Cm.	10 Cm. Kalk 5 " Platin 15 " Asbest	1 St.
6. Carbo- thialdin	0,3430	G. 39,625 S statt 39,506	+ 0,00040 S			
7. Sulfocarb- amid	0,3725	G. 41,931 S statt 42,105 M. 41,792 S statt 42,105	- 0,00064 S - 0,00116 S		10 Cm. Natron- kalk 5 " Platin 15 " Asbest	
8. Chloroform	0,3110	M. 89,000 Cl statt 89,121	- 0,00037 Cl	48 Cm.	10 Cm. Kalk 5 " Platin 20 " leer	1/2 St.
9. Benzoyl- chlorid	0,3575	M. 25,016 Cl statt 25,267	- 0,00089 Cl		10 Cm. Natron- kalk	
10. Naphtalin- tetrachlorid	0,4135	M. 52,309 Cl statt 52,593	- 0,00117 Cl		5 " Platin 15 " Asbest	
11. Aethyl- bromid	0,4085	G. 73,225 Br statt 73,314 M. 73,050 Br statt 73,394	- 0,00069 Br - 0,00140 Br	48 Cm.	10 Cm. Natron- kalk 5 " Platin 20 " Asbest	1/2 St.
12. Mono- brombenzol	0,5450	M. 51,083 Br statt 50,955	- 0,00070 Br	38 Cm.	10 Cm. Natron- kalk	
13. Mono- bromkampfer	0,5860	M. 34,813 Br statt 34,632	+ 0,00106 Br	50 Cm.	5 " Platin 15 " Asbest	
14. Mono- bromkampfer	0,3855	M. 34,991 Br statt 34,632	+ 0,00138 Br			
15. Aethyl- jodid	0,3375	M. 81,080 J statt 81,410	- 0,00111 J	48 Cm.	10 Cm. Natron- kalk 5 " Platin 20 " Asbest	1/2 St.
16. Amyljodid	0,3350	G. 64,012 J statt 64,141	- 0,00043 J	43 Cm.	10 Cm. Natron- kalk	
17. Hexyl- jodid	0,3005	M. 59,802 J statt 59,906	- 0,00031 J		5 " Platin 15 " Asbest	
18. Hexyl- jodid	0,3180	M. 59,607 J statt 59,906	- 0,00095 J			
19. Phosphor- saurer Strych- nin **) und Jodoform	0,3370 + 0,3235	M. 6,007 P M. 96,082 J statt 96,701	- 0,00200 J	40 Cm.	10 Cm. Natron- kalk	1/2 St.
20. Kakodyl- säure und Bibroman- thracen	0,2575 + 0,2555	M. 53,921 As statt 54,348 M. 47,593 Br statt 47,619	- 0,00109 As - 0,00006 Br	50 Cm.	10 Cm. Natron- kalk 5 " Glas 15 " Asbest	

Substanz	Angew. Menge in Grm.	Gefunden in 100 G.-Thln.	Absoluter Bestim- mungs- fehler in Grm.	Länge des Rohres	Beschickung des Rohres	Ungefähre Dauer der Verbrennung
21. Aethyl- senföl und Benzoyl- chlorid	0,2650 + 0,3085	G. 36,781 S statt 36,782 M. 25,160 Cl statt 25,267	— 0,00033 Cl	43 Cm.	10 Cm. Natron- kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	1 St.
22. Carbo- thialdin und Naphtalin- tetrachlorid	0,2050 + 0,3435	M. 39,485 S statt 39,506 M. 52,490 Cl statt 52,593	— 0,0 004 S — 0,00035 Cl	50 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	
23. Mais (lufttrocken)	10,5600	G. { 0,253 P 0,272 S 0,012 Cl		50 Cm.	10 Cm. Kalk	1 St.
24. Mais (lufttrocken)	5,4400	M. { 0,241 P 0,332 S 0,014 Cl				1/2 St.
25. Rindfleisch (getrocknet bei 110° C.)	10,7100	G. 0,780 P M. 0,805 S 0,124 Cl		70 Cm.	10 Cm. Natron- kalk	1 1/2 St.
26. Rindfleisch (getrocknet bei 110° C.)	5,3400	M. { 0,782 P 0,881 S 0,103 Cl			10 Cm. Kalk	3/4 St.
27. Fischbein (lufttrocken)	5,8400	G. { 0,185 P 0,034 Cl		50 Cm.	10 Cm. Natron- kalk	
28. Fischbein (lufttrocken)	1,0140	G. 2,909 S			10 Cm. Natron- kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	1/2 St.
29. Fischbein (lufttrocken)	10,8600	M. { 0,207 P 0,054 Cl		60 Cm.	10 Cm. Kalk	1 1/2 St.
30. Fischbein (lufttrocken)	2,2415	M. 2,885 S		50 Cm.	10 Cm. Kalk 5 „ Platin 15 „ Asbest	1 St.

Leipzig, den 15. August 1876.