

Herr Prof. Dr. M. Dennstedt:

Über Vereinfachung der organischen Elementaranalyse.

Obwohl die Methoden der organischen Elementaranalyse einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht haben, so finden wir die Chemiker doch bis auf den heutigen Tag mit ihrer Verbesserung beschäftigt. Diese Bestrebungen waren aber stets mehr darauf gerichtet, die Genauigkeit der Analysenresultate zu erhöhen, als die Verfahren, was ebenso nothwendig gewesen wäre, zu vereinfachen. Die jetzt noch übliche Methode, organische Substanzen gemischt mit Kupferoxyd im liegenden Rohr zu verbrennen, stammt bekanntlich von Liebig. Ebenso verdanken wir ihm den fünfkugligen Kaliapparat zur Absorption der Kohlensäure und wir dürfen nicht vergessen, dass dieser unscheinbare Apparat, der nicht das kleinste Blatt in dem Ruhmeskranze dieses grossen Chemikers ausmacht, in hervorragendem Maasse die Entwicklung der organischen Elementaranalyse gefördert hat. Alle unsere heutigen Kaliapparate sind ja von ihm nur unwesentliche Abänderungen. Auch die Zerlegung der bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe gebildeten Oxyde des Stickstoffs durch metallisches Kupfer stammt von Liebig, der zwar nicht, wie später Dumas, wie es noch jetzt allgemein üblich ist, eine Kupferspirale vorlegte, sondern dem Kupferoxyde metallisches Kupfer beimischte. Liebig war auch der Erste, der in exacter Weise die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen 1831 lehrte: Anfangs in einer Operation mit dem Kohlenstoff durch Analyse des erhaltenen Gemisches von Stickstoff und Kohlensäure, später in einer besonderen Operation neben der gewöhnlichen Verbrennung. Sind Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt einer organischen Substanz bekannt und daneben das Verhältniss der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure zum Stickstoff, so sind alle Daten zur Berechnung von C, H und N gegeben. Diese Methode wurde jedoch sehr bald durch die etwas einfachere Dumas'sche verdrängt.

Bis hierher hat die Entwicklung der organischen Elementaranalyse den normalen Verlauf stetiger Vereinfachung genommen, nunmehr aber gerieth sie, wie ich meine, auf Abwege; einmal verursacht durch die Erkenntniss, dass schwefel- und halogenhaltige Substanzen mit Kupferoxyd nicht verbrannt werden können, und dann indirect, so paradox das auch klingen mag, durch Einführung des Leuchtgases für die Verbrennung an Stelle der Holzkohle.

Die Beobachtung, dass Kupferoxyd bei der Verbrennung schwefel- und halogenhaltiger Substanzen die gebildete schweflige Säure und das Halogen nicht vollkommen zurückhält, veranlasste die Anwendung des chromsauren Bleis durch Carius, während Liebig und Wöhler, um bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, bleiben zu können, zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat ein 10 bis 20 cm langes, mit trockenem Bleisuperoxyd gefülltes Rohr einschalteten.

Hätten Liebig und Wöhler das Bleisuperoxyd vor das Chlorcalciumrohr gebracht und dort auf etwa 150° erhitzt, so wäre uns vielleicht die Einführung des Bleichromats erspart geblieben.

Das Bleichromat verlangt zur Abspaltung seines Sauerstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen weit höhere Temperatur als das Kupferoxyd, und das führte bei der gleichzeitigen Anwendung des Leuchtgases allmählich zur Construction unserer jetzigen Verbrennungsöfen, wahrer Ungethüme für diesen Zweck in des Wortes vollster Bedeutung.

Während die ältesten von Babo und Erlenmeyer construirten Öfen nur etwa 15 bis 20 Bunsenbrenner enthielten, wurden die späteren Öfen von Donny, Glaser und Hofmann mit jeder Verbesserung in der Construction für Zusammenhaltung der Wärme, als ob die neu dargestellten organischen Verbindungen immer unverbrennlicher würden, auch verlängert. Aber nicht genug damit.

Die von Hess, Dumas und Stas, Erdmann, Piria, Strecker, Wöhler und anderen eingeführte und vervollkommnete Verbrennung im offenen Rohr im Schiffchen, wobei die Verbrennung nicht unzersetzt flüchtiger Substanzen im Sauerstoffstrom vollendet werden muss, bewirkte, wenn gleich die Methode an sich nur als eine Verbesserung anzusehen ist, neue Complication und hat nicht zum Wenigsten zur übermässigen Verlängerung der Verbrennungsöfen beigetragen, so dass jetzt Öfen von 70 bis 80 cm Länge mit 25 bis 35 Brennern allgemein üblich sind.

Aber auch das genügte noch nicht; jetzt ist es allgemein üblich geworden, auch solche Substanzen, die sich fein pulverisiren und demgemäss auf das Innigste mit Kupferoxyd oder Bleichromat mischen lassen, auch im geschlossenen Rohr, zum Schluss noch im Sauerstoffstrom zu braten, angeblich um auch „die letzten Spuren“ von Kohlenstoff mit Sicherheit zu verbrennen. Würde man einen vorurtheilsfreien Menschen zu einem Chemiker führen, der eben damit beschäftigt

ist, mit all den geschilderten Hilfsmitteln der modernen Technik eine organische Analyse auszuführen, und man sagte ihm, der Zweck der ganzen Veranstaltung sei, $\frac{1}{4}$ g einer organischen Substanz zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, er würde ungläubig lächelnd den Kopf schütteln. Trotzdem kann man die Chemiker tagtäglich mit unbefangene Miene in den organischen Laboratorien dieser Beschäftigung obliegen sehen, wobei die Experimentatoren nicht weniger zu leiden haben als die Glasröhren.

Es ist das Verdienst Kopfer's¹⁾, zuerst auf diesen Nonsens aufmerksam gemacht zu haben. Im Jahre 1876 construirte er einen sehr einfachen Verbrennungsofen, der leider nicht die Beachtung gefunden hat, die er verdiente. In neuerer Zeit ist dieser Ofen von Lippmann und Fleissner²⁾ noch vereinfacht und verbessert worden und diesen vereinfachten und verbesserten Ofen gestatte ich mir Ihnen, obwohl er vielleicht vielen von Ihnen bekannt ist, hier vorzustellen für solche Chemiker, die sich von dem Gedanken, zu einer Verbrennung gehöre auch ein Verbrennungsofen, durchaus nicht freimachen können.

Ich werde gleich zu zeigen haben, dass jeder Ofen überhaupt entbehrlich und überflüssig ist.

Kopfer verbrennt im beiderseits offenen Rohre von Anfang an im Sauerstoffstrom und bedient sich zur Erleichterung der Verbrennung platinirten Asbests. Bei stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen wird eine Schicht von Bleisuperoxyd vorgelegt, das durch einen besonderen Kasten geschützt nur auf etwa 150° erhitzt werden darf.

Bei halogenhaltigen Substanzen wird der Platinasbest mit etwa 30 g Silberdraht in regellosen Stücken untermischt.

Die Methode gibt ausserordentlich gute Resultate.

Lippmann und Fleissner benutzen bei dem von ihnen etwas vereinfachten Ofen mit fein vertheiltem Kupfer durchsetzten Asbest an Stelle des platinirten, angeblich weil dieser oft nicht genügende Wirksamkeit zeige oder seine Wirksamkeit verliere.

Ich will hier nebenbei bemerken, dass dem platinirten Asbest der leichter darstellbare und stets wirksame Platinbimstein in groben Stücken bei Weitem vorzuziehen ist.

Aber auch Kopfer hatte bereits in Warren 1864, ihm wohl unbekannt (Ztschr. f. analyt. Chem. 5, 169), einen Vorgänger, der in einem einfachen Ofen im offenen Rohre mit Asbest-Kupferoxyd und Sauer-

stoff verbrannte. Auf seine Methode habe ich noch des Näheren einzugehen, weil er zuerst einen Gedanken verwirklichte, der ausserordentlich nahe liegt und der mich ebenfalls bei der Ausführung der folgenden Versuche leitete, nämlich Kohlenstoff und Wasserstoff gemeinsam mit Schwefel oder mit Halogen in einer Operation zu bestimmen.

Bekanntlich sind sämtliche Methoden zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels in organischen Substanzen umständlich und zeitraubend, jedenfalls mehr als eine einfache Verbrennung. Zieht man dabei noch in Betracht, dass dazu ausserdem noch immer eine gewisse Menge oft kostbarer Substanz verbraucht werden muss, so erscheint die Hoffnung Warren's, dass sein Verfahren allen anderen vorgezogen werden würde, ganz gerechtfertigt. Dass sich diese Hoffnung nicht erfüllt hat, hat wohl in der immer noch zu grossen Umständlichkeit der Methode seinen Grund. Warren verbrennt bei chlorhaltigen Substanzen im Sauerstoffstrom mit Kupferoxydasbest und absorbiert das entbundene Halogen mit besonders zu dem Zweck dargestellten braunen Kupferoxyd, das in einem geeigneten eisernen Kasten bis auf höchstens 350° erhitzt wird, so dass zwar alles Chlor, aber keine Kohlensäure und kein Wasser zurückgehalten wird. Nach der Verbrennung wird das Kupferchlorid aus dem gesammten Rohrinhalt mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen und das Chlor nach bekannten analytischen Methoden bestimmt. Bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen wird Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel benutzt, und das gebildete Bleisulfat mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure als Baryumsulfat gefällt.

Eine gleichzeitige Bestimmung von Halogenen und Schwefel hat Warren nicht versucht, ebensowenig die Bestimmung von Brom oder Jod.

Das Ideal einer Methode der organischen Analyse würde nun offenbar das sein, sämtliche in organischen Verbindungen vorkommende Elemente, d. h. neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff, Stickstoffe, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und etwa vorhandene Aschenbestandtheile in einer einzigen Operation zu bestimmen.

Die Lösung dieses Problems ist meines Wissens bisher nur einmal und zwar von Al. Mitscherlich 1874 versucht worden.

„Die Substanz wird mit Quecksilberoxyd verbrannt und zwar unterhalb der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd zerlegt wird.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 17, 1.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 25, 569.

Es entsteht hierbei Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägung der Kohlensäure und des Wassers wird wie gewöhnlich Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; durch Wägung des Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff festgestellt, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen dieser Menge von der in der Kohlensäure und in dem Wasser vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der zu untersuchenden Kohlenstoffverbindung gefunden. Ist Chlor, Brom oder Jod vorhanden, so verbinden diese sich bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber und werden durch Wägung bestimmt. Schwefel und Phosphor werden in schwefel- und metaphosphorsaures Quecksilberoxyd übergeführt, aus dem die Menge derselben berechnet wird.

Die Verbrennung muss in reinem Stickstoffgas ausgeführt werden. Bei stickstoffhaltigen Substanzen, wobei der Stickstoff eudiometrisch bestimmt wird, in einer Kohlensäureatmosphäre mit einer bekannten Menge Kohlensäure.“

Ich habe bis jetzt noch keinen Chemiker gefunden, der den Muth gehabt hätte, dieses Verfahren zu wiederholen.

Ich wende mich nunmehr zu meinen eigenen Versuchen. Bei einer Arbeit über Eiweissverbindungen, mit der ich seit längerer Zeit beschäftigt bin, war es mir besonders schmerzlich, dass bei der Analyse der nur mühsam zu gewinnenden reinen Substanzen immerhin beträchtliche Mengen verloren gingen. Für die vollständige Analyse einschliesslich der nicht zu entbehrenden Aschenbestimmung — denn selbst wenn die Substanz aschefrei ist, muss das durch eine besondere Operation festgestellt werden — sind etwa 2 g erforderlich. Wenn man bei der Verbrennung im offenen Rohr mit CuO die Aschebestimmung mit der C- und H-Bestimmung verbindet, kommt man zu ungenauen Resultaten, weil die Asche fast stets durch Spuren von Kupferoxyd verunreinigt wird.

Mein erster Gedanke, in den Eiweissverbindungen den Aschegehalt, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel gleichzeitig zu bestimmen, ging nun dahin, die Verbrennung wie Kupfer im Sauerstoffstrom mit Platinasbest oder Platinbimstein vorzunehmen, die gebildete Schwefel- und schweflige Säure durch schwach erhitztes Bleichromat in gewogenen Porzellanschiffchen zurückzuhalten, die etwa gebildeten Oxyde des Stickstoffs nach einem Vorschlage Stein's, da metallisches Kupfer im Sauerstoffstrom nicht anwendbar ist (Ztschr. f. anal. Chem. 8, 83), durch glühendes Tressensilber zu zer-

legen und den gebildeten und durch Sauerstoff verdrängten Stickstoff im Eudiometerrohr aufzufangen.

Der Gedanke an sich war gut, bei der Ausführung stiess ich jedoch alsbald auf Schwierigkeiten.

Zunächst musste die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs ausgeschieden werden, nicht weil die Methode an sich unmöglich erscheint, sondern weil es viel umständlicher ist, sich ganz reinen Sauerstoff darzustellen, als den Stickstoff nach bekannten Methoden zu bestimmen.

Der in den Handel gebrachte, in Stahlbomben comprimirt Sauerstoff enthält noch stets 10 bis 12 Proc. Stickstoff. Ich habe daher, um nicht in den Fehler Mitscherlich's zu verfallen und das Verfahren zu schwerfällig zu machen und von vornherein davon abzuschrecken, von der gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoffs vorläufig überhaupt Abstand genommen; erschien es mir doch immer noch als erstrebenswerthes Ziel, wenigstens die gleichzeitige Bestimmung des Schwefels zu versuchen und an Stelle des Stickstoffs die gleichzeitige Bestimmung der Halogene derart treten zu lassen, dass diese durch vorgelegtes metallisches Silber zurückgehalten würden.

Meine ersten Versuche waren alles Andere als glückverheissend. Das vorgelegte Bleichromat, es befand sich in gewogenen Porzellanschiffchen, die nach dem Versuch zurückgewogen wurden, nahm zwar stets an Gewicht zu, bald war aber die Zunahme zu gross, bald war sie zu gering, gestimmt hat sie nie. Wasser wurde stets zu viel gefunden und jedesmal gab das stark sauer reagirende Wasser deutlich die Schwefelsäure- und Salpetersäurereaction, ohne dass der Gewichtsüberschuss auch nur für den Schwefel ausgereicht hätte.

Merkwürdiger Weise stimmte jedoch stets der Kohlenstoff, es konnte daher weder schweflige noch salpetrige oder Salpetersäure bis in den Kaliapparat gelangt sein. Wo war aber der Schwefel geblieben?

Das Räthsel war bald gelöst, als sich herausstellte, dass der angewandte Platinbimstein beim Ausziehen mit Wasser Schwefelsäure abgab, ausserdem war das vorgelegte Silber durch gebildetes Silbersulfat stark corrodirt.

Es war also durch das fein vertheilte Platin der Schwefel zum Theil zu Schwefelsäure verbrannt und diese von dem Bimstein und dem Silber zurückgehalten worden, ausserdem war ein Theil des Stickstoffs zu Stickstoffdioxid verbrannt, von dem vorgelegten Silber nicht wieder reducirt, sondern

von dem bei der Verbrennung gebildeten Wasser in Salpetersäure übergeführt und von dem Wasser im Chlorcalciumrohr zurückbehalten worden.

Kurze Zeit gab ich mich der Hoffnung hin, man würde den Stickstoff durch das fein vertheilte Platin vollständig in Salpetersäure überführen, durch geeignete Absorptionsmittel absorbiren und wägen und so den Stickstoff bestimmen können. Es wird jedoch, gleichgültig ob man Nitro- oder andere Stickstoffverbindungen verbrennt, immer nur ein Theil des Stickstoffs und zwar etwa ein Fünftel bis höchstens zur Hälfte vollständig oxydirt.

Ich will Sie nun nicht damit ermüden, die weiteren Versuche zu schildern, die nothwendig waren, um schliesslich eine einfache und genaue Methode zu finden, mit der es thatsächlich gelingt, neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Schwefel und die Halogene zu bestimmen, gleichgültig ob sie allein oder zusammen vorkommen und ob die Substanz stickstoffhaltig oder stickstofffrei ist, und Ihnen zum Schluss die fertige Methode beschreiben.

Ich hatte anfangs zu den Versuchen den Kopper'schen Ofen benutzt, da seine Länge aber zur Aufnahme der einzelnen Absorptionsmittel nicht ausreicht, so habe ich mich bald von jeglichem Ofen emancipirt und benutze jetzt eine einfache Eisenrinne, die von 5 mit Fuss versehenen Eisenblechstücken getragen wird.

Diese Eisenbleche dienen gleichzeitig zum Schutz gegen die strahlende Wärme für die kälter zu haltenden Stellen des Verbrennungsrohrs und können für jeden Fall passend aufgestellt und verschoben werden. Als Mittel zur Übertragung des Sauerstoffs kann nicht Platinasbest oder Bimstein dienen, da beide Chlor und Schwefel zurückhalten, sondern Platinschwamm, in der That das sauberste Mittel, das man sich nur vorstellen kann. Der Platinschwamm wird am einfachsten in sehr voluminöser Form durch schroffes Glühen eines beliebigen organischen Platindoppelsalzes erhalten, ich habe das Pyridindoppelsalz benutzt. Da eine Schicht von 6 bis 8 cm vollständig ausreicht, so genügen dazu wenige Gramm. Das Platin wird durch kleine Pfropfen von Platindrahtnetz an seiner Stelle festgehalten. Das Erhitzen des Platins, bis eben zur Rothglut geschieht durch 2 Teclubrenner³⁾ mit länglichem Schlitz.

Die Wärme wird durch einfache mit schmalen Asbeststreifen ausgefüllte Eisen-drähte zusammengehalten. Diese Dächer

stammen von Fritzsche⁴⁾, der bekanntlich vor einiger Zeit eine wenigstens für schwer zersetzliche Substanzen wenig zuverlässige Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von C und N in organischen Verbindungen veröffentlicht hat.

Der Platinschwamm liegt etwa in der Mitte des Rohrs.

In den leeren Raum hinter dem Platin, je leichter flüchtig die zu verbrennende Substanz ist, desto weiter davon entfernt, wird diese in einem gewogenen Platin- oder Porzellanschiffchen eingebracht und dieses nach der Verbrennung zur Bestimmung etwaiger Aschebestandtheile zurückgewogen.

Diese Aschebestimmungen fallen selbst bei Anwendung von 0,15 g Substanz bei ganz geringem Aschegehalt von weniger als $\frac{1}{2}$ Proc. noch absolut genau aus, da die Substanz mit verunreinigenden Substanzen nicht in Berührung kommen kann.

Warren, der zuerst in ähnlicher Weise verbrannte, glaubte aus Besorgniss vor Explosionen das ganze Rohr mit Asbest locker ausfüllen zu müssen.

Diese Besorgniss ist nach meiner Meinung ganz unbegründet. Bekanntlich treten Explosionen in Gemischen von brennbaren Gasen und Sauerstoff nur dann ein, wenn nahezu die Sauerstoffmenge, die zur vollständigen Verbrennung nothwendig ist, getroffen wird. Ist entweder der Sauerstoff oder das brennbare Gas im Überschuss, so kommt es höchstens zu mehr oder weniger lebhaften Verpuffungen, ähnlich den feurigen Schwaden in den Steinkohlengruben im Gegensatz zu den eigentlichen Grubengasexplosionen.

Auch diese Verpuffungen können hier mit Leichtigkeit vermieden werden, wenn man stets für einen Überschuss von Sauerstoff sorgt.

Bei den zahlreichen Verbrennungen, die ich in dieser Art ausgeführt habe, habe ich nur wenige Male schwache Verpuffungen bei sehr flüchtigen Substanzen oder sehr unvorsichtigem Erhitzen beobachtet, so dass das Platin im Rohr etwas nach vorn geschleudert wurde; fast in allen Fällen konnte die Verbrennung jedoch zu Ende geführt werden.

Bei sehr flüchtigen Stoffen wird es aber nothwendig sein, die Substanz erst einzuführen, nachdem das Platin bereits zum Glühen erhitzt ist, und den hinteren Theil des Rohrs mit einer Asbestpappe wie Lippmann zu schützen, oder irgendwie kühl zu halten, eine Vorsichtsmaassregel, die jedoch nur in ganz seltenen Fällen nothwendig sein wird.

Für gewöhnlich genügt es, durch einen

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1892, 235.

Ch. 97.

⁴⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 294, 83.

Brenner mit ganz kleiner Flamme die Substanz allmählich zu verflüchtigen; erhitzt man unvorsichtig, so kann so viel Substanz verflüchtigt werden, dass Sauerstoffmangel eintritt und unverbrannte Substanz über das Platin geht. Es gehört nur wenig Erfahrung dazu, um diesen Übelstand zu vermeiden.

Es ist in allen Fällen gut, die Substanz so weit wie möglich dem Platin zu nähern und durch eine etwas stärkere Flamme am hinteren Ende des Rohrs zu verhindern, dass sich in der Nähe des Stopfens etwa rückwärts diffundirende Substanz oder Zersetzungsproducte condensiren, weil diese dann schwer wieder zu entfernen sind.

Man verfährt nun folgendermaassen. Nachdem die zur Absorption von Schwefel und Halogen dienenden Substanzen in das Rohr eingebracht sind, werden die gewöhnlichen Absorptionsapparate vorgelegt, dann die Substanz, wenn sie nicht zu flüchtig ist, im gewogenen Porzellan- oder Platinschiffchen eingebracht und die Luft durch trockenen Sauerstoff verdrängt. Ist das Rohr damit gefüllt, so wird das Platin zum Glühen erhitzt, während ein lebhafter Sauerstoffstrom das Rohr passirt; der Sauerstoffstrom wird so regulirt, dass man während der ganzen Verbrennung die Blasen im Kaliapparat gerade noch bequem zählen kann.

Jetzt zündet man die Flamme am hintersten Ende des Rohrs an und erhitzt dort so stark, dass man das Rohr unmittelbar am Stopfen noch eben berühren kann. Ist das eingetreten, so zündet man einen vierten Bunsenbrenner an, und je nach der Flüchtigkeit der Substanz nähert man schneller oder langsamer diese kleine oder grössere Flamme dem Schiffchen. Es ist das Sache bald zu erlangender Erfahrung.

Während die Verbrennung im Verbrennungsofen bekanntlich stete Aufmerksamkeit und Anwesenheit des Experimentators erfordert, verläuft hier die Verbrennung um so besser, je weniger man sich darum bekümmert. Ich gehe bei meinen Verbrennungen, die ich auf dem gewöhnlichen Arbeitsplatz vornehme, stets anderen Laboratoriumsarbeiten nach und rücke nur alle Viertelstunden etwa die Flamme um einige mm vor, nur darauf achtend, dass der Sauerstoffstrom constant bleibt.

Die Verbrennung verläuft ganz regelmässig meist unter starker Verkohlung. Ist die Verkohlung vollständig, dann ist jede weitere besondere Vorsicht unnöthig; man macht die Flamme hoch, stülpt auch über den hinteren Theil des Rohrs ein Eisendach und dann geht die vollständige Verbrennung in überraschend kurzer Zeit vor sich, indem

man von Zeit zu Zeit den Brenner entsprechend vorwärts schiebt.

Ich wende mich nun zur Besprechung der einzelnen Absorptionsmittel.

Für Wasser und Kohlensäure dienen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat beliebiger Construction.

Der einfachste Fall ist, die zu verbrennende Substanz enthält neben C und H (O) nur Halogen.

Zur Absorption des Halogens dient moleculares Silber in kleinen, aus Silberblech in einfacher Weise zusammengebogenen Silberschiffchen. Die Schiffchen werden in Wägegäschchen gewogen, die auf einer Seite 2 kleine Glasfüsse tragen, um sie bequem auf die Waage stellen zu können.

Zwei derartige gewogene Silberschiffchen werden in das Verbrennungsrohr einige Centimeter entfernt von dem Platinschwamm eingebracht und durch eine ganz kleine Técluf Flamme mit Schlitz auf etwa 300° erwärmt; um die Wärme zusammenzuhalten, wird ein Eisendach darüber gelegt. Man hält die Temperatur wie gesagt auf etwa 300°, jedoch schadet auch stärkeres Erhitzen nichts, nur muss man Sorge tragen, dass das gebildete Halogensilber nicht zum Schmelzen kommt, weil sonst beim Erkalten die Schiffchen am Glasrohr anbacken und Verluste entstehen können.

Fast das gesammte Halogen wird schon vom ersten Schiffchen zurückgehalten, im zweiten Schiffchen findet man höchstens $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge, ein drittes Schiffchen nimmt nichts mehr auf.

Nach der Verbrennung wird der Sauerstoff durch Luft ersetzt, während man gleichzeitig die Flammen löscht und das Rohr erkalten lässt. Die Apparate werden abgenommen, die Silberschiffchen in dieselben Wägegäschchen gebracht und zurückgewogen. Die Gewichtszunahme ergibt die Menge des Halogens. Die Resultate sind, ich will Sie hier mit Beleganalysen nicht ermüden, absolut genau.

Die ganze Bestimmung verlangt demnach nur 4 Wägungen mehr als eine gewöhnliche Verbrennung. Ist gleichzeitig Stickstoff in der zu verbrennenden Substanz vorhanden, so muss das gebildete NO₂ zurückgehalten werden. Das geschieht durch 2 mit Bleisuperoxyd beschickte, auf etwa 150° erwärmte Porzellanschiffchen, das zweite Schiffchen nimmt höchstens noch um etwa 1 mg zu, ein drittes Schiffchen nichts. Es ist beim Erwärmen keine besondere Schutzvorrichtung, wie sie Warren und Kopfer in ihren eisernen Kästen benutzen, nothwendig, sondern es genügt ein kleiner niedriger Brenner mit

niedriger Flamme, der betreffende Theil des Rohrs wird mit dem Eisendach bedeckt; man prüft von Zeit zu Zeit, dass man das Rohr noch eben mit der Hand berühren kann; es hat dann die richtige Temperatur.

Ich habe in allen Fällen auch diese Porzellanschiffchen gewogen und nach der Verbrennung zurückgewogen.

Um mich zu überzeugen, dass die Gewichtszunahme nur durch NO_2 -Aufnahme bedingt ist, man könnte auch an die Absorption von Kohlensäure und vom Silber nicht absorbirtes Halogen denken, habe ich das Bleisuperoxyd mit 33 proc. Alkohol aufgenommen, der das gebildete Bleinitrat löst. Wasser ist nicht anwendbar, weil sich damit basische Salze bilden.

Füllt man die Flüssigkeit auf 100 cc auf, filtrirt einen aliquoten Theil ab, dampft in einer gewogenen Platinschale ein, so ergibt die Gewichtszunahme berechnet auf 100 cc die Menge des gebildeten Bleinitrats, diese steht in absoluter Übereinstimmung mit der durch NO_2 -Aufnahme bewirkten Gewichtszunahme der Schiffchen.

Bisweilen geschieht es, dass der filtrirende Alkohol durch fein vertheiltes PbO_2 trübe durchs Filter geht. Es ist dann meist nicht praktisch, durch nochmaliges Filtriren klären zu wollen, sondern man dampft besser einen abgemessenen Theil auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand, ohne ihn aufzurühren, mehrmals mit 33 proc. Alkohol aus, die Flüssigkeit geht dann stets klar durchs Filter und der Rückstand wird wie vorher gewogen.

Ebenso einfach ist die Bestimmung des Schwefels.

Enthält die Substanz ausser C, H und etwa Sauerstoff nur Schwefel, so wird genau in derselben Weise, wie eben beschrieben, verfahren. Der grösste Theil des Schwefels, manchmal sogar der gesammte Schwefel, es richtet sich das mit nach der Menge des gebildeten Wassers und nach dem zufällig getroffenen Sauerstoffüberschuss, verbrennt im Sauerstoffstrom mit Platinschwamm zu Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird vollständig von den beiden Silberschiffchen zurückgehalten, die Gewichtszunahme ist als SO_4 zu berechnen. Die Silberschiffchen sind ebenfalls auf etwa 300° zu erhitzen, bei niedrigerer Temperatur beobachtet man an den kälteren Theilen des Rohrs Tropfen von Schwefelsäure.

Ein Theil des Schwefels, gewöhnlich $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$, verbrennt aber nur zu SO_3 , das vollständig von zwei vorgelegten PbO_2 -Schiffchen absorbirt wird. Die Gewichtszunahme dieser Schiffchen ist als SO_3 zu berechnen.

Die Schwefelbestimmungen sind absolut genau.

Ist die zu verbrennende Substanz gleichzeitig stickstoffhaltig, so wird der zu NO_2 verbrennende Theil des Stickstoffs ebenfalls von dem PbO_2 absorbirt. Man hat dann, wie beschrieben, mit 33 proc. Alkohol, worin Bleisulfat absolut unlöslich ist, zu extrahiren, auf 100 cc aufzufüllen und einen aliquoten Theil einzudampfen. Das so erhaltene auf die Gesamtmenge umgerechnete Bleinitrat ergibt die Menge NO_2 , die von der Gewichtszunahme der PbO_2 -Schiffchen abzuziehen ist. Der bleibende Rest der Gewichtszunahme ist als SO_2 zu berechnen.

Obwohl die Resultate sehr genau ausfallen, kann man die Analyse noch dadurch controliren, dass man das Bleisuperoxyd mit starker Kaliumbicarbonatlösung unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt, entweder auf 100 cc auffüllt und, um das Auswaschen zu sparen, nur einen aliquoten Theil filtrirt und zur Schwefelbestimmung benutzt. Da die Flüssigkeit aber leicht filtrirt, kann man auch die ganze Menge filtriren und nach genügendem Auswaschen mit Salzsäure ansäuern und mit Chlorbaryum ausfällen. Nach meinen Erfahrungen ist diese doppelte Schwefelbestimmung überflüssig, da man nach der ersten einfacheren Methode vollständig genaue Resultate erhält.

Auch die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel neben C, H und bez. O ist eine ausserordentlich einfache Sache.

Vorgelegt werden 2 Silberschiffchen mit molecularem Silber und 2 Porzellanschiffchen mit Bleisuperoxyd, sämmtliche Schiffchen natürlich gewogen.

Die Silberschiffchen nehmen das ganze Halogen auf und den grössten Theil, manchmal sogar die ganze Menge des Schwefels als schwefelsaures Silber. Ihre Gewichtszunahme besteht daher aus Halogen + SO_4 . Die Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen besteht in SO_2 . Um das von den Silberschiffchen aufgenommene Halogen vom Schwefel zu trennen, verfährt man am einfachsten der Art, dass man die vorsichtig herausgenommenen Schiffchen, nachdem sie natürlich zurückgewogen sind, in engen Reagenzgläsern mit ganz verdünnter schwefelsäurefreier Cyankaliumlösung übergiesst und verkorkt einige Stunden stehen lässt. Das Halogensilber und das schwefelsaure Silber gehen in Lösung, die filtrirte Lösung mit den Waschwässern wird, natürlich mit der nöthigen Vorsicht, mit Salzsäure angesäuert, die Blausäure im Abzuge weggekocht, vom ausgeschiedenen Halogensilber abfiltrirt und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlor-

baryum gefällt und bestimmt. Daraus berechnet sich die Menge des Schwefels. Diese Menge und die Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen, als SO_2 berechnet, ergibt genau die Gesamtmenge des Schwefels.

Zieht man von der Gewichtszunahme der Silberschiffchen die darin gefundene Menge Schwefel, als SO_4 berechnet, ab, so erhält man das Gewicht des Halogens. Die Bestimmungen fallen vollkommen genau aus.

Ich habe auch versucht, das Halogensilber aus der Cyankaliumlösung erst durch Salpetersäure zu fällen und zu bestimmen, habe damit aber weniger genaue Resultate erhalten und aus nicht aufgeklärtem Grunde stets zuviel Halogen gefunden. Ausserdem muss dann das Filtrat vor der Fällung der Schwefelsäure zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure abgedampft werden, diese Methode ist daher nicht zu empfehlen.

Der letzte und complicirteste Fall ist nun der, dass die Substanz neben (C, H, O) Halogen und Schwefel auch noch Stickstoff enthält.

In diesem Falle nehmen die Bleisuperoxydschiffchen ausser dem SO_2 auch NO_2 auf, man hat dann diese, wie beschrieben, mit 33 proc. Alkohol zu extrahiren, auf 100 cc aufzufüllen, einen aliquoten Theil einzudampfen, das gefundene Bleinitrat als NO_2 auf die Gesamtmenge zu berechnen und von der Zunahme der Bleisuperoxydschiffchen abzuziehen, die bleibende Gewichtszunahme ist SO_2 .

Als Beispiel dieses complicirtesten Falles diene die Analyse des p-Bromphenylsulfo-carbanilids

Angewandt:	$\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$
Gefunden:	$\text{H}_2\text{O} = 0,2027$
	$\text{H} = 0,005677 = 2,80 \text{ Proc.}$
	$\text{CO}_2 = 0,3006$
	$\text{C} = 0,081982 = 40,44 \text{ Proc.}$
Zunahme des 1. Silberschiffchens	$= 0,1176$
- - 2. -	$= 0,0080$
	$\text{SO}_4 + \text{Br} = 0,1256$
Zunahme des 1. Bleisuperoxydschiffch.	$= 0,01590$
- - 2. -	$= 0,00100$
	$\text{NO}_2 + \text{SO}_2 = 0,01690$
Bleinitrat in 94,2 cc	$= 0,0353$
- - 100 -	$= 0,0382$
daraus folgt NO_2	$= 0,01061$
$\text{NO}_2 + \text{SO}_2$	$= 0,01690$
NO_2	$= 0,01061$
	$\text{SO}_2 = 0,00629$
	$\text{S} = 0,003145 = 1,55 \text{ Proc.}$
BaSO_4	$= 0,0998$
SO_4	$= 0,04112$
S	$= 0,01371$
	$= 6,76 \text{ Proc.}$
$\text{SO}_4 + \text{Br}$	$= 0,12560$
SO_4	$= 0,04112$
Br	$= 0,08448 = 41,67 \text{ Proc.}$

Berechnet:	Gefunden:
$\text{H} = 2,59 \text{ Proc.}$	$2,80 \text{ Proc.}$
$\text{C} = 40,41$	$40,44$
$\text{S} = 8,29$	$8,31$
$\text{Br} = 41,45$	$41,67$

Zum Schluss stelle ich noch einmal die Vortheile des geschilderten Verfahrens zusammen:

Ersparniss an Mühe, Zeit, Material und Gas, Entbehrlichkeit eines Verbrennungsofens und eines besonderen Verbrennungsraumes, Schonung der Glasröhren — ich habe bis zu 25 Verbrennungen mit demselben Rohre ausgeführt — und endlich grosse Genauigkeit der erzielten Resultate.

Ich glaube daher mit denselben Worten wie s. Z. Warren meinen Vortrag schliessen zu können, nämlich, dass ich die Hoffnung hege, das geschilderte Verfahren werde allen andern vorgezogen werden.

Endlich will ich nicht verfehlen, Herrn Dr. Göhlich, der mich bei der Ausarbeitung der Methode mit unermüdlichem Eifer unterstützt hat, auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank auszusprechen.

Die zu dem geschilderten Verfahren dienenden einfachen Vorrichtungen können von der Firma Kachler u. Martini, Berlin, Wilhelmstr. 50, bezogen werden.

Stellvertretender Vorsitzender C. Duisberg: M. Herren, Sie haben durch Ihren Beifall dem Herrn Vortragenden bereits den Dank für seinen interessanten Vortrag abgestattet. Ich möchte aber auch den Dank der organischen chemischen Industrie dafür hinzufügen, dass Herr Professor Dennstedt sich einer Aufgabe unterzogen hat, die für uns organische Chemiker von höchster Bedeutung ist. Während die anorganische Chemie bekanntlich in der exactesten Weise analysiren kann und die Preise für die dort fabricirten Producte sehr niedrig sind, können wir organischen Chemiker, die wir gewöhnlich mit Substanzen zu rechnen haben, von denen 1 k so viel kostet wie bei den Anorganikern 100 k, unsere Processe noch nicht so genau, wie dies erforderlich wäre, kontrolliren. Es fehlt an einfachen Analysen und wer da weiss, wie wichtig für den organischen Betrieb die analytische Kontrolle der Rohmaterialien wie der Zwischenprocesse ist, wer andererseits weiss, wie sehr der organische Chemiker das Analysiren überhaupt hasst, der begrüsst mit Freuden jede Gelegenheit, um eine vereinfachte Analyse kennen zu lernen. Also nochmals auch im Namen der organischen Chemiker den besten Dank.

Ich eröffne die Discussion und frage, ob einer der Herren das Wort wünscht.

Herr Dr. W. Leybold: Ich möchte mir die Anfrage erlauben, ob diese Analysen mit selbstgefertigtem Sauerstoffe vorgenommen sind oder mit dem Handelssauerstoff. Ich kann bestätigen, dass der letztere nur 88 bis 92 Proc. Sauerstoff enthält, der Rest ist Stickstoff. Ich habe den Experimenten, die sich hiermit beschäftigten, in London beige- wohnt. Es ist danach ausgeschlossen, auf diese Art einen reinen Sauerstoff herzustellen.

Herr Professor Dr. Dennstedt: Ich habe immer den Elkan'schen Sauerstoff angewandt, den ich nur loben kann. Der Sauerstoff ist ausserordentlich rein, und ich habe ihn immer dem selbstdargestellten Sauerstoff vorge- zogen. Alle derartigen Verbrennungen sind mit solchem Sauerstoff vorgenommen worden, und ich habe nicht die geringste Beobachtung gemacht, dass irgend eine Verunreinigung stattgefunden hätte. Selbstverständlich ist der Sauerstoff durch entsprechende Apparate gereinigt worden, hat aber immer seinen Zweck erfüllt.

Stellvertretender Vorsitzender C. Duis- berg: Wenn Niemand mehr das Wort wünscht, bitte ich Herrn Dr. Leybold, das Wort zu seinem Vortrage zu nehmen.

Herr Dr. Leybold:

Chemische Processe in der Gasanstalt.

Meine Herren! Ich möchte mir erlauben, Ihnen hier Einiges aus der Thätigkeit des Chemikers im Betrieb des Gaswerks vorzu- tragen. Die Fabrikation des Leuchtgasen ist bekanntlich einer der grössten Zweige der chemischen Industrie geworden; die Ein- führung geschah von England her, wo 1814 schon eine Ortschaft mittels Gas beleuchtet wurde und 1823 schon über 50 Städte diese Beleuchtung besaßen. In Deutschland war Hannover die erste Stadt, welche 1825 eine Gasanstalt erbaute, und zwar geschah dies ebenso wie 1826 in Berlin durch die Imperial Continental Gas Association, welche auch jetzt noch in beiden Städten Werke im Besitz hat. Hamburg folgte erst 1844, indem der Gesellschaft „Gascompagnie“ die Versorgung der Stadt mit Leuchtgas auf die Dauer von 30 Jahren übertragen wurde. Seitdem hat sich in stetiger Entwicklung der Gasverbrauch so vergrössert, dass Ham- burg 1896 etwa 41 Millionen cbm Gas pro- ducirte und etwa 27 500 Laternen auf den Strassen besitzt. Wohl trat 1891 infolge des Zusammenstossens verschiedener Um- stände, wie mitteleuropäischer Zeit, Entwick- lung des elektrischen Lichts, schlechter Ge-

schäftslage, in den meisten Gaswerken ein Stillstand in der Vergrösserung oder sogar ein geringer Rückgang ein, so z. B. in Hamburg von etwa 4 Proc. Aber infolge des allgemeinen Mehrbedarfs an Licht, infolge der Entwicklung der Glühlichtbeleuchtung und besonders der Verwendung des Leucht- gasen im Haushalt wie in der Technik, zum Kochen und Heizen wie für den Betrieb der Gasmotoren hat sich der Rückgang in den meisten Städten nahezu ausgeglichen. Es hat sich die anfängliche Befürchtung, dass die Elektrizitätswerke die Gaswerke ver- drängen würden, durchaus nicht bestä- tigt, sondern beide wachsen nebenein- ander. Es ist richtig, dass hier in Ham- burg in Bezug auf Förderung des Gasver- brauchs noch viel zu thun übrig bleibt gegenüber anderen Städten, z. B. in Belgien oder in England. Vergleicht man z. B. den Gasconsum Hamburgs mit etwa 41 Millionen cbm auf etwa 600 000 Einwohner mit der Leistung der städtischen Gaswerke Brüssel, welche innerhalb der Boulevards auf 191 000 Einwohner 33 Millionen cbm abgeben, so bedeutet dies auf den Einwohner und das Jahr in Hamburg etwa 70 cbm, in Brüssel 172 cbm. Allerdings ist hierbei zu bemerken, dass die städtische Gasanstalt Brüssel nur den dichtest bevölkerten Theil als Absatz- gebiet besitzt, während Hamburg ausgedehnte Vororte mit versorgt. Immerhin bleibt der grosse Unterschied bemerkenswerth und die Förderung des Gasconsums in Hamburg hat noch ein weites Feld vor sich.

Es ist nun dem Chemiker merkwürdig, dass die Chemie sich mit diesem wichtigen Zweige der chemischen Industrie lange Jahre hindurch verhältnissmässig wenig beschäf- tigte, und auch jetzt noch haben nur die grössten Gaswerke Deutschlands und die- jenigen, welche eine Specialität an Leucht- gas herstellen, einen Chemiker. Es sind dies Berlin, städtische Gasanstalt, Hamburg, Köln, Dresden, Leipzig, Frankfurt a. M., Con- tinental-Gasgesellschaft in Dessau, Bremen, Krupp in Essen, im Ganzen etwa 10 bis 12. Und doch bietet die Gasanstalt dem Chemiker ein reiches Feld für seine Thätig- keit, vom Ankauf der Kohlen an bis zu der Wahl der Brenner auf den Strassen- laternen.

Die Fabrikation des Leuchtgasen hat sich bekanntlich in den letzten beiden Jahrzehnten durchaus nicht vereinfacht; die Methoden der Reinigung blieben wohl die gleichen im Princip, aber die Apparate sind wesentlich complicirter geworden. Es liegt das haupt- sächlich in dem Bestreben, auf kleineren Grundflächen grosse Leistungen zu erzielen.