

Gleichzeitige elementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

Von

Dr. Walther Hempel.

(Hierzu Fig. 1—8 auf Taf. VI.)

Führt man die Verbrennung stickstoffhaltiger Körper nicht, entsprechend den Methoden von Dumas oder Bunsen, in einer mit Kohlensäure oder Wasserstoff erfüllten Röhre aus, sondern im vollkommenen Vacuum, so ist es möglich — vorausgesetzt, dass man nach der Verbrennung die Röhre wieder völlig entleert und die Verbrennungsproducte auffängt — Kohlensäure und Wasser zu wägen, den Stickstoff zu messen.

Die im Nachfolgenden beschriebene Methode erfordert hiernach in der Hauptsache, ausser dem zur Elementaranalyse dienenden Ofen und einer mit der zu analysirenden Substanz, Kupferoxyd und metallischem Kupfer, gefüllten Röhre, Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser, eine Luftpumpe und ein graduirtes Rohr zum Messen des Stickstoffs.

Mit den in den Laboratorien gebräuchlichen Luftpumpen kann eine derartige Operation niemals ausgeführt werden; mit Leichtigkeit jedoch mit einer von Professor Töpler construirten Quecksilberluftpumpe,*) welche weder Hähne, noch Ventile, noch schädlichen Raum besitzt. Da dieses Instrument, obgleich es von unübertrefflicher Einfachheit und Leistungsfähigkeit ist, doch den meisten Fachgenossen unbekannt sein dürfte, weil die Originalabhandlung, in einem technischen Journal gleichsam vergraben, selbst den Physikern von Fach ungenügend bekannt ist, wie die neueren Lehrbücher der Physik zeigen, die den Apparat nicht erwähnen, so gebe ich zunächst zur Beschreibung der Luftpumpe einen Auszug aus der Originalabhandlung.

*) Dingler's polyt. Journ. **163**, 426 (1862).

Fresenius, Zeitschrift. XVII. Jahrgang.

Die Luftpumpe ist combinirt aus drei Barometern, von denen zwei als Ventile wirken, während das dritte analog der Geissler'schen Pumpe in eine dickwandige Kugel ausläuft, welche zur Erzeugung der Luftleere dient. Die Einrichtung ist aus Fig. 1 auf Taf. VI ersichtlich.

In dem Schema bedeutet g a ein weites Glasrohr, welches in die Glaskugel A endigt und vermittelt eines weiten Kautschukschlauches n f mit dem unteren Halse der geräumigen, doppelhalsigen Flasche D verbunden ist. Vom oberen Theile der Glaskugel A führt ein abwärts gekrümmtes, enges Rohr q b c zum Gefäss G. Die Länge des letztgenannten Rohres betrage vom höchsten Punkt b bis zum offenen Ende c etwas mehr als die grösste Barometerhöhe des Ortes.

Dicht unter der Kugel A mündet bei a in das weite Rohr a g das aufwärts gekrümmte Rohr a s, dessen höchster Punkt s reichlich um die Barometerhöhe über dem höchsten Punkt des Rohres q b c erhaben ist. Bei s krümmt sich das Rohr a s wieder nach unten und steht mit dem Recipienten B in fortwährender Verbindung. Das ganze Röhrensystem von g bis s kann ohne Schwierigkeiten von einem Glasarbeiter im Zusammenhange hergestellt werden; es ist auf einem passenden Holzgestelle befestigt, an welchem sich zugleich in verschiedener Höhe Etagen befinden, um das Quecksilbergefäss D beliebig hoch aufstellen zu können.

Ist D mit Quecksilber gefüllt und hat man auch G mit so viel Quecksilber versehen, dass das Ende des Rohres b c etwa 1 cm unter den Spiegel eintaucht, so ist der Apparat zum Gebrauche hergerichtet.

Der Gebrauch des Apparates macht eine Unterscheidung in zwei von einander getrennte Manipulationen nöthig:

1) Hebt man D bis zur Höhe der Kugel A empor, so wird in dieser die Luft durch Quecksilber verdrängt und entweicht in rasch auf einander folgenden Blasen durch das Quecksilber in G. Man lässt das Quecksilber in A durch entsprechendes Heben von D bis zum Punkte q emporsteigen. Entweichen bei c keine Luftblasen mehr, so wird D in die tiefste Stellung gebracht, wie sie in Fig. 1 veranschaulicht ist. Während das Quecksilber in A rasch sinkt, treten aus a Luftblasen und steigen in A empor. Ist das Quecksilber in a g bis unter den Punkt a gesunken, so hat sich die Luft in B auf den Raum A + B ausgedehnt.

Gleichzeitig ist das Quecksilber des Gefässes G, welches die äussere Luft absperrt, langsam im Rohr b c bis zu einer Höhe emporgestiegen, welche der Spannungsdifferenz entspricht. Durch abermaliges Emporheben von D kann man die aus B nach A übergetretene Luftmenge bei c

hinausdrängen, während die Mündung a durch das nach A steigende Quecksilber abgesperrt wird. Die Spannung in A wächst; daher fällt das Quecksilber in b c rasch, während dasselbe in a s über das Niveau in A emporsteigt. Es ist, wie leicht einzusehen, die Summe der beiden Quecksilbersäulen in den seitlichen Barometerröhren in jedem Augenblicke gleich der Spannungsdifferenz zwischen der verdünnten Luft in B und der Atmosphäre.

Nachdem der Quecksilberspiegel in A wieder bei q angelangt ist, wiederholt man die einfache Manipulation des Auf- und Niederstellens mit dem Gefäß D, bis keine oder nur noch unbedeutende Luftblasen entweichen. Der Apparat lässt sich somit mit der Kolbenluftpumpe vergleichen, wenn man das Barometer A g mit dem beweglichen Gefäß D als Stiefel, das Quecksilber als den Kolben und die beiden Barometer b c und a s als die Ventile betrachtet.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren bleibt b c nach dem Kolbenzuge mit Luft gefüllt und zwar hat dieselbe die Spannung von einer Atmosphäre, vermehrt um die bei c zu überwindende kleine Quecksilberhöhe. Diese Luftmenge, die sich in A beim Sinken des Quecksilbers wieder ausdehnt, stellt also gewissermaassen den schädlichen Raum der Luftpumpe dar.

2) Durch eine einfache Modification des Verfahrens lässt sich, wenn die Verdünnung in B schon weit genug fortgeschritten ist, auch der schädliche Raum entleeren. Man hat das Gefäß D nur am Ende eines jeden Kolbenhubes soweit emporzuheben, dass das Quecksilber von q über b nach G überzufließen beginnt. Das Rohr b c, falls seine Dimensionen richtig gewählt sind, füllt sich fast augenblicklich mit Quecksilber, während die Luft vollständig bei c hinausgedrängt wird. Bringt man hierauf das Gefäß D rasch in seine tiefste Stellung, so entsteht über dem Quecksilber in A eine Toricelli'sche Leere, mit welcher der Recipient in Verbindung gesetzt wird, sobald der Spiegel in A bis unter den Punkt a gesunken ist. Es ist klar, dass durch entsprechende Wiederholung des letzteren Verfahrens auch in B die Verdünnung bis zu jeder beliebigen Grenze gebracht werden kann. Bei den ersten nach dieser Manier ausgeführten Kolbenzügen sieht man in A von a aus wieder Luftblasen emporsteigen. Bei fortgesetztem Pumpen nimmt dies jedoch bald ein Ende. Alsdann behält die Quecksilbersäule in b c während des ganzen Kolbenzuges die volle Barometerhöhe und nur in dem Augenblicke, in welchem die Oeffnung a frei wird, erkennt man an einer

momentanen Zuckung der Quecksilberkuppe in b c, dass in der That noch eine geringe Luftmenge aus B nach A übertritt. Diese Zuckung wird immer schwächer und zuletzt unsichtbar.

Durch das wiederholte Ueberfließen bei b würde das Quecksilber in D allmählich abnehmen und dadurch dem weiteren Auspumpen sehr bald eine Grenze setzen, falls man das Quecksilber nicht wieder aus G nach D zurückschafft. Allein glücklicherweise erspart der Apparat dem Experimentirenden diese Mühe.

Ist nämlich das Rohr b c nur um Weniges länger, als der Barometerstand beträgt, und ist in G das Niveau durch das Ueberfließen etwas gestiegen, so wird die Niveaudifferenz bis b sehr bald kleiner als die Barometerhöhe. Da nun im letzten Stadium des Auspumpens in A zu Anfang eines jeden Kolbenzuges eine Toricelli'sche Leere entsteht, so fließt das nach G zu viel übergeflossene Quecksilber ganz von selbst wieder nach A zurück und in kurzer Zeit ist das Niveau in G wieder um die Barometerhöhe unter b gesunken.

Soll die Luft aus b c vollständig verdrängt werden, so muss der Quecksilberstrahl eine zusammenhängende, das Rohr vollständig ausfüllende Säule bilden. Man erreicht dies ohne alle Schwierigkeiten, indem man den inneren Rohrdurchmesser nicht über 2 bis 3 mm wählt und beim Biegen des Rohres zu starke Krümmungen, namentlich Einschnürungen vermeidet. Auch ist es gut, wenn sich das Rohr bei q conisch in die Kugel A erweitert.

Es ist zu bemerken, dass nach vollendetem Auspumpen in den Recipienten erst dann Luft gelassen werden darf, nachdem die Flasche D in die tiefste Stellung gebracht worden ist, das Quecksilber also in a g unter dem Punkte a steht, da sonst die von h durch B und s eindringende Luft das etwa über a befindliche Quecksilber mit solcher Heftigkeit in den leeren Raum A schleudert, dass die Kugel leicht Gefahr läuft, zertrümmert zu werden.

Es ist zweckmässig, die Luftpumpe an den Punkten a und n mittelst weiter Metallfassungen, die man mit Gyps ausgiesst, zu befestigen, die übrigen Theile aber nur durch nicht zu enge Metallbänder zu stützen, so dass der verschiedenen Ausdehnung von Holz und Glas möglichst Rechnung getragen ist.

Fig. 2 zeigt eine Anordnung, wie sich der Apparat mit noch einfacheren Mitteln, allerdings weniger vollkommen, aus einer Glasflasche,

gut schliessenden Kautschukpfropfen und passend gebogenen Glasröhren herstellen lässt.

Es ist aus der Beschreibung klar, dass bei dieser Luftpumpe alle Fehlerquellen, welche Hahnschliffe und Schmiermittel immer mit sich bringen, vollständig vermieden sind, so dass — die vollkommene Dichtung des Recipienten B vorausgesetzt — ein Luftzutritt in die Apparate ein für alle Mal ausgeschlossen ist. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass bei der zweiten Operationsweise, wie sie eben geschildert wurde, im Lauf der Zeit auch das zwischen Quecksilber und Glas wegen unvollkommener Berührung anfangs haftende Lufthäutchen während des Processes selbst mehr und mehr herausgeschafft wird, so dass bei hinreichend fortgesetztem Pumpen für die zu erreichende Verdünnung keine Grenze besteht. Die Pumpe lässt mit Leichtigkeit viel grössere Verdünnungen erreichen, als sie bei der zu beschreibenden analytischen Bestimmungsmethode in Frage kommen.

Um nun mittelst der oben beschriebenen Luftpumpe die gleichzeitige elementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auszuführen, habe ich den hierzu nöthigen Apparaten die aus Fig. 3 ersichtliche Anordnung und der Luftpumpe eine etwas abgeänderte Einrichtung gegeben.

In der schematischen Zeichnung bedeutet:

A eine enge Verbrennungsröhre, welche an der einen Seite zu einem Bajonnet, an der anderen zu einem engen Röhrchen ausgezogen ist, — B ein Chlorcalciumrohr, an dessen vorderen Theil ein kleiner Kugelapparat zur Aufnahme einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure angeblasen ist, — C ein Natronkalkrohr, — D die Luftpumpe, deren Ueberlaufrohr a bei c in der kleinen Quecksilberwanne G so umgebogen ist, dass ein graduirtes Rohr E darübergestellt werden kann, so dass die durch die Luftpumpe fortgeführten Gase in dasselbe austreten müssen. Das Ueberlaufrohr ist bei c in einer Vertiefung der Wanne durch Eingiessen von geschmolzenem Siegelack befestigt. F ist ein in der Schraubenklemme H vertical verschiebbares Rohr, welches durch einen mit Leinwandeinlage versehenen Gummischlauch b mit der Quecksilberwanne communicirt.

Bei d, e und f sind die Apparate mittelst neuer schwarzer Gummischlauchstücke, die mit Drahtligaturen versehen sind, verbunden.

Die zur Elementaranalyse bestimmte Röhre wird für die Verbrennung vorbereitet, indem man sie bei g zu einem etwa 7 cm langen dünnen Röhrchen auszieht, über einer freien Flamme gut trocknet und

bei g mit einem Pfropfen von ausgeglühtem langfaserigem Asbest versieht. (Kurzfasriger Asbest wird leicht beim Auspumpen in das Chlorcalciumrohr übergerissen).

Man füllt die Röhre von g bis h mit einer 5 bis 8 cm langen Schicht Kupferpulver, von h bis i, je nach der Natur der zu verbrennenden Substanz, mit einer 10 bis 40 cm langen Schicht körnigen Kupferoxyds, von i bis k mit dem Gemisch von Kupferoxyd und Substanz, von k bis l mit reinem Kupferoxyd, bringt bei l einen Pfropf frisch ausgeglühten Asbestes an und schiebt ein kleines Platinschiffchen mit etwa 0,5 g chlorsaurem Kali ein. Hierauf zieht man die Röhre bei m über der Glasbläserlampe zu einem Bajonnet aus, so dass der Zwischenraum von l bis m möglichst klein bleibt, ungefähr 5 cm beträgt.

Kupferpulver und Kupferoxyd werden fest in der Röhre aufeinander geschichtet, ein Canal wird nicht frei gelassen, damit die Verbrennungsgase gezwungen sind, sich im vollen Querschnitte des Rohres zu bewegen.

Das Kupferpulver wird bereitet, indem man grobkörniges, ausgesiebtes Kupferoxyd in einer engen Verbrennungsröhre bei schwacher Rothgluth mit Wasserstoff reducirt, das reducirt Kupfer in einem Strom von Stickstoff ausglüht und erkalten lässt. Man erreicht dies in einfachster Weise, indem man nach der Reduction, während die Röhre noch glüht (es ist sogar zweckmässig die Temperatur hierbei etwas zu steigern), sofort 1 bis $1\frac{1}{2}$ Liter getrockneter Luft darüber leitet. Der Sauerstoff der Luft oxydirt hierbei das dem Eintritt derselben zunächst liegende Kupfer in einer Schichtlänge von noch nicht 5 cm. Hat man eine Schicht von etwa 15 cm Kupferoxyd reducirt, so erhält man für eine Analyse hinlänglich genug metallisches Kupferpulver, welches im reinen Stickstoff ausgeglüht ist; man lässt dasselbe im langsamen Luftstrom erkalten und erhält dabei den dem Eintritt der Luft zugewandten Röhrentheil etwas länger im Glühen.

Der zur Reduction verwendete Wasserstoff muss durch Waschen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali von Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Kohlenwasserstoffen befreit sein.

Das so dargestellte Kupferpulver hält, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugte, keine Spur von Wasserstoff mehr zurück; es hat herrlichsten Metallglanz. (Die von Schrötter und Lautemann nachgewiesene Bildung von Kohlenoxyd aus der Kohlensäure, welche zurückgehaltener Wasserstoff veranlasst, tritt nicht ein; bei der Verbrennung des Kupferpulvers zu Kupferoxyd wird kein Wasser gebildet.)

Das so bereitete Kupferpulver ist schon bei ganz schwacher Rothgluth ein unvergleichliches Reductionsmittel. Eine dichte Schicht von 5 bis 8 cm Länge vermag selbst im Vacuum mit vollständigster Sicherheit das bei der Verbrennung der am stärksten nitrirten Verbindungen freierwerdende Stickoxydgas vollständig zu zerlegen, was in der Luftleere mit den gebräuchlichen Kupferspiralen nicht möglich ist.

Das Kupferoxyd siebe man in Korngrösse von $1\frac{1}{2}$ bis 3 mm aus. Man bereitet es auf die gewöhnliche Weise, glüht es vor dem Gebrauch frisch aus und lässt es in einem birnförmigen, gut verschliessbaren Glaskolben mit engem Hals erkalten.

Ist die zu verbrennende Substanz ein fester Körper, so wird sie aus einem Wägeröhrchen in die Verbrennungsröhre geschüttet und mittelst eines Mischungsdrahtes mit dem Kupferoxyd gemengt.

Um Flüssigkeiten mit jedem beliebigen Siedepunkt verbrennen zu können, bläst man aus einer dünnen Glasröhre Kugeln mit zwei capillaren Ansatzröhren Fig. 6, saugt mit dem Munde von c aus in b etwas einer geschmolzenen Metallegirung von 10 Theilen Wood'schem Metall (2 Thle. Cadmium, 1 Thl. Blei und 4 Thle. Zinn) mit 2 bis 3 Theilen Quecksilber. Eine derartige Legirung erstarrt in der Capillare sofort, ohne dieselbe zu zersprengen, zu einem glänzenden, fest anliegenden Metallfaden. Der Schmelzpunkt dieser Legirung ist noch wesentlich niedriger als der des Wood'schen Metalls, derselbe liegt zwischen $50-60^{\circ}$ C. (Wood'sches Metall allein zersprengt beim Erstarren die Glaswandungen).

Von der so vorgerichteten Glaskugel schneidet man das Rohrende c bei d ab, kneipt mittelst einer Zange so viel von dem mit Metall erfüllten Capillarfaden ab, dass der kleine abschliessende Metallcylinder 1 bis 2 mm lang ist und füllt dieselbe von d aus (Fig. 7) auf die gewöhnliche Art — durch Erwärmen und Erkalten — mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an. Hierauf schmilzt man den Capillarfaden e bei d zu.

Eine derartig doppelt geschwänzte Glaskugel gestattet nun das Evacuiren der Verbrennungsröhre, ohne dass während dieser Operation von der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas verdampfen kann und ermöglicht ein beliebiges, sicheres Oeffnen der Kugel durch gelindes Erwärmen des die Legirung enthaltenden Endes der Capillare.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen macht man diese Capillare 10 bis 12 cm lang, so dass durch dieses Erwärmen die Flüssigkeit in der Kugel nicht zum Sieden kommt.

Ich habe auf diese Weise mit Leichtigkeit Salpeteräther analysiren können und kann diese Art des Verschlusses auch für die Dampfdichtebestimmung und die gewöhnliche Analyse empfehlen.

Bei der Dampfdichtebestimmung kann die Verunreinigung des Quecksilbers durch die Metalle der Wood'schen Legirung vernachlässigt werden, da der ganze Metallpfropf nur 2 bis 3 mg wiegt. Bei der Verbrennung setzt sich das Quecksilber, insofern man nur nicht unnöthig hoch erhitzt, in dem Asbestpfropf am Ende der Verbrennungsröhre fest.

Zum Einbringen des chlorsauren Kalis dient ein kleines, aus einem Stück Platinblech zusammengebogenes Schiffchen von ungefähr 3 cm Länge. Das chlorsaure Kali misst man zweckmässig in einem kleinen, an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab, an welchem man sich mit einem Feilstrich den Raum, welchen 0,5 g des fein gepulverten Salzes einnehmen, angemerkt hat.

Das chlorsaure Kali wird im Platinschiffchen bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erstarren noch heiss sofort in die Verbrennungsröhre eingeführt.

Das Bajonnet der Verbrennungsröhre muss zu einer äusserst feinen Spitze ausgezogen sein, die sich innerhalb eines übergeschobenen Gummischlauches leicht abbrechen lässt.

Die Absorptionsapparate B und C Fig. 3 und Fig. 5 sind gut mit ausgesiebttem Chlorcalcium und Natronkalk von $1\frac{1}{2}$ bis 3 mm Korngrösse zu füllen, bei a mit einem Kork zu verschliessen und sorgfältig zu versiegeln; kleine Luftblasen im Siegelacküberzug entfernt man mit einem heissen Glasstabe. Bei b und c (Fig. 5) stopft man ein wenig Baumwolle fest ein. Diese festen Wattepfropfe sind ausreichend porös, bieten aber den Vortheil, dass die Verbrennungsgase einen so starken Widerstand finden, dass ein zu schnelles Durchstreichen durch die Apparate, was Veranlassung zu einer unzureichenden Absorption werden könnte, unmöglich wird. Man wähle die Absorptionsapparate ganz klein, 20 cc Raum genügt für den U-förmigen Theil vollständig, und erneuere zu jedem Versuche den Inhalt des Natronkalkrohrs und die wenigen Tropfen Schwefelsäure im Wasserabsorptionsapparate. Das Chlorcalcium kann man wiederholt benutzen.

Nachdem die Apparate in der oben beschriebenen Weise vorgerichtet, die Absorptionsröhren gewogen und sorgfältig verbunden sind, beginnt man die Verbrennung, indem man zunächst durch Unterstellen eines Halters das Chlorcalciumrohr B in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise

in horizontale Lage bringt. Die darin befindliche Schwefelsäure fliesst hierdurch in die Kugeln α und β , so dass die Luft der Verbrennungsröhre direct mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Hierauf pumpt man den Apparat vorsichtig leer. Ist der Inhalt der Verbrennungsröhre und der Absorptionsapparate im Vergleich zu dem der Luftpumpenkugel klein, so kann man schon beim zweiten Hub die Luft durch das Ueberlaufrohr a völlig übertreiben und das Quecksilber zum Ueberfließen bringen.

Es wird zweckmässig sein, die Luftpumpenkugel etwa 500 cc gross zu wählen, obgleich unter Aufwand von etwas mehr Zeit auch mit einer kleinen Kugel der Zweck vollständig erreicht werden kann. Ich bediente mich zu meinen Versuchen einer Luftpumpe von 150 cc Kugelinhalt, die ich mir aus einer grossen Pipette hergestellt hatte.

Der Luftinhalt der möglichst mit Kupferoxyd, Chlorcalcium und Natronkalk erfüllten Röhren ist keineswegs gering, er beträgt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man während des Auspumpens in die Quecksilberwanne G über c ein mit Quecksilber gefülltes Messgefäss stülpt, 100 bis 150 cc.

Hat man die Luft in den Apparaten so weit verdünnt, dass durch a nur noch ganz kleine Luftblasen entweichen, so bringt man die Verbrennungsröhre bei l zum Glühen und entwickelt hierauf durch Erhitzen den Sauerstoff des chloresauren Kalis. Der Sauerstoff verdrängt die die Apparate erfüllende Luft und streift die auf der grossen Oberfläche der pulverförmigen Körper verdichtete Gashaut ab, die, wie vielfache Versuche lehrten, keineswegs vernachlässigt werden darf. Hierauf pumpt man die Apparate nochmals leer und erhitzt, sobald nur noch ganz kleine Gasblasen übergetrieben werden, das Kupferpulver zwischen g und h zum Glühen. Da sich das metallische Kupfer mit dem die Röhre erfüllenden Sauerstoff verbindet, so erreicht man nun beim ferneren Evacuiren in ganz kurzer Zeit einen Punkt, wo nur noch verschwindend kleine Gasbläschen aus a entweichen. Die Apparate sind dann von genügender Leere, der noch darin enthaltene Rest von Sauerstoff übt keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate der Analyse.

Nach dem Evacuiren wird das Chlorcalciumrohr senkrecht gestellt und wie gebräuchlich die Substanz zur Verbrennung gebracht. Es ist zweckmässig die Verbrennungsröhre auf eine aus mehreren Stücken bestehende Rinne zu lagern und mit kleinen Blechschirmen die Zufuhr der Wärme zu reguliren. Erhitzt man nur bis zur dunkeln Rothgluth, was

zur vollständigen Verbrennung genügt, so können die Röhren wiederholt benutzt werden.

Man beurtheilt den Gang der Verbrennung nach der Stärke der Bewegung, welche der Gasstrom in der Schwefelsäure des Chlorcalciumrohres verursacht, und nach der durch die Absorption der Kohlensäure veranlassten Erwärmung des Natronkalkrohres; dasselbe darf höchstens bis zur Hälfte warm werden.

Da im luftverdünnten Raume sehr kleine Gasmengen einen grossen Raum einnehmen, so ist die Bewegung der Schwefelsäure anfangs eine stürmische. Es ist darum sehr zweckmässig, wenn auch nicht nöthig, bei nicht explosiven Körpern während der eigentlichen Verbrennung das Ende c des Ueberlaufrohres a zu verschliessen und die Quecksilberflasche J (Fig. 3) in die Höhe der Luftpumpenkugel zu bringen. Die Luftpumpe erfüllt sich dann natürlich mit Quecksilber, so dass innerhalb der Verbrennungsröhre und der Absorptionsapparate in kürzester Zeit durch die entwickelten Gase ein gewisser Druck entsteht, den man an dem Stande der Quecksilbersäule in der Röhre o beurtheilen und durch Senken oder Heben des Quecksilbergefässes reguliren kann.

Als Verschluss des Rohrendes bei c bedient man sich zweckmässig nach dem Vorgange Bunsen's einer mit Gummi ausgefütterten, conischen Glasröhre,*) welche an der einen Seite zugeschmolzen und mit Siegellack in einen Holzstab eingekittet ist. Presst man diesen Verschluss mittelst einer Klemme, wie aus Fig. 8 ersichtlich, auf die Mündung der Röhre a, so findet vollständiger Schluss statt.

Nach der Verbrennung entfernt man den Verschluss und stellt das in der Nähe des Hahnes immer mit einem Tropfen Wasser befeuchtete, mit Quecksilber gefüllte graduirte Rohr E darüber. Zum bequemen Füllen des graduirten Rohres dient die bewegliche Röhre F, welche durch den Gummischlauch b mit der Quecksilberwanne communicirt. In den Boden der Quecksilberwanne ist, wie aus Fig. 8 ersichtlich, ein einfach durchbohrter Gummistopfen, welcher gut in das graduirte Rohr passt, mit Siegellack eingekittet. Der Gummischlauch b ist an einem in dem Stopfen steckenden Glasrohr befestigt.

Klemmt man das graduirte Rohr über dem Gummistopfen fest, so kann man es, durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Rohres F, leicht füllen. Man kann ferner, indem man den Röhren E und F die aus

*) Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. 1877. S. 161.

Fig. 4 ersichtliche Stellung gibt, ein im Messrohr eingeschlossenes Gas, zur Vermeidung der Reductionsrechnung, unter den Druck der Atmosphäre bringen und messen.

Derartige etwa 75 bis 100 cc fassende graduirte Röhren mit Hahn sind mit grossem Vortheile auch bei der Dumas'schen Stickstoff- und der Schulze'schen Salpetersäurebestimmung zum Auffangen der Gase zu verwenden, da man sie sehr leicht durch Aufsaugen der Natronlauge füllen kann und so des lästigen Umkehrens der Messröhren überhoben ist.

Der die Röhre und Absorptionsapparate erfüllende Stickstoff wird nun nach der Verbrennung in das graduirte Rohr übergepumpt. Man evacuirt so lange bis nur noch verschwindend kleine Bläschen hinübergeführt werden können. Es veranlasst keinen Fehler, wenn nachträglich, an der periodisch wiederkehrenden Bewegung des Schwefelsäurefadens im Chlorcalciumrohr, noch eine Gasbewegung bemerkbar ist, da für die Analyse zu vernachlässigende geringe Quantitäten von Gas im luftleeren Raume dies noch bewirken. Es ist zweckmässig langsam zu evacuiren, da die Gase eine gewisse Zeit brauchen um sich durch die Capillarräume der Asbest- und Wattepropfen zu bewegen.

Ist das Evacuiren beendet, so wird die Röhre E in die Stellung der Fig. 4 gebracht und innerhalb eines dünnen Gummischlauches, der in der Mitte mit einem Schraubenquetschhahn abgeklemmt ist, die Spitze des Bajonettes abgebrochen. Dann leitet man, um etwa ausgeschiedenen Kohlenstoff nachträglich zu verbrennen, getrockneten Sauerstoff durch die Röhre, bis das metallische Kupfer sich zu oxydiren beginnt und verdrängt die gebildete Kohlensäure und den Sauerstoff durch Luft, wobei man durch Heben oder Senken des Quecksilbergefässes der Luftpumpe den Gasstrom beliebig reguliren kann.

Hierauf werden die Apparate auseinandergenommen und, nachdem sie die Temperatur des Wägersaumes angenommen haben, gewogen. Der Stickstoff wird gemessen, sein Gewicht unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, der Temperatur und des Barometerstandes berechnet.

Die Methode fordert zur Ausführung etwa dieselbe Zeit wie die Dumas'sche Stickstoffbestimmung; sie ist von besonderem Werth für die Analyse explosiver Verbindungen, weil der veränderte Druck einen anderen Siedepunkt bedingt. So kann bekanntlich das Nitroglycerin im luftleeren Raume verbrannt und destillirt werden, ohne dass Explosion erfolgt, nicht aber bei gewöhnlichem Atmosphärendruck.

Beleganalysen.**Analyse des Anilins.**

	gefunden:			berechnet:
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	77,3 %	77,9 %	77,4 %	77,4 %
Wasserstoff	7,6 <	7,8 <	8,8 <*)	7,5 <
Stickstoff	14,8 <	15,0 <	14,9 <	15,0 <
An Substanz verwendet	0,2689 g	0,1154 g	0,1089 g	

Analyse der Pikrinsäure.

	gefunden:			berechnet:
Kohlenstoff	31,3 %	31,7 %	31,1 %	31,4 %
Wasserstoff	2,4 <*)	1,6 <	1,5 <	1,3 <
Stickstoff	17,9 <	18,3 <	18,1 <	18,3 <
An Substanz verwendet	0,1785 g	0,164 g	0,3333 g	

Analyse des Nitroglycerins.

	gefunden:				berechnet:
Kohlenstoff . 15,6 %	15,7 %	15,7 %	16,3 %	15,8 %	
Wasserstoff . 2,6 <	2,9 <	2,4 <	2,3 <	2,2 <	
Stickstoff . 18,5 <	18,8 <	18,9 <	18,7 <	18,5 <	
An Substanz verwendet .	0,144 g	0,210 g	0,2803 g	0,3620 g.	

Vorausgesetzt, dass man nur beim Evacuiren die Verdünnung vor und nach der Analyse bis zu derselben Grenze treibt, so müssen die Gasreste, welche in der Röhre bleiben, in beiden Fällen gleich gross sein, es werden keine Fehler für die Analyse daraus erwachsen, wenn diese restirenden Gase innerhalb gewisser Grenzen gleiche Zusammensetzung haben. Da nun aber anfangs die Verbrennungsröhre mit Luft erfüllt ist, nach der Verbrennung mit einem Gasmisch von Wasserdampf, Kohlensäure und Stickstoff, in welchem, in weitaus der Mehrzahl der Fälle, der Stickstoffgehalt ein sehr geringer ist, so würde die Stickstoffbestimmung zu hoch ausfallen, falls man nicht wie oben beschrieben Sauerstoff in der Röhre entwickelt, da beim anfänglichen Evacuiren ein gewisser an Stickstoff reicher Luftrest bleibt, welchen die bei der Verbrennung entwickelten Gase verdrängen, während nach der Verbrennung ein Gasmisch mit geringem Stickstoffgehalt restirt. Abgesehen davon,

*) Es war Asbest in das Chlorcalciumrohr geführt worden.

dass man bekanntlich durch Erfüllen eines Raumes mit einem absorbirbaren Gase und darauf folgende Absorption desselben, die grössten Gasverdünnungen herstellen kann, die überhaupt erreichbar sind, so gleichen sich, wenn man wie beschrieben Sauerstoff entwickelt, da dieser nicht aus der Röhre entweichen kann, vielmehr vom metallischen Kupfer zurückgehalten wird, die Fehler, welche die unvollständige Leere veranlassen könnte, aus.

Was speciell die Analyse des Nitroglycerins anbelangt, so kann man, da das bei der Verbrennung desselben sich bildende Gasgemisch von Wasserdampf, Kohlensäure und Stickstoff sehr reich an letzterem ist, die Entwicklung von Sauerstoff weglassen, wenn man die Verbrennung in einer ganz kurzen, etwa 20 cm langen Röhre vornimmt. Man kann ferner, da das Nitroglycerin auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verdampft, dasselbe in einem Schiffchen abwägen und direct mit Kupferoxyd mischen. Man beschickt die Verbrennungsröhre mit einer circa 6 cm langen Schicht Kupferpulver und einer eben so langen von Kupferoxyd, führt das Schiffchen ein, füllt die Röhre mit Kupferoxyd an und zieht sie zu einem Bajonnet aus. Die Röhre wird möglichst luftleer gepumpt und vom metallischen Kupfer aus langsam zum Glühen erhitzt, im Uebrigen verfährt man wie oben beschrieben.

Bei 290 mm Druck innerhalb der Verbrennungsröhre verbrannte das Nitroglycerin bei meinen Analysen noch ohne Explosion.

Diese Arbeit wurde hervorgerufen durch elementaranalytische Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen eines chemisch reinen Nitroglycerins, welche Herr Professor Schmitt im luftverdünnten Raume ausführen liess.

Ich bin jetzt mit der Ausarbeitung einer Methode beschäftigt, welche nach dem gleichen Principe Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gleichzeitig zu bestimmen gestattet.

Herrn Professor Schmitt, dessen Assistent zu sein ich die Ehre hatte, spreche ich schliesslich meinen wärmsten Dank aus, für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir sämmtliche Mittel seines Laboratoriums zur Disposition stellte.

Dresden, den 4. Mai 1878.
