



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

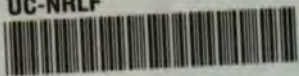
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

UC-NRLF

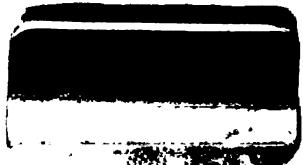


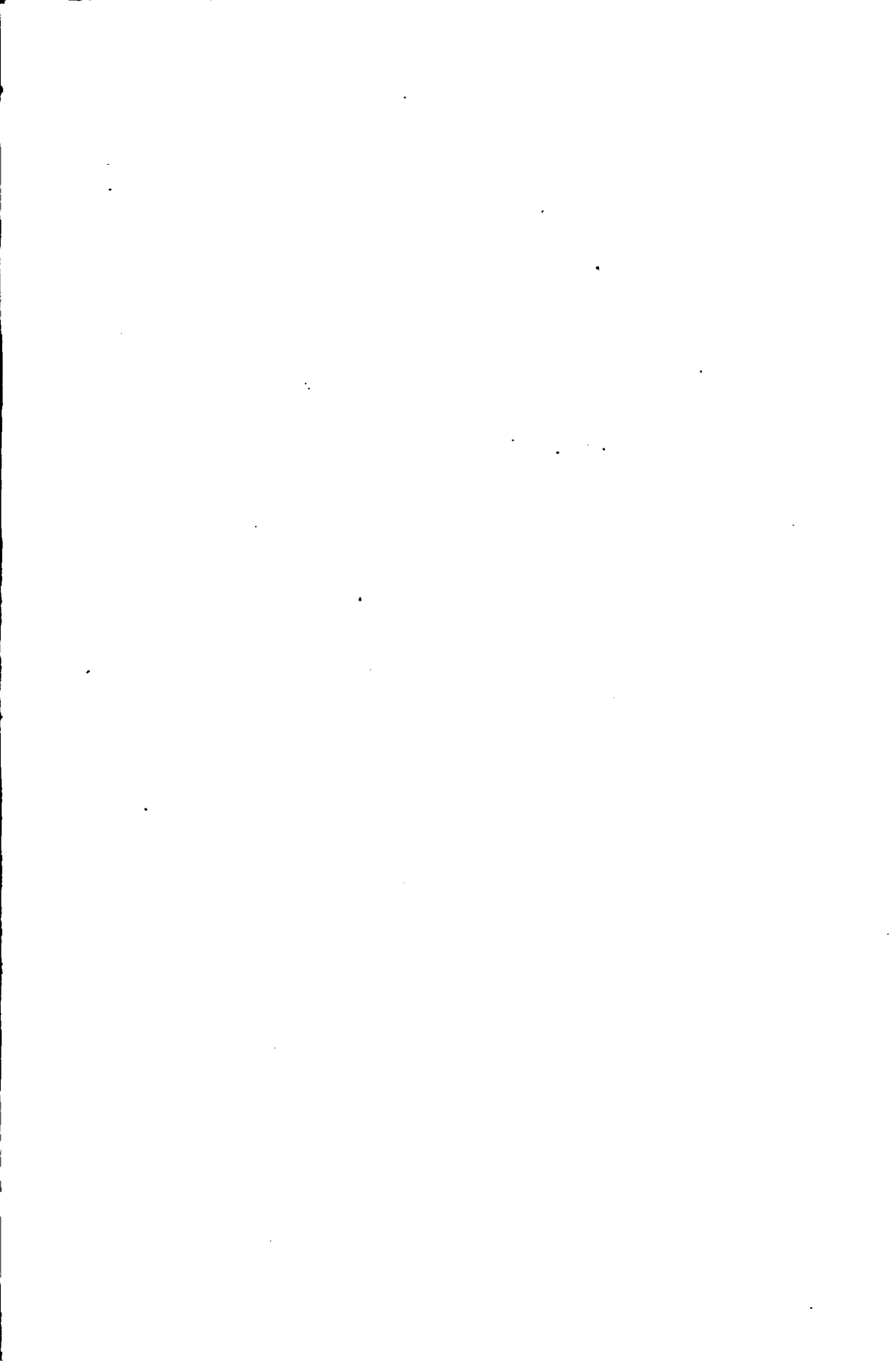
8 4 501 564

YD 04900

e

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received August .1900.
Accession No. 80696 . Class No.





DIE ENTWICKELUNG
DER
Organischen Elementaranalyse.

VON

PROF. DR. M. DENNSTEDT,
DIREKTOR DES CHEMISCHEN STAATS-LABORATORIUMS IN HAMBURG.

MIT 14 ABBILDUNGEN.

Sonderausgabe
aus der
Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von Prof. Dr. **FELIX B. AHRENS.**

Band IV.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1899.

7249
L.

80696

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

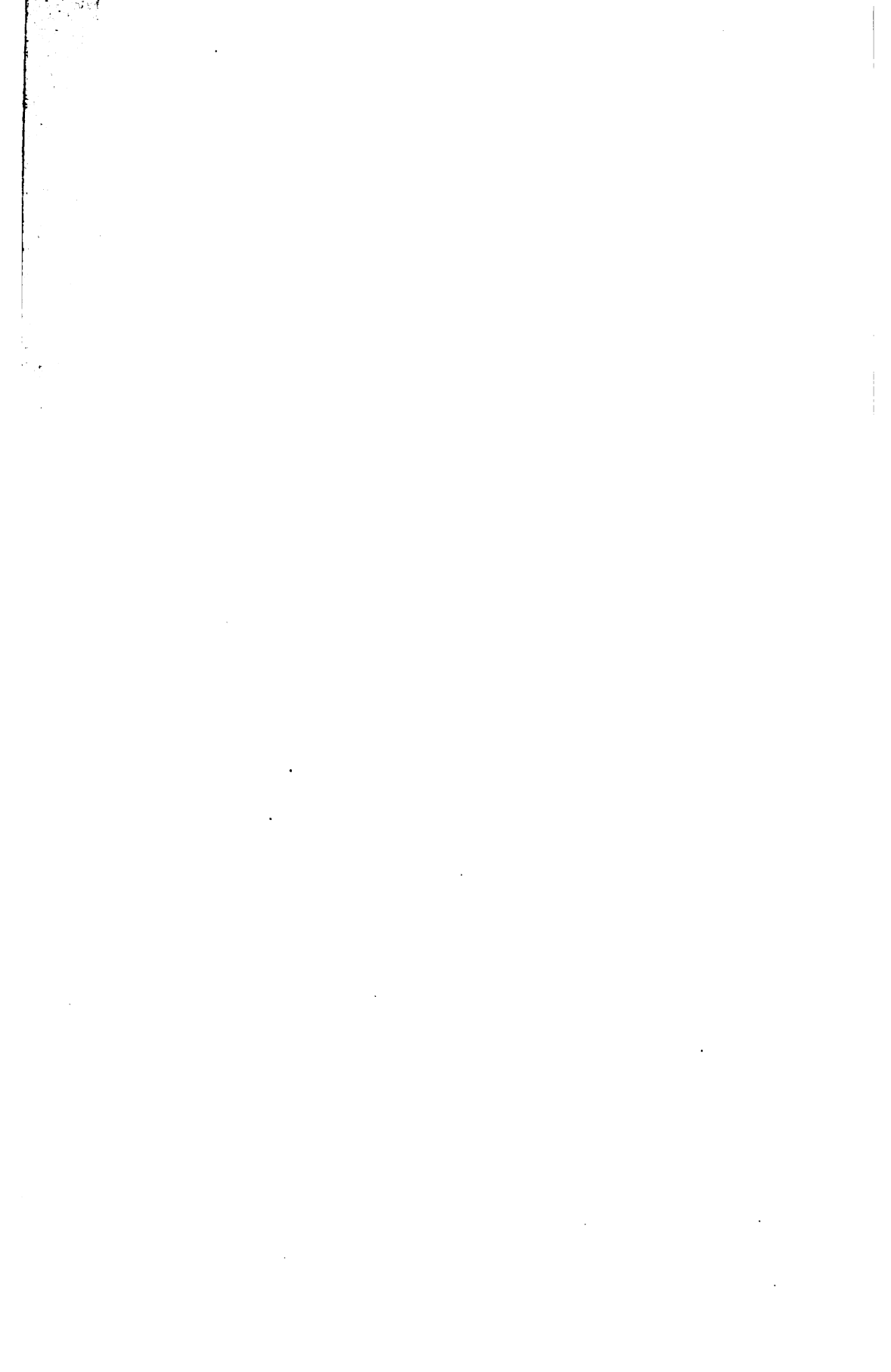
CP

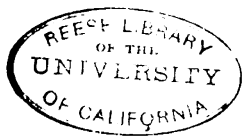
Inhalt.

	Seite
1. Lavoisier	1
2. Liebig	8
3. Dumas	29
4. Varrentrapp-Will	42
5. Kjeldahl	50
6. Carius	58
7. Brunner	71
8. Kopfer	74
9. Bestimmung von Schwefel und Halogen durch Oxydation mit freiem Sauerstoff	86
10. Methoden zur direkten Bestimmung des Sauerstoffs und andere von den gewöhnlichen abweichende Verfahren	90
11. Schluss	94



31. fa. - 00. m + m - 3.00 + 1.00 m. Chem. dept.





Lavoisier.

Die Geschichte der organischen Elementaranalyse beginnt mit Lavoisier.

Aus der Beobachtung, dass organische Substanzen bei der Verbrennung Wasser und fixe Luft, das ist Kohlensäure, bilden, schloss er, dass sie brennbare Luft, das ist Wasserstoff, und Kohlenstoff enthalten.

Im Jahre 1781 gelang es ihm, durch Verbrennung von Kohle im bekannten Volumen Sauerstoff unter Berücksichtigung des dabei gebildeten, durch den Gehalt der Kohle an Wasserstoff bedingten Wassers die Zusammensetzung der Kohlensäure ziemlich richtig zu bestimmen, den Kohlenstoff zu 28 %, den Sauerstoff zu 72 % statt 27,27 % und 72,73 %. Ebenso ist die quantitative Zusammensetzung des Wassers etwa zu derselben Zeit zuerst von Cavendish und später von Lavoisier annähernd richtig festgestellt worden.

Nachdem so die Daten zur Analyse nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltender Verbindungen gegeben waren, war ihre Anwendung zur Bestimmung dieser Elemente durch Verbrennung gewogener Substanzmengen, Aufsammeln und Wägen des gebildeten Wassers und der Kohlensäure für Lavoisier ein selbstverständlicher Schritt.

Leicht verbrennliche Substanzen, wie vegetabilische Oele, Alkohol, Aether, unterwarf er der Analyse, wenn auch nur teilweise mit Erfolg, zumal er sie nur als aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend ansah. Die zuerst zur Verbrennung des Oels von ihm benutzte, hier im Bilde

(Fig. 1) vorgeführte Einrichtung zwingt trotz ihrer Schwerfälligkeit zur Bewunderung, zeigt sie doch in Wesen und Anordnung schon den Keim der noch heute üblichen Methoden. Auf der Abbildung links sehen wir einen der beiden mit Sauerstoff gefüllten Gasometer. Das in dem Rohre 1 bis 2 durch ein zerfliessliches Salz getrocknete Gas tritt in den eigentlichen, durch einen Glascylinder umschlossenen Verbrennungsraum, wo in einer aus dem Behälter 3 durch eine Heber- vorrichtung gespeisten Lampe das gewogene Oel mit dem zugeführten

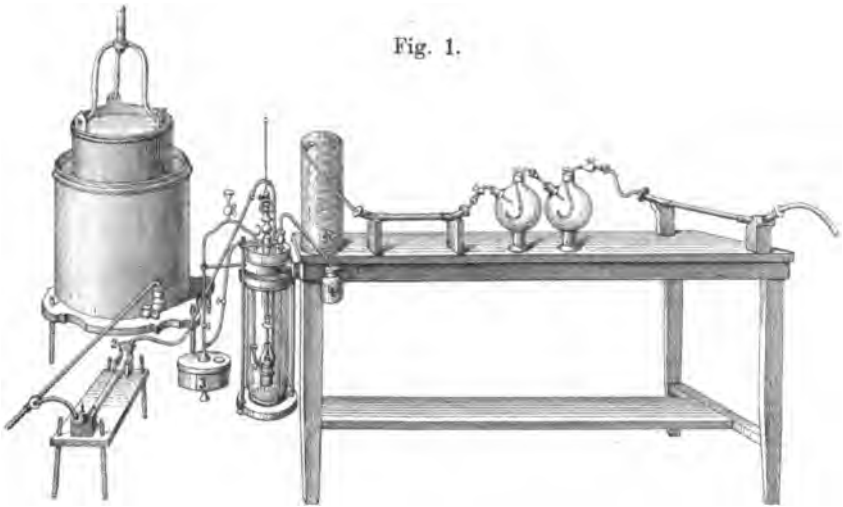


Fig. 1.

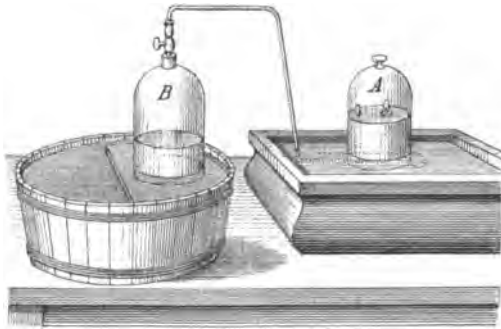
Ältester Verbrennungsapparat von Lavoisier.

Sauerstoff verbrennt. Das gebildete Wasser wird grösstenteils in dem kleinen Gefässe 4 mit angehängtem Schlangenkühler 5 verdichtet und zurückgehalten, während die Kohlensäure mit dem überschüssigen Sauerstoff, nachdem sie in einem zweiten Trockenrohr von Wasserdampf befreit worden ist, in die zum Teil mit Kalilauge gefüllten Kugelapparate zur Absorption der Kohlensäure tritt. Diese Kugelapparate erinnern schon an spätere Einrichtungen, nur fällt an ihnen auf, dass die Gase nicht in Blasen durch die Flüssigkeit treten, sondern darüber hinwegstreichen. Es nimmt daher nicht wunder, dass zur vollständigen Absorption der Kohlensäure deren nicht weniger als neun notwendig sind, erst in einem zehnten wird klares Kalkwasser nicht mehr getrübt. An die letzte Kugel schliesst sich noch ein Trockenrohr, um die durch den Gasstrom mitgerissene Feuchtigkeit

festzuhalten. Die einzelnen Teile des Apparates werden selbstverständlich vor Beginn des Versuchs gewogen und gestatten daher, das Gewicht des verbrannten Oels und der erhaltenen Verbrennungsprodukte zu bestimmen.

Da jedoch in dem beschriebenen Apparate die Verbrennung leicht flüchtiger Substanzen wie Alkohol und Aether nicht gelang, so benutzte Lavoisier später 1784¹⁾ die in Fig. 2 abgebildete Vorrichtung. Die Verbrennung geschieht in der zum Teil mit Sauerstoff gefüllten, über Quecksilber abgesperrten Glocke A aus einer kleinen gewogenen Lampe, während aus einer zweiten Glocke B der über Wasser befindliche Sauerstoff zugeführt wird. Die Menge der ver-

Fig. 2.



Spätere Verbrennung nach Lavoisier.

brannten Substanz wird durch Zurückwägen der Lampe, das Volumen der gebildeten Kohlensäure durch Absorption mit Kalilauge und das gebildete Wasser aus dem verbrauchten Sauerstoffe berechnet.

Viel Freude scheint Lavoisier jedoch an dieser Methode, den Weingeist zu verbrennen, nicht gehabt zu haben, denn er gibt selber an, dass dieser Versuch verschiedener kleiner Zufälle wegen nicht immer gelinge; das Gewöhnlichste sei, dass die Glocke entzwei gehe, und nur einmal sei der Versuch gänzlich geglückt.

Das Verhältnis des Kohlenstoffs zum Wasserstoff findet Lavoisier im Weingeiste wie 3,6 : 1, und er erhält an Wasser $\frac{1}{8}$ mehr, als der verbrannte Weingeist ausmacht, gewiss bei den zu überwindenden Schwierigkeiten ein nicht zu unterschätzendes Resultat.

Es scheint, dass sich Lavoisier bis an sein Lebensende mit der Analyse organischer Substanzen durch Verbrennung beschäftigt

habe. In den noch erhaltenen, von ihm hinterlassenen Laboratoriumsregistern aus dem Jahre 1788²⁾ ist eine ganze Reihe derartiger Versuche beschrieben.

Nur benützt er nicht mehr gasförmigen Sauerstoff oder Luft, sondern Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd und Braunstein, ja sogar chlorsaures Kalium, womit er die organischen Substanzen glüht oder erhitzt, nachdem er vorher festgestellt hat, wieviel Sauerstoff diese Oxyde oder Salze dabei abgeben. Merkwürdigerweise verzichtet er hier ebenso wie bei der Verbrennung des Alkohols auf die direkte Wägung des gebildeten Wassers, die er schon bei seinen ersten Versuchen vorgenommen hatte. Namentlich hat ihn die Analyse des Zuckers beschäftigt, wie früher die des Alkohols, offenbar weil er so den Erscheinungen der alkoholischen Gärung näher zu kommen hoffte.

Es gelang jedoch Lavoisier nicht, die sich ihm entgegenstellenden Schwierigkeiten zu überwinden, zum Teil deshalb, weil der in den Metalloxyden vorhandene Sauerstoff für die Verbrennung der in abnorm grosser Menge angewandten Substanzen, z. B. 1000 g Zucker, überhaupt nicht ausreichte.

Die so gewonnenen Resultate entbehren daher jeglichen Wertes, wie auch die Versuche selbst, die erst viele Jahre nach Lavoisiers Tode bekannt wurden, für die Entwicklung der Elementaranalyse ganz ohne Bedeutung geblieben sind. Trotzdem sehen wir mit staunender Bewunderung auf diesen grossen Geist, der, auch hier weit seiner Zeit vorausseilend, nicht nur das Baumaterial für die Entwicklung der organischen Analyse herbeischafft, sondern auch ihr Wesen, nämlich die Bestimmung des Wasserstoffs als Wasser, die des Kohlenstoffs als Kohlensäure, in voller Schärfe erfasst und die späteren Methoden, die nicht zum mindesten das Gedeihen der organischen Chemie bedingten, man möchte fast sagen vorausahnte.

Nur wenige Arbeiten können als unmittelbare Fortsetzung der Lavoisierschen Versuche angesehen werden, wobei zum Teil die alte Methode, organische Stoffe zu analysieren, mit der Verbrennungsanalyse zu kombinieren versucht wird. Zu jener Zeit war man der Meinung, dass die bei der trockenen Destillation entstehenden Produkte, nämlich das „Phlegma“ oder die wässrige Flüssigkeit, das „Oel“, die in der Retorte zurückbleibende „Kohle“ und die „elastischen Flüssigkeiten“ gewissermassen Bestandteile der organischen Substanzen seien, und dass man daher aus deren Menge und Art auch einen Schluss auf die Zusammensetzung der zersetzten Stoffe ziehen könne. Die älteste, sich an Lavoisier anlehrende Analyse dieser Art dürfte

Fourcroys³⁾ Untersuchung der Chinarinde von St. Domingo aus dem Jahre 1794 sein. Die Zersetzungsprodukte werden zwar noch in der gebräuchlichen Weise gesammelt, aber doch schon eine direkte Wägung der von Kalkwasser absorbierten Kohlensäure und eine nähere Untersuchung der entstandenen Gase vorgenommen.

Der Verfasser beantwortet die Frage, ob diese Destillation der Chinarinde eine genaue Bestimmung der Beschaffenheit und besonders der Verhältnisse der sie zusammensetzenden Stoffe geben könne, zwar selbst verneinend, spricht aber die Hoffnung aus, dass man auf diesem Wege die Mittel finden werde, die vier oder fünf Grundstoffe, die die Grundlage aller organischen Körper ausmachen, vollkommen voneinander zu scheiden.

Auch Saussure hat sich mit ähnlichen Versuchen zur Zerlegung des Alkohols und Aethers beschäftigt. Er leitet die durch Erhitzung gebildeten Dämpfe durch ein glühendes Porzellanrohr. Die Analyse der neben anderen Produkten entstandenen Gase ergab wenigstens das eine brauchbare Resultat, dass die analysierten Substanzen Sauerstoff enthalten mussten. 1811 veröffentlicht Michelotti⁴⁾ in den Memoiren der Akademie von Turin eine in ähnlicher Weise ausgeführte Analyse des Leims, wobei die Substanz in zwei erhitzten Glasröhren mit einer gemessenen Menge Sauerstoff unvollkommen verbrannt wurde. Die Kohlensäure wurde in Kalkwasser aufgesammelt. Aus dieser und der Menge des verbrannten Sauerstoffs, dem unverbrannten Rückstande, der Asche, dem kohlen-sauren Ammoniak und dem Wasser berechnet er die Zusammensetzung des Leims. Zwar hatte die zweite Glasröhre gegen „die vereinte Wirkung des inneren und äusseren Feuers nicht standgehalten, sie öffnete sich“! Er fährt dann fort: „Sogleich verschloss ich das Gasometer und die entstandene kleine Oeffnung und zog den Ofen zurück. Obgleich die Oeffnung unbeträchtlich war, ging doch etwas Gas und dampfförmige Substanz verloren. Diesen Verlust an Gas suchte ich genau zu schätzen u. s. w.“ Die Schätzung scheint aber nicht übermässig richtig ausgefallen zu sein, denn die Resultate, obwohl die Prozente auf drei Decimalen ausgerechnet sind, bleiben weit hinter den allerbescheidensten Ansprüchen zurück.

Trotzdem verdient die Arbeit für jene Zeit alle Anerkennung; die Möglichkeit so oder in ähnlicher Weise zu angenäherten Resultaten zu gelangen, war gar nicht ganz ausgeschlossen, und es ist nur zu bedauern, dass es der Experimentator bei dem einen missglückten Versuche bewenden liess.

Sehr interessant ist, wie er den Fehler, der durch die im Apparat

vorhandene Luft, die sich natürlich dem zurückzumessenden Sauerstoff beimengt, bedingt wird, zu vermeiden sucht, indem er den Sauerstoff zur gleichmässigen Mischung mehrmals durch den ganzen Apparat streichen lässt und dann Sauerstoff- und Stickstoffgehalt bestimmt, ein Verfahren, das vielleicht noch heute bei der Elementaranalyse an Stelle der Luftverdrängung Verwendung finden könnte.

Endlich ist es kein Geringerer als Berthollet⁵⁾, der sich mit ganz ähnlichen Analysen beschäftigt, dabei aber zu weit besseren Resultaten kommt, als Michelotti. Auch er versucht sich nicht nur an Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen, z. B. im Zucker, in der Wein- und Kleesäure, sondern auch an der Bestimmung des Stickstoffs.

Berthollet destilliert 10 bis 30 g Substanz aus einer Retorte, lässt die Zersetzungsprodukte durch ein weissglühendes Porzellanrohr treten, kondensiert das Wasser in einer mit Eis gekühlten Flasche, fängt die Kohlensäure in schwacher Kalilösung auf und bestimmt sie durch den Gewichtsverlust, den die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung nach Abrechnung der Schwefelsäure zeigte. Die erhaltenen Gase werden nach bekannten Methoden eudiometrisch untersucht. Das bei tierischen Stoffen auftretende kohlen saure Ammoniak wurde in einer Flasche durch Wasser zurückgehalten und in der einen Hälfte dieser Flüssigkeit genau mit Salzsäure von bestimmtem spezifischem Gewichte abgesättigt und daraus das Ammoniak berechnet, während in der anderen Hälfte die Kohlensäure mit Chlorcalcium gefällt und bestimmt wurde.

Die gefundenen Werte sind zwar noch weit von der Wahrheit entfernt, aber doch nicht mehr, als es in den nächsten Decennien überhaupt üblich ist und noch heute manchmal vorkommt.

Unmittelbar an Lavoisier anknüpfend und fast unverändert seine Methoden benutzend, sind die ersten Verbrennungsanalysen Saussures⁶⁾ 1807, der Alkohol und Aether erst in einer Lampe in einem abgeschlossenen Volumen Luft oder in einem erst luftleer gemachten, dann mit Sauerstoff gefüllten Glasrohr verbrennt, oder endlich die mit überschüssigem Sauerstoff gemischten Gase oder Dämpfe im Eudiometerrohr verpufft, ein Verfahren, das durch C. v. Than⁷⁾ in neuester Zeit wieder aufgelebt ist.

Auch Davy⁸⁾ ist 1814 mit ähnlichen Versuchen, den Diamanten und andere kohlenstoffhaltige Substanzen zu verbrennen, erfolgreich beschäftigt; er nimmt die Verbrennung in 300 bis 700 ccm grossen, mit Sauerstoff gefüllten Glaskugeln vor, entzündet durch den elektrischen

Funken, stellt nach der Verbrennung und Abkühlung durch Oeffnen über Quecksilber eine etwa eingetretene Volumenverminderung fest, woraus sich, da bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure Volumänderung nicht eintritt, der Wasserstoff berechnen lässt und bestimmt endlich in einem Teile des Gases mit Phosphor den zurückbleibenden Sauerstoff, in einem anderen Teile mit Kalkwasser die entstandene Kohlensäure.

Es sind zumeist berühmte Namen, die wir in dieser ersten Periode mit der Ausbildung der Elementaranalyse verknüpft finden; zwar ist der Erfolg für die Analyse selbst nur mässig, aber diese Arbeiten haben zum endgültigen Sturze der Phlogistontheorie und zur Festigung der neuen Anschauungen nicht unwesentlich beigetragen; wer mag auch ermessen, ob man nicht schneller und sicherer zur Ausbildung einer allgemein brauchbaren Methode gelangt wäre, wenn man, auf dem gebotenen Fundamente weiter bauend, bei der Anwendung des freien Sauerstoffs beharrt hätte?

Es verging jedoch mehr als ein halbes Jahrhundert, ehe man zu dieser so natürlichen, am nächsten liegenden und deshalb einfachsten und sichersten Methode zurückzukehren versuchte.

Von solchen Versuchen, die sich fast als Wiederholungen derer von Lavoisier, Saussure und Davy ansehen lassen, seien die von Berthelot und Hempel allerdings mit ganz anderen Hilfsmitteln und daher auch mit ganz anderem Erfolge, mit stark komprimiertem Sauerstoff angestellten, schon jetzt besprochen.

Berthelot⁹⁾ verbrennt in der Bombe mit Sauerstoff unter einem Druck von 25 bis 50 Atmosphären, so dass das rückständige Gas noch 60 % Sauerstoff enthält. Bei gasförmigen Körpern ist ein grösserer Ueberschuss zu vermeiden, da er hemmend wirkt. Flüssige Körper sind in einem vollständig geschlossenen, aus einem Häutchen von Kollodium hergestellten Gefäss mit Platinboden einzuführen. Die Verbrennungsprodukte werden in den jetzt üblichen Apparaten aufgefangen und die Bombe 3- bis 4mal mit Luft unter Erwärmen, um das Wasser zu entfernen, ausgewaschen.

Hempel¹⁰⁾ hat mit seinem bekannten mechanischen Geschick eine sehr brauchbare, emaillierte, mit Ventil versehene Autoklave von 33 ccm Inhalt konstruiert, die bei 25 kg Druck auf den Quadratcentimeter 800 ccm Sauerstoff fasst. Ein zweites Ventil, wie es von Kroecker¹¹⁾ vorgeschlagen wird, um nach der Verbrennung unter gleichzeitigem Erhitzen auf 105° mit einem trockenen Luftstrom das gebildete Wasser in das Chlorcalciumrohr zu treiben, soll überflüssig

sein. Die Substanz wird auf einem mit einem Thoncylinder umgebenen Platinlöffel eingeführt und dann durch einen zum Glühen gebrachten Platindraht erst ein in die Substanz tauchender Zwirnfaden, der gewissermassen als Docht dient und so die Substanz entzündet. Der Gehalt des Fadens an Asche, Wasser und Cellulose ist ein für allemal bestimmt, so dass er nur abgemessen zu werden braucht. Nach der Verbrennung lässt man etwa zwei Stunden stehen, den Ueberdruck durch die Absorptionsapparate entweichen, noch zweimal Luft eintreten und evakuiert. Ein Teil des Wassers bleibt zurück und wird durch Zurückwägen der vorher gewogenen Bombe bestimmt. Die Menge der bei stickstoffhaltigen Substanzen gebildeten Salpetersäure wird durch Titration festgestellt.

N. Zuntz und J. Frentzel¹²⁾ haben für physiologische Versuche durch direkte Messung auch die bei der Verbrennung in der Bombe verbrauchte Menge Sauerstoff zu bestimmen gesucht, indem sie die Zusammensetzung des Gases vor und nach der Verbrennung mit Hilfe der von Geppert modifizierten Bunsenschen Methoden gasanalytisch bestimmten. Während für die Kohlensäure und den Sauerstoffverbrauch befriedigende Zahlen erhalten wurden, liess die Bestimmung des Stickstoffs noch sehr viel zu wünschen übrig.

Zwar machen namentlich die Versuche Berthelots den Eindruck, als seien sie mehr dem Apparate zu liebe angestellt, um zu zeigen, dass die kalorimetrische Bombe, die in seinen Händen so schöne Erfolge gezeitigt hat, auch anderer Verwendungen fähig sei, dennoch beweisen sie, ebenso wie die schönen Arbeiten Hempels, dass die Elementaranalyse auf diesem Wege mit voller Sicherheit gelingt. Trotzdem ist kaum zu hoffen, dass diese Methoden je zu einer allgemeinen Verbreitung gelangen werden, da sie von anderen, die geringere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Laboratorien und an die Geschicklichkeit des Experimentators stellen, an Einfachheit übertroffen werden.

Liebig.

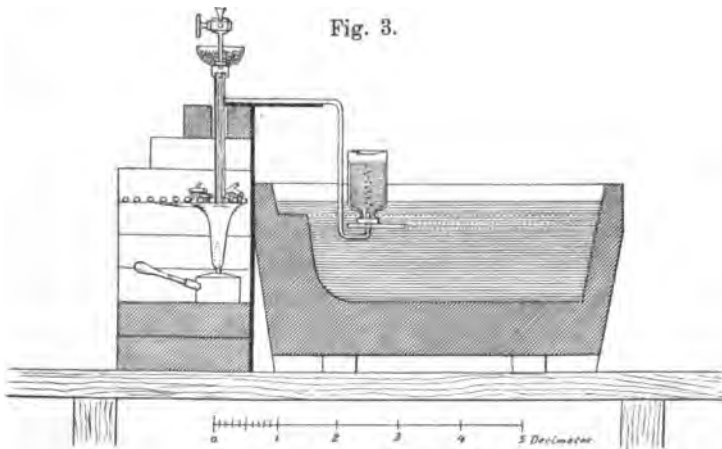
Der schon von Lavoisier gehegte Gedanke, für die Elementaranalyse an Stelle des freien Sauerstoffs Sauerstoff abgebende Metalloxyde oder Salze zu benutzen, beherrscht die nun folgende Periode.

Den Reigen eröffnen um das Jahr 1807 Abilgaard und Berzelius¹³⁾, von denen der eine organische Substanzen mit Braunstein und Schwefelsäure, der andere die Salze verschiedener Pflanzensäuren

mit Bleisuperoxyd oder Mennige destillierte. Keiner dieser Versuche gab jedoch mehr als „entfernte Annäherungen zu dem richtigen Verhältnis“.

Einen vollen Erfolg erzielten erst Gay-Lussac und Thénard¹⁴⁾ 1810, die im ganzen 19 Stoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs zum Teil mit recht befriedigendem Resultate analysierten.

Die Verbrennungen wurden, wie Fig. 3 zeigt, in einem aufrecht stehenden, 20 cm langen, 8 mm weiten Glasrohr vorgenommen, dessen auf einem Rost ruhender Boden mit einer Spirituslampe zur Rotglut erhitzt wird. Das oben offene Ende des Rohrs trägt einen mit einem Hahnstück versehenen Messingaufsatz. Der nicht vollständig durchbohrte Hahn hat eine Höhlung, die je nach



Verbrennung nach Gay-Lussac und Thénard.

seiner Stellung mit der Röhre oder nach aussen kommuniziert. Lässt man in diese Höhlung die zu analysierende, gewogene und mit einer gewogenen Menge chloresaurer Kalis innig gemischte, nach dem Anfeuchten zu kleinen Cylindern geformte und bei 100° wieder getrocknete Substanz gleiten, dreht den Hahn um 90°, so fällt die Masse auf den glühenden Boden des Rohrs und verbrennt. Die Verbrennungsgase entweichen durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr und werden über Quecksilber aufgefangen. Um die in dem Apparate enthaltene Luft durch ein gleich zusammengesetztes Gasgemisch zu ersetzen, werden zuerst einige der ungewogenen Pillen verbrannt, während man die Gase in die Luft entweichen lässt. Die zur Luftverdrängung nötige Menge dieser vor der Analyse zu verbrennenden Substanz hat F. Marcet 1824¹⁵⁾ in der Art festzustellen gesucht, dass er eine bestimmte stick-

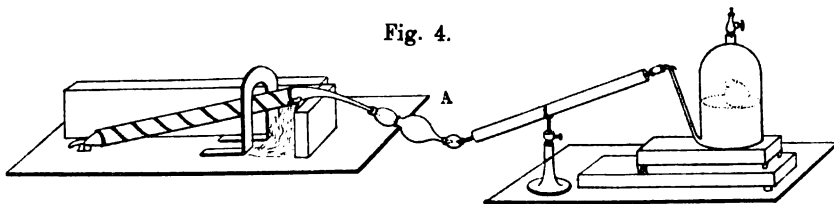
stofffreie Substanz verbrannte und mass, wie viel Gas entweichen musste, bis das Gas stickstofffrei war. Erst nachdem die Luft vertrieben ist, beginnt man mit der Verbrennung der gewogenen, 0,5 bis 0,6 g Substanz enthaltenden, kleinen Cylinder und sammelt die Gase auf. Nachdem das Volumen des entwickelten Gases gemessen ist, wird es in einzelnen Portionen in graduierten Röhren untersucht. Um sich zu überzeugen, dass neben Kohlensäure und eventuell Stickstoff nur überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, wird nach Hinzufügen einer gemessenen Menge Wasserstoff verpufft, wobei noch etwa vorhandener Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd, die natürlich in Rechnung zu ziehen sind, verbrennen. Die Menge der Kohlensäure wird durch Absorption mit Kali bestimmt. Da man das Gewicht der verbrannten Substanz, die Menge des verzehrten und im chloresäuren Kali vorhanden gewesenen Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure kennt, so lässt sich das entstandene Wasser und damit der Wasserstoff, aus der Kohlensäure der Kohlenstoff berechnen, jedoch nur dann mit Sicherheit, wenn die Substanz keinen Sauerstoff enthielt. In einer anderen Portion wird der überschüssige Sauerstoff und die Kohlensäure im Voltaschen Eudiometer über Quecksilber bestimmt, das rückständige Gas ist Stickstoff.

Als hauptsächlichster Nachteil dieses Verfahrens, das neu zu beleben viel später von Fr. Schulze¹⁶⁾ noch einmal vergeblich versucht wurde, ist anzusehen, dass unverbrannte Substanzteilchen bei der lebhaften Verpuffung in die kälteren Teile des Rohrs gespritzt werden können und dort der Verbrennung entgehen. Die Erkenntnis dieses Uebelstandes veranlasst Berzelius zu einer überaus wichtigen Abänderung, die von allen späteren brauchbaren Methoden nicht mehr verlassen wird, nämlich die Verwendung des liegenden Rohrs, das allmählich von vorn nach hinten erhitzt wird. Ein zweiter Hauptmangel, nämlich die Bestimmung des Wasserstoffs durch Verlust, wird von Berzelius ebenfalls erkannt und die damit verbundene Ungenauigkeit durch Einführung des bei Rotglut getrockneten schwammigen Chlorcalciums zur Absorption des Wassers für alle Zeiten aus der Welt geschafft. Dem zuerst geraden Rohre wurde erst 1822 von Bussy¹⁷⁾ die noch heute übliche U-Form gegeben. Das vollständig ausgearbeitete Verfahren nebst 13 Analysen wurde erst 1817 bekannt¹⁸⁾. Der Apparat ist aus Fig. 4 ohne nähere Beschreibung verständlich.

Die gut getrocknete Substanz 0,3 bis 0,5 g wird mit dem 5- bis 6fachen Gewicht chloresäuren Kalis und der 9- bis 10fachen Menge geschmolzenen und gepulverten Kochsalzes in einem möglichst vom Munde entfernt gehaltenen Mörser unter den grössten zum Teil noch

heute üblichen Vorsichtsmassregeln gemischt — Berzelius nimmt das Mischen sogar mit Handschuhen vor, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus dem Schweisse der Hände zu verhindern — und in das Rohr eingefüllt, worin sich schon 1 Zoll hoch ein Gemisch von Kochsalz und chloresurem Kali befindet, der Mörser wird mit dem gleichen Gemische nachgewaschen und so schliesslich das Rohr ganz damit angefüllt.

Die Art des durch Verschieben eines Schirmes geregelten Erhitzens und die übrige Anordnung ergibt sich aus der Abbildung. Die zwischen Backsteinen liegende, 20 Zoll lange und $\frac{1}{4}$ Zoll weite Verbrennungsröhre ist, um gegen den inneren Druck widerstandsfähiger zu werden, mit Zinnfolie und Eisendraht umwunden. In dem Recipienten A sammelt sich die Hauptmenge des gebildeten Wassers, so dass es auf seine Reaktion geprüft werden kann. Die Verbindungen



Verbrennung nach Berzelius.

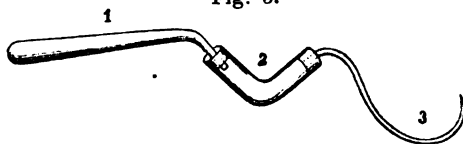
sind aus Röhren von Federharz (Kautschuk) und seidenen Fäden hergerichtet, die entwickelten Gase werden in einer 30 Würfelzoll fassenden, mit Hilfe der Luftpumpe mit Quecksilber gefüllten Glocke aufgesammelt und durch überschüssigen Sauerstoff aus dem chloresuren Kali vollständig in die Glocke hineingespült. Die in dem Gasgemisch enthaltene Kohlensäure wurde durch ein kleines, mit festem Kali beschicktes und gewogenes Glasgefäss, das 24 Stunden in der Glocke belassen wird, aufgenommen und dann gewogen, konnte aber auch auf volumetrischem Wege bestimmt werden. Sämtliche Analysen sind mit den sorgfältigst hergestellten Bleiverbindungen, deren Verwendung innerhalb des Rohrs aus dem dem Kaliumchlorat beigemengten Kochsalz die wohl zu berücksichtigende Bildung von basischem Chlorblei und Natriumcarbonat bedingt, ausgeführt und dann auf die freien Verbindungen meist Säuren umgerechnet. Die Resultate weichen zum Teil noch weit von der Wahrheit ab, und doch haben sie für Berzelius ausgereicht, die auch für die Zusammensetzung der organischen Substanzen geltenden stöchiometrischen Gesetze zu erkennen.

Den ihm oft auch von Liebig, der überhaupt an dem Verfahren in seinem Handwörterbuch eine nicht zu billigende und auch von Berzelius übel vermerkte Kritik übt, obwohl aus einem an Wöhler gerichteten Briefe vom August 1830¹⁹⁾ hervorgeht, dass er selbst noch einmal zu dem Berzeliusschen Gemenge von Kochsalz und Kaliumchlorat für die Bestimmung des Wasserstoffs zurückkehrt, gemachten Vorwurf, dass seine Methode sehr langsam gehe, da 13 Analysen 8 Monate dauerten, weist er mit Entschiedenheit zurück, denn nicht die Analysen selbst haben diese Zeit in Anspruch genommen, sondern die Reindarstellung der organischen Körper, die oft mit der grössten Schwierigkeit verbunden sei, deren Notwendigkeit aber zuerst mit der grössten Schärfe von ihm ausgesprochen wird, und die Feststellung der Sättigungskapazität der analysierten Materie, denn der Endzweck seiner Arbeit sei gewesen, „das relative Gewicht vom Atome der untersuchten Materie zu bestimmen“.

Gay-Lussac und Thénard hatten bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen nach ihrer Methode durch die Bildung von Stickoxyd schlechte Erfahrungen gemacht; sie empfahlen daher, in solchem Falle einen Ueberschuss von chloresurem Kali zu vermeiden. Aber diese Vorsichtsmassregel war nicht ausreichend, so dass die Analyse stickstoffhaltiger Substanzen noch an ganz besonderer Unsicherheit litt. Diesem Uebelstande half Gay-Lussac²⁰⁾ 1815 durch die Verwendung des Kupferoxyds als Sauerstoff abgebendes Mittel und der Kupferdrehspäne zur Zersetzung der Oxyde des Stickstoffs ab, so gelang ihm die Analyse der Blausäure, des Cyans, der Harnsäure.

Fast gleichzeitig kam in ganz ähnlicher Weise und wie es scheint unabhängig von Gay-Lussac auch Döbereiner²¹⁾ auf die Ver-

Fig. 5.



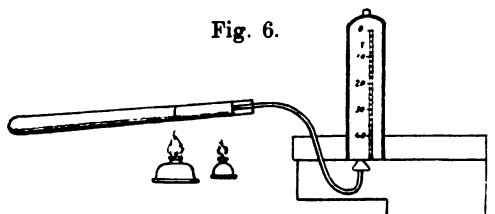
Verbrennung nach Döbereiner.

wendung des Kupferoxyds im liegenden Rohre, während Gay-Lussac noch im aufrecht stehenden Rohre verbrannt hatte. Seine Methode und sein Apparat zeichnen sich durch ganz besondere Einfachheit aus. Anfangs benutzte er das in Fig. 5 abgebildete Verbrennungsrohr 1 mit angehängtem Chlorcalciumrohr 2 und Gasentbindungsrohr 3. 0,3 bis

0,4 g der auf dem Wasserbade bis zu konstantem Gewicht getrockneten Substanz wird mit dem 30- bis 40fachen Gewicht Kupferoxyd im erwärmten Achatmörser gemischt, mit Hilfe eines gläsernen Trichters in das Rohr eingefüllt und mit Kupferoxyd nachgespült. Später (Fig. 6) lässt er, auf die direkte Wasserbestimmung verzichtend, das Chlorcalcium weg, legt aber vor das Kupferoxyd noch eine 1 bis 2 Zoll lange Lage von Kupferfeile vor. Das ganze Rohr war gewogen.

Die mit Hilfe der beiden Spirituslampen ausgeführte Verbrennung geschah in der üblichen Weise, die Gase wurden über Kochsalzlösung aufgefangen und darin die Kohlensäure durch Absorption bestimmt, der Rückstand ist Stickstoff. Durch Zurückwägen der Verbrennungsröhre erfährt man die Menge des aus dem Kupferoxyd stammenden, zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs und kann daraus die Menge des gebildeten Wassers, ja sogar die Menge des etwa in der Substanz

Fig. 6.



Verbrennung nach Döbereiner.

enthaltenen Sauerstoffs berechnen. Abgesehen von der Ungenauigkeit dieser Berechnung besitzt die Methode noch eine Reihe anderer Unvollkommenheiten, die kaum durch ihre Einfachheit wieder aufgewogen werden.

Jedenfalls wurde durch diese und Gay-Lussacs Analysen die chemische Welt auf die ausserordentliche Brauchbarkeit des Kupferoxyds aufmerksam, und seit der Zeit sehen wir dieses Verbrennungsmittel nicht mehr aus dem Arsenal der organischen Chemiker verschwinden. Auf die Herstellung, Reinigung und Verwendung verschiedener Arten von Kupferoxyd, feinkörnig, pulverförmig u. s. w., ist später noch viele Mühe verwandt worden, besonders eingehend hat zuerst Dumas²²⁾ 1834 sich über diese Punkte in noch bis heute gültiger Weise ausgesprochen.

Andrew Ure²³⁾ führt 1822 nach einem dem Döbereiner'schen ähnlichen Verfahren eine ganze Reihe von Analysen aus, die weniger durch ihre Genauigkeit als durch die nicht nur für damalige, sondern sogar für heutige Ansprüche ganz extravagante Geschwindig-

keit auffallen. Um sich von dem Fehler hygroskopischer Feuchtigkeit freizumachen, trocknete er seine Substanzen bei 100° im Vakuum über Schwefelsäure, wog sie, liess sie sich an der Luft mit Feuchtigkeit sättigen, wog sie wieder und brachte das so gefundene Wasser bei der Analyse in Anrechnung; alle Vorsichtsmassregeln gegen die Aufnahme von Feuchtigkeit wurden so überflüssig. Die Verbrennung von allerdings nur 0,065 bis 0,160 g Substanz ging in einem besonderen von ihm konstruierten Kohlenofen mit einer Handvoll Kohlen in einer halben Stunde vor sich, so dass man acht Versuche an einem Tage machen kann. Das Rohr wird so wenig angegriffen, dass es oft zu zwölf Verbrennungen brauchbar bleibt; es lohnt sich daher ein für allemal die Menge der in dem Apparate befindlichen Luft zu bestimmen, was in der Art geschieht, dass man darin zunächst die Verbrennung einer stickstofffreien, daher nur Kohlensäure liefernden Substanz, z. B. Zucker, vornimmt, so dass in der Glocke nach der Absorption der Kohlensäure die atmosphärische Luft zurückbleibt und gemessen werden kann. Die Kohlenstoffbestimmungen bleiben meist, selbst wenn man für die von Ure benutzte falsche Zahl für das Gewicht der Kohlensäure die richtige einsetzt, um Prozente hinter der Wahrheit zurück; nicht besser stehts mit dem Wasserstoff.

Berzelius, der namentlich durch den von Ure in der Geschwindigkeit erreichten und besonders im Hinblick auf die von ihm selber gebrauchte Zeit ganz erstaunlichen Rekord missgestimmt zu sein scheint, nennt in seinem Jahresbericht (1825. 181) die Analysen „Fabrikware, bei der alles versäumt wurde, was nur möglicherweise versäumt werden kann“.

Im Jahre 1820 kehrt Prout²⁴⁾ noch einmal auf kurze Zeit zum aufrecht stehenden Rohr zurück. Die Substanz wird mit Kupferoxyd gemischt und mit Hilfe einer über das Rohr gesteckten verschiebbaren Spirituslampe verbrannt, darüber befindet sich das mit Quecksilber gefüllte Rohr zur Aufnahme der Kohlensäure und eventuell des Stickstoffs. Die nähere Einrichtung ergibt sich aus der Fig. 7.

Der Wasserstoff soll entweder durch den Gewichtsverlust der Verbrennungsröhre errechnet oder durch Aufsammeln des Wassers in einem zwischengeschalteten Chlorcalciumrohr direkt bestimmt werden; oder man kann endlich nach Porret²⁵⁾ in dem angewandten Kupferoxyd das durch die Verbrennung reduzierte Kupfer mit Schwefelsäure absondern und so die Menge des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs finden.

Den oft empfundenen Uebelstand, dass die scharf getrocknete,

zu analysierende Substanz und ebenso das geglühte Kupferoxyd wieder mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, sucht Prout ähnlich wie Ure dadurch zu umgehen, dass er beide absichtlich hinlängliche Zeit der atmosphärischen Luft aussetzt, „damit sie sich ins hygrometrische Gleichgewicht setzen“, dann das Wasser darin bestimmt und berücksichtigt.

Bischof²⁶⁾, der 1824 nach dieser Proutschen Methode zu arbeiten versucht, kann nicht damit zu stande kommen, und gibt daher, wie er sich entrüstet ausdrückt, das Verfahren des Engländers wieder auf.

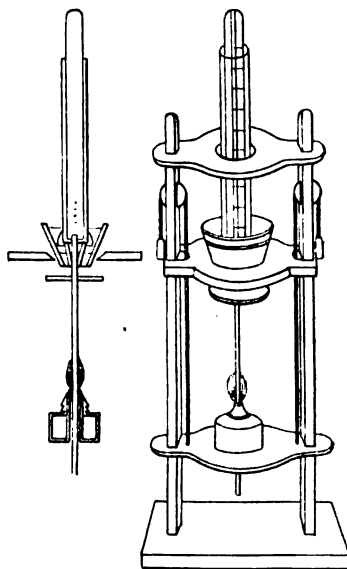
Aber auch Prout geht 1828, da er die Schwierigkeiten seiner Methode selber nicht überwinden kann, zu einem neuen Verfahren über, das ich hier nur mit wenigen Worten berühren würde, denn es ist meines Wissens niemals von einem anderen wiederholt worden und hat kaum irgend wann irgend welche Beachtung gefunden, wenn nicht die von Prout angegebenen Analysenresultate, so die des Zuckers, der Kleesäure, der Wein- und Zitronensäure u. a., von einer bis dahin unerreichten Genauigkeit wären, ja meist sogar mit der theoretischen Zusammensetzung absolut übereinstimmten.

Man wäre versucht, an das bekannte, durch die Theorie geschärfte Auge zu glauben, wenn nicht Prouts Name über jeden Zweifel erhaben und die richtige Zusammensetzung dieser Stoffe nicht überhaupt erst Jahre später sicher gestellt worden wäre.

Daraus folgt, dass die Methode nicht nur theoretisch richtig aufgebaut, sondern auch praktisch durchführbar ist, und es ist durchaus nicht unmöglich, dass man in der Zukunft auf ihr weiter bauend sie unter Einschaltung passender Absorptionsmittel als Grundlage für ein Verfahren benutzen wird, um auch den Stickstoff neben allen anderen Elementen in einer Operation zu bestimmen. Dieses Proutsche Verfahren fusst auf folgenden Erwägungen:

Wird ein Körper, der nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauer-

Fig. 7.



Verbrennung nach Prout.

stoff enthält, in einem bekannten Volumen Sauerstoff verbrannt, so sind folgende drei Fälle möglich:

Erstens, das ursprüngliche Raumverhältnis bleibt ungestört; dann ist Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnisse in der verbrannten Substanz vorhanden. Oder zweitens, das ursprüngliche Raumverhältnis erleidet einen Zuwachs, dann ist Sauerstoff, oder endlich drittens, es erleidet eine Abnahme, dann ist Wasserstoff im Ueberschuss vorhanden. Ist gleichzeitig die Menge der gebildeten Kohlensäure bekannt, so lässt sich die Zusammensetzung der analysierten Substanz berechnen. Der zu diesem Verfahren notwendige Apparat besteht aus einem Holzgestell zur Aufnahme der einzelnen Teile, einem Verbrennungsrohr, einer langgestreckten Spirituslampe mit einer grossen Zahl von Flammen, zwei Quecksilberbarometern, woran das vorhandene Gasvolumen genau abgelesen werden kann, und die so angeordnet sind, dass man den in der einen Röhre befindlichen Sauerstoff in das andere Heberrohr durch das Verbrennungsrohr hin und her drücken kann. Die Substanz wird am besten entweder in einen kleinen Platintrog eingeführt oder besser mit Kupferoxyd gemischt und an jedem Rohrende eine Schicht Kupferoxyd rotglühend erhalten. Man erhitzt allmählich und verbrennt so die Substanz mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds, erst dann leitet man den Sauerstoff durch das Rohr, wobei das reduzierte Kupferoxyd wieder oxydiert wird. Anhaftende Feuchtigkeit und die vom Kupferoxyd absorbierte Luft schaden nicht, da nach dem Abkühlen der alte Zustand wieder eintritt; die Substanz selbst muss natürlich trocken sein. Die Gase werden mit Feuchtigkeit gesättigt angewendet, Barometerstand und Temperatur berücksichtigt. Man darf sich nie auf zwei oder drei Resultate verlassen, sondern die richtigen Verhältnisse können nur aus den Durchschnittszahlen einer grossen Reihe von Versuchen „wie in der Astronomie“ ermittelt werden.

Wie schon Berzelius hebt auch Prout ganz besonders hervor, dass die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden sei, die zu analysierenden Stoffe wirklich rein zu erhalten, „ein Punkt von der grössten Wichtigkeit, der oft schwieriger zu erreichen sei, als irgend ein anderer und ihm oft mehr Mühe gemacht habe, als alle übrigen zusammengenommen“.

Während die Prout'schen Versuche trotz dem zur Verwendung kommenden komplizierten Apparate den Eindruck vollkommenster Zuverlässigkeit machen, scheinen die von Henry dem Sohne und A. Plisson etwa gleichzeitig mit Liebig's berühmter Arbeit an-

gestellten Analysen namentlich von Pflanzenbasen auf etwas unsicheren Füßen zu stehen.

Sie haben auf Grund des zwar von Berzelius²⁷⁾ ausgesprochenen, aber doch sehr bestreitbaren und obendrein von ihnen missverstandenen Satzes, dass bei der Analyse „das Mass der Volumina, wenn alle angewandten Substanzen in gasförmigen Zustand gebracht sind, ohne Widerrede eines der sichersten Mittel ist, dass dem aber nicht so sei, wenn man eine Substanz wägen und das Volumen der anderen messen muss“, ein Verfahren ausgearbeitet, dem schon wegen seiner Umständlichkeit eine weitere Verbreitung versagt bleiben musste, selbst wenn es alles, was die Verfasser versprechen, hielte und selbst wenn es zuverlässigere Resultate gäbe.

Es entspricht aber auch nicht einmal dem Berzeliusschen Satze, dem zu Liebe es erdacht wurde, da zwar die einzelnen Bestandteile, Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, ja sogar Schwefel gasförmig oder in gasförmigen Aequivalenten bestimmt werden, die ursprüngliche Substanz aber natürlich gewogen wird. Das Verfahren gestattet zwar mehrere dieser Bestandteile in einer Operation zu bestimmen, wie z. B. Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und vielleicht Wasserstoff, man erhält jedoch sicherere Resultate, wenn man sich mit einem auf einmal begnügt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs schliesst sich ganz an die schon bekannten Verfahren an; der Sauerstoff wird erhalten, indem man eine gewogene Menge chloresäuren Kalis bei der Verbrennung benützt, bis zur vollständigen Zersetzung glüht und das erhaltene Volumen mit dem berechneten vergleicht. Hierbei werden die atmosphärische Luft vor und die entwickelten Gase nach der Verbrennung durch Kohlensäure aus Natriumbicarbonat verdrängt.

Den Wasserstoff endlich, und das ist eigentlich das allein Neue, erhält man gasförmig, indem man das bei der Verbrennung gebildete Wasser über eine mit gepulvertem Flussspat gemengte, im vorderen Teile des Rohrs bis zum Schmelzen erhitzte Legierung von Antimon und Kalium leitet. Die Darstellung dieser Legierung geschah nach Sérullas durch Glühen von Antimon mit gepulvertem Weinstein. Der Wasserstoff soll in den gasförmigen Produkten entweder durch das Eudiometer oder durch Chlor aufgesucht werden.

Die schon damals sowohl von Liebig, wie auch von Dumas an dem Verfahren geübte strenge Kritik scheint trotz des lebhaften Widerspruchs der Angegriffenen²⁸⁾ nicht ganz unverdient. Berze-

Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse.

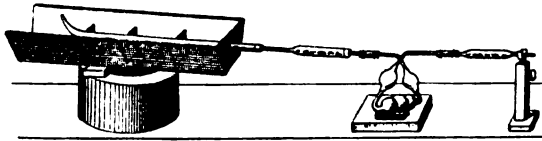
lius²⁹⁾, der noch am mildesten urteilt, meint, dass man wohl nur mit einem unnötigen Aufwande von Zeit und Mühe zu richtigen Resultaten gelangen könne. Immerhin ist anerkennend hervorzuheben, dass von Henry und Plisson zuerst die Verbrennung flüssiger flüchtiger Verbindungen, die nach den bisher beschriebenen Verfahren nicht ausführbar war, durch Abwägen und Einbringen der Substanz in gewogenen Glaskügelchen, wie sie ähnlich noch jetzt üblich sind, ermöglicht worden ist.

Wendet man den Blick noch einmal rückwärts auf die durchlaufene Zeitspanne von der ersten Elementaranalyse Lavoisiers bis zu dem Auftreten Liebig's, so möchte man geneigt sein zu glauben, dass der schwierigste Teil der Arbeit für die organische Analyse bereits geschehen sei; der von Lavoisier aufgestellte Grundsatz, dass der Kohlenstoff als Kohlensäure, der Wasserstoff als Wasser zu bestimmen sei, ist niemals ernstlich bestritten worden und dürfte auch für die Zukunft unveränderte Gültigkeit behalten. Dass die Wägung des gebildeten Wassers allen sonst vorgeschlagenen indirekten Methoden zur Bestimmung des Wasserstoffs vorzuziehen ist, darüber herrscht kaum noch ein Zweifel, nur über die Bestimmung der Kohlensäure, ob besser gasvolumetrisch oder gewichtsanalytisch, darüber gehen die Meinungen noch auseinander. Zweifellos leisteten manche der ausgearbeiteten Methoden Vorzügliches, wenn auch gewöhnlich nur in der Hand ihrer Erfinder, von einer grossen Zahl organischer Verbindungen war daher die Zusammensetzung mit ziemlicher Sicherheit bekannt. Was aber fehlte, das war ein Verfahren, das mit einfachen Hilfsmitteln ohne übermässigen Zeitaufwand gestattete, in nicht zu geringen Substanzmengen mit voller Sicherheit, wenigstens in der Hand des Geübten, die drei wichtigsten Elemente der organischen Verbindungen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff — die direkten Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffs sind von den Chemikern stets als Stiefkinder betrachtet worden und dürften es auch für die Zukunft bleiben — schnell und zuverlässig zu bestimmen; es fehlte der Mann, der die gesammelten Erfahrungen unter Erkennung und Vermeidung der noch vorhandenen Mängel und Schwierigkeiten zusammenfasste und zu einer Waffe schweisste, die der mächtig aufstrebenden organischen Chemie den Weg bahnen konnte zu ihrem noch heute bestaunten Siegeszuge. Dieser Mann war Liebig!

Wenn man seine Abhandlung „Ueber einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper und über die Zusammensetzung einiger organischen Substanzen“ im ersten Hefte des Jahrgangs 1831 von

Poggendorffs Annalen durchliest und die dazu gehörige und hier wiederholte Abbildung Fig. 8 betrachtet, so gewinnt man anfangs zumal bei der schlichten Art der Darstellung gewiss nicht den Eindruck, als habe man es mit einer Arbeit von epochemachender Bedeutung zu thun. Diesen Eindruck haben auch Liebigs Zeitgenossen nicht gehabt, denn spärlich nur fliessen die Worte der Anerkennung und reichlich sind die Vorschläge nicht immer verständnisvoller Abänderungen. Liebig selbst war jedoch der Bedeutung seiner Methode vollständig sicher, und gewiss hat er bei seiner lebhaften Natur, wie auch aus seinem Briefwechsel jener Zeit hervorgeht, es oft schmerzlich empfunden, dass andere sein Verdienst nicht anerkannten oder gar ihm Abgelauchtes zu eigenem Ruhme zu verwerten versuchten.

Fig. 8.



Verbrennung nach Liebig.

Heute stehen wir weit genug entfernt, um uns die Freude an Liebigs Leistung und Erfolg durch dieses unliebsame Beiwerk nicht mehr beeinträchtigen zu lassen.

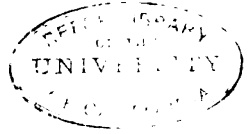
Sehen wir zu, mit welchen Hilfsmitteln Liebig die geschilderte und nicht hoch genug zu rühmende Verbesserung der alten, wenn nicht gar die Schaffung einer neuen brauchbaren Methode der Elementaranalyse bewirkte, so müssen wir sagen, dass sie ganz ausserordentlich einfacher Natur sind, ja so einfach, dass wir uns ordentlich Mühe geben müssen einzusehen, dass mit so einfachen, man möchte sagen selbstverständlichen Vorrichtungen so Grosses geleistet werden konnte. Seine Neuerungen beziehen sich, wenn man von der Anwendung der Luftpumpe zum Austrocknen des gefüllten und mit heissem Sande umgebenen Verbrennungrohrs, wobei auch bei Verbrennung von Flüssigkeiten diese durch die in der kleinen Glaskugel enthaltenen Luftblase herausgedrückt werden und dadurch stossweises Verbrennen verhütet wird⁵⁰⁾, absieht, nur auf drei Punkte, diese sind: der Kohlenofen, die bajonettförmige Spitze des Verbrennungrohrs und der Kaliapparat. Der dem kleinen Kohlenofen zu Grunde liegende Erfindungsgedanke ist namentlich im Hinblick auf die ganz

ähnliche Einrichtung von Berzelius gewiss nicht gross und doch leistet er unverhältnismässig viel mehr und ist für seinen Zweck nahezu vollkommen. Die einzelnen Abteilungen und die dadurch gegebene Möglichkeit die einzelnen Teile des Rohres mehr oder weniger mit glühenden Kohlen zu umgeben, andere Teile dagegen kalt zu halten, gestatten eine feine Regulierung der Temperatur und geben dem Experimentator die Schnelligkeit der Verbrennung vollständig in die Hand. Das Rohr braucht nicht mehr, wie das bei Berzelius nötig war, mit Stanniol bekleidet werden, das Auge kann also den Verlauf der Verbrennung mit Leichtigkeit verfolgen.

Der Kaliapparat. Liebig entscheidet sich mit Recht für die gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure, denn sie ist, sofern man über eine gute Wage verfügt, nicht nur einfacher und bequemer, sondern auch genauer.

Sieht man von Lavoisier ab, dessen Apparat naturgemäss überhaupt nicht in Betracht kommen konnte, so kommt bis dahin nur die Einrichtung von Berzelius in Frage, die zwar genaue Resultate geben kann aber schwerfällig ist wie alle Methoden, die die Kohlensäure aus dem ganzen bereits entwickelten Gasvolumen absorbieren wollen. Liebig leitet die entwickelten Gase in einen einfachen, leichten, daher auf jeder chemischen Wage wägbaren Kugelapparat, der die schnelle und sichere Absorption auch einer grossen Menge Kohlensäure gewährleistet; nur bei stickstoffhaltigen Stoffen hält er die Anfügung eines kleinen mit Kalistückchen gefüllten und gewogenen Röhrchens, weil der Stickstoff Feuchtigkeit und vielleicht auch Kohlensäure mitnehmen könnte, für notwendig. Man kann über die Leistungsfähigkeit dieses kleinen Apparates nicht schlichter und doch erschöpfend berichten, als Liebig selbst: „Ich habe gesucht durch Anwendung einer grossen Menge der zu zerlegenden Substanz diesen Fehler (der Ungenauigkeit) möglichst klein zu machen und habe dazu einen Apparat angewendet, bei welchem die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure sogleich und ohne den geringsten Verlust aufgefangen und gewogen werden kann. — An diesem Apparate ist nichts neu, als seine Einfachheit und die vollkommene Zuverlässigkeit, welche er gewährt.“

Endlich das bajonettförmig ausgezogene Verbrennungsrohr. Auch hier haben wir es nur mit einem ganz einfachen Handgriffe zur Beseitigung eines lange empfundenen Uebelstandes zu thun. Mag man die Kohlensäure volumetrisch oder gravimetrisch bestimmen, immer



macht die Entfernung oder Berücksichtigung des im Rohre zurückbleibenden Gasrestes Schwierigkeiten. Die Verdrängung durch im Rohre selbst entwickelten Sauerstoff ist niemals vollständig, und lässt man das Gas überhaupt im Rohre in der Annahme, dass nach dem Abkühlen eine der vor der Verbrennung vorhandenen Luft gleiche Menge Kohlensäure zurückbleibe, so berücksichtigt man nicht, dass der anfangs vorhandene Sauerstoff mit zur Verbrennung benützt oder von dem reduzierten Kupfer zurückgehalten werden kann, also mehr Kohlensäure im Rohre zurückbleibt, als ursprünglich Luft vorhanden war. Diesen schon lange bekannten, aber als unvermeidlich angesehenen Fehler beseitigt Liebig in einfacher Weise, indem er die Kohlensäure aus dem Rohre nach Abbrechen der Rohrspitze durch Saugen mit dem Munde durch die nachströmende Luft verdrängt.

Eine zahllose Reihe stimmender Analysen wird nun mit diesen einfachen Hilfsmitteln von Liebig und seinen Schülern im Giessner Laboratorium ausgeführt, von anderer Seite vorgeschlagene Abänderungen verschmäht, selbst wenn sie sich im Laufe der Zeit als Verbesserungen erweisen. Es offenbart sich dabei die echte Künstlernatur Liebig's, der Sinn für das, was er später einmal die Poesie des Naturforschers genannt hat; ihm ist die Chemie nicht nur Wissenschaft und Handwerk, sondern auch eine Kunst, die die freie Gestaltung der selbständigen Individualität gestatten soll.

1837 werden dann die bis dahin gemachten Erfahrungen gesammelt und auch manche von anderen vorgeschlagene Abänderungen besprochen, die sämtlich nicht Gnade vor seinen Augen finden. So schlägt Berzelius vor, das Saugen mit dem Munde durch einen Aspirator zu ersetzen — nach Liebig ist diese jetzt allgemein benützte Einrichtung unbequem, macht unnötige Arbeit und ersetzt nicht entfernt den Willen und die Empfindlichkeit eines menschlichen Organs.

Berzelius verbindet beim Luftdurchsaugen die offene Spitze mit einer mit trockenem Kalihydrat gefüllten Röhre, das ist nach Liebig zwar eine ausführbare aber unangenehme Operation, weil die Röhre glühen bleiben muss.

Endlich soll nach Liebig die Ungenauigkeit, dass aus dem Kaliapparat Wasser entführt wird, durch die mit der durchgesaugten Luft eingetretene Kohlensäure kompensiert werden; er erklärt daher das Anfügen eines Kaliröhrchens an den Kaliapparat bei stickstofffreien Substanzen für überflüssig.

Fast ein Streit, der zwischen ihnen niemals beigelegt wird, erhebt sich zwischen Liebig und Berzelius über die „berühmte“ Schwierigkeit, ob für die Verbindung des Chlorcalciumrohrs mit dem Verbrennungsrohr Kork oder Kautschuk vorzuziehen sei. Liebig, der von der hygroskopischen Eigenschaft des Kautschuks überzeugt ist, verfiel die Anwendung in heissem Sande bei 120° getrockneter Korkstöpsel, Berzelius ist anderer Meinung. Da die Frage, so unwesentlich sie scheint, noch heute von Bedeutung ist, mag sie gleich hier näher erörtert werden. Dass ein lufttrockener Korkpfropfen noch erhebliche Mengen Feuchtigkeit enthält, die er bei höherer Temperatur leicht abgibt, ist ebenso sicher, wie dass ein scharf getrockneter Kork umgekehrt leicht Feuchtigkeit aufnehmen kann. Verwendet man daher für die Verbrennung einen Korkstopfen, so macht man mit dem lufttrockenen Korke sicher einen Fehler, man findet zu viel Wasser, trocknet man ihn sehr scharf über 100°, so tritt das Umgekehrte ein, jedenfalls ist es schwer, immer den richtigen zwischen den beiden Extremen liegenden Punkt zu treffen. Hess³¹⁾ wog daher, was aus anderen Gründen nicht zu empfehlen ist, den Kork mit dem Chlorcalciumrohr, Marchand und Erdmann³²⁾ bekleiden den vorderen Teil in leicht ausführbarer Weise mit Bleiblech. Obgleich die von Liebig so energisch behauptete, von Berzelius ebenso bestrittene Eigenschaft des Kautschuks, Feuchtigkeit anzuziehen, später von Dibbits³³⁾ sicher nachgewiesen wird, so ist die Gefahr für die Wasserbestimmung bei gutem Kautschuk gewiss geringer als bei Kork und die zuerst von Sonnenschein³⁴⁾ empfohlenen Kautschukstopfen — Berzelius hatte nur Kautschukumwickelungen benützt — sind entschieden dem Korke vorzuziehen, obwohl die Beschaffung eines guten unbeschwerten Kautschuks für diesen Zweck heutzutage bei dem enormen Verbräuche für die Fahrräder immer schwieriger wird. Auf die von J. T. White³⁵⁾ empfohlenen, leicht herzustellenden Stöpsel von Asbest sei nur hingewiesen.

So wie diese, sind auch die anderen meist nebensächlichen und doch für die Sicherheit der Analyse wichtigen Fragen heute meist zu Ungunsten Liebig's entschieden; mit Recht verlässt man sich jetzt weniger auf den „Willen und die Empfindlichkeit eines menschlichen Organs“, sucht vielmehr solche unkontrollierbaren Fehlerquellen nach Möglichkeit auszuschliessen und die für den weniger Begabten und Geschickten stets vorhandene Unsicherheit bei der Ausführung chemischer Operationen einzuschränken.

Auch Mitscherlich, der sehr zum Schmerze Liebig's von

seiner Methode spricht und mit dem die Differenzen bis zu ernststen Misshelligkeiten ausarten, führt einige Aenderungen ein. So legt er das Verbrennungsrohr in einen ausgefeilten Flintenlauf, was nach Liebig die Regulierung der Hitze erschwert und die höchste Hitze unmöglich macht, eine Einrichtung, die thatsächlich für den Liebig'schen Kohlenofen ganz überflüssig ist, aber für die späteren Gasöfen sich wohl bewährt. Mitscherlich ist daher auch gezwungen, die allzu schnelle Verbreitung der Wärme durch Blasen mit dem Munde oder durch Umlegen von nassen Tüchern zu verhindern. Dagegen findet der Vorschlag Mitscherlichs, das Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd mit Hilfe eines Kupferdrahts vorzunehmen mit Recht Nachahmung und wird wohl noch heute geübt.

Die mit dem Liebig'schen Kohlenofen, der zwar in vollkommener Weise für bequeme und sichere Leitung der Verbrennung alles leistete was nur zu verlangen war, doch noch verbundenen Unbequemlichkeiten, so das unsaubere Hantieren mit den glühenden Kohlen, die Belästigung durch den Kohlendunst u. s. w., führten zunächst zur Konstruktion neuer Spirituslampen, die mit Erfolg schon von Gay-Lussac und Thénard, von Döbereiner und von Prout angewendet worden waren. Nach Liebig kehrte zuerst Zeise³⁶⁾ 1831 zur Spirituslampe zurück, dann endlich beschreibt 1838³⁷⁾ Hess einen sehr sinnreich konstruirten, in seiner langgestreckten Form schon an die späteren Gasöfen erinnernden Spiritusofen, dessen Flammen man beliebig verlängern und verkürzen, verstärken und abschwächen kann, der daher seiner Zeit starken Anklang fand.

Berzelius³⁸⁾ macht diesem Ofen den Vorwurf, dass er im Gebrauche zu kostspielig und mit ihm die genügende Hitze nicht erreichbar sei. Der zweite Vorwurf ist gewiss nur dann gerechtfertigt, wenn man das nach einem Vorschlag Liebig's zuerst von Richardson³⁹⁾ für halogen- und schwefelhaltige Substanzen benützte Bleichromat anwendet. Die mit dem Bleichromat verbundenen Unzuträglichkeiten hat Berzelius schon 1839 erkannt, die grösste hat sich ihm noch nicht einmal gezeigt, es dürfte die sein, dass es nicht unwesentlich zur Konstruktion der Gasöfen und deren „Verbesserung“ für die Zwecke der organischen Analyse beigetragen hat. Die bei Anwendung des Bleichromats notwendige höhere Temperatur glaubt W. Mayer⁴⁰⁾ namentlich bei schwer verbrennlichen Substanzen durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Kaliumbichromat wieder ermässigen zu können. Später hat Gintl⁴¹⁾ für solche Fälle auch einen Zusatz von Kaliumbichromat zu Kupferoxyd empfohlen. R. de Roode⁴²⁾ benützt ein wenigstens

nicht schmelzendes Gemenge von vier Teilen Bleichromat und einem Teil Mennige.

Es war selbstverständlich, nachdem der Gebrauch des Leucht-gases für Laboratoriumzwecke allgemein geworden war, dass man es auch für die organische Elementaranalyse zu verwenden suchte; warum man aber bei der Konstruktion der Gasöfen den Hauptwert darauf legen zu müssen meinte, eine möglichst hohe Temperatur zu erzeugen, während man doch wusste, dass mit so bescheidenen Mitteln wie Holzkohlen im offenen Ofen und Spiritus in gewöhnlichen Lampen der Zweck vollkommen erreicht wird, erscheint noch heute unverständlich, noch unverständlicher, dass an der Verbesserung der Verbrennungsöfen in diesem Sinne noch heute weiter gearbeitet wird. So rühmt z. B. Erlennmeyer⁴³⁾ von seinem Ofen, dass man mit vollem Feuer ein leeres böhmisches Verbrennungsrohr in 10 Minuten zu einem Bande zusammenschmelzen kann, für die Zwecke der Elementaranalyse gewiss keine Empfehlung. Nach meiner Meinung gibt es nur noch in der Richtung eine Verbesserung der Verbrennungsöfen für Elementaranalyse, dass man das Verbrennungsrohr vor übermässiger Hitze schützt dadurch, dass man die Temperatur so niedrig begrenzt wie nur gerade die vollständige Verbrennung unbedingt erfordert.

Hievon kann bei den meisten Gasöfen nicht die Rede sein, sie verfallen fast sämtlich in den Fehler, dass sie des Guten zu viel thun und infolgedessen bei hohem Gasverbrauch die Verbrennungsröhre und den Experimentator übermässig anstrengen. Daher stammen denn auch die verschiedensten Schutzmittel zur Schonung des Rohrs als da ist Asbest, gebrannte Magnesia oder nach Winkler⁴⁴⁾ ein das oberste Drittel des Rohrs freilassender Ueberzug von drei Teilen feingemahlener Chamotte, einen Teil rohen Thon und Wasserglaslösung. Aehnliche Schutzmittel für den Experimentator sind leider noch nicht erfunden. Eine Asbestbekleidung des Rohres gibt Hett an.

Zu der in Fresenius' Quantitativer Analyse II 16 in ziemlicher Vollständigkeit gegebenen Litteratur über die Gasöfen sei ergänzend hinzugefügt, dass wie aus einer Zusammenstellung von Baumhauer⁴⁵⁾, der 1854 viele Laboratorien besichtigte, hervorgeht, um diese Zeit schon verschiedene Gasöfen zu Verbrennungszwecken in Gebrauch waren. Die Unzulänglichkeit dieser Oefen, so der von A. W. Hofmann, Sonnenschein und Magnus, veranlasst Baumhauer, sich selbst an eine neue Konstruktion zu machen, die sich durch besondere Einfachheit auszeichnet, auch zum ersten Male die Erhitzung mit

einzelnen, wenn auch leuchtenden Gasflammen vornimmt. Der Ofen wird sehr bald von anderen überholt. Noch in demselben Jahre beschreibt A. W. Hofmann seinen zweiten, nachmals viel benutzten und später noch wesentlich verbesserten Ofen, 1858 folgt Heintz⁴⁶⁾ u. s. f. Alex. Müller⁴⁷⁾ stellt die von einem Verbrennungsofen zu erfüllenden Anforderungen zusammen und gibt dabei zu, dass noch damals 1871 der einfache Liebigsche Kohlenofen den Vorzug vor den bis dahin konstruierten Gasöfen verdiene; die von ihm angegebene Konstruktion soll die Uebelstände vermeiden, doch auch diese hat sich einer allgemeinen Einführung nicht erfreut. Mit dem Glaserschen Ofen⁴⁸⁾ behauptet Ritthausen 60 Verbrennungen mit einem Rohre ausgeführt zu haben, jedenfalls ein ganz exceptioneller Glücksfall. Nach meinen nicht nur an mir, sondern auch an anderen mit den verschiedensten Oefen gemachten Erfahrungen bewegt sich die Zahl der mit einem Rohr gemachten Verbrennungen durchweg in den Einern und zahllos sind die Fälle, wo es selbst die erste Verbrennung gar nicht oder nur mühsam zu beenden gelingt. Von neueren Oefen sei der von Fuchs⁴⁹⁾ und der noch am meisten zu empfehlende von Volhard⁵⁰⁾ erwähnt; bei ihm tragen die einzelnen Bunsenbrenner kleine bauchige Aufsätze, die mit einem feinmaschigen Drahtnetz durchsetzt sind, so dass ein Durchschlagen der Flammen, das so oft die Verwendung kleiner Flammen erschwert, unmöglich wird. Bei geringem Gasverbrauch lässt sich mit ihm bei einiger Vorsicht leicht die zur Verbrennung nötige Temperatur erreichen und festhalten. Die höchste Zahl von Verbrennungen, die mir damit mit demselben Rohre durchzuführen gelungen ist, betrug 14. Am besten thut man freilich, wenn man sich von den Gasöfen für diesen Zweck überhaupt emanzipiert. F. Rochleder⁵¹⁾ hat schon 1867 in einer einfachen Rinne von Eisenblech mit Gasbrennern erhitzt und konnte, als er Rinne und Rohr mit Magnesia bestäubte und rieb, ferner für allmähliche Erwärmung und Abkühlung sorgte, mit einem Rohre 150 Verbrennungen mit Kupferoxyd und der Substanz im Schiffchen ausführen.

Umgekehrt nicht durch Vereinfachung der Gasöfen, sondern durch Verwendung von Kupferröhren anstatt solcher von Glas die Analyse sicherer zu gestalten, ist vor kurzem von Fred. Swarts⁵²⁾ versucht worden; das Metallrohr verlangt zur Schonung der Stopfen und der Substanz besondere Kühlvorrichtungen. Uebrigens hat schon 1887 Roulin⁵³⁾ wenigstens für die Dumasche Stickstoffbestimmung lange, an mehreren Stellen gekühlte Kupferröhren angewandt, so dass drei Proben hintereinander verbrannt werden konnten.

Verfolgen wir nunmehr die Verbesserungen oder oft nur Veränderungen, die seit Liebig mit den Absorptionsapparaten vorgenommen worden sind.

Liebig wandte ein ganz einfaches grades, an einer Seite verjüngtes Chlorcalciumrohr an, obwohl schon vor ihm Bussy⁵⁴⁾ zu demselben Zweck das handlichere U-förmig gebogene Rohr benutzt hatte. Die heute übliche Form mit der am Ansatzrohr aufgeblasenen Kugel zur Aufnahme der Hauptmenge des Wassers stammt von Marchand, sie wurde von Volhard und dann noch von H. Fresenius dahin vereinfacht, dass die durchbohrten Korke vermieden werden. Diese Röhren leisten in jeder Beziehung Vorzügliches, so dass für weitere Abänderungen, wie sie z. B. von S. Schiff⁵⁵⁾, von Bender und Hobein vorgenommen worden sind, kein besonderes Bedürfnis vorliegt. Immerhin mag der eine oder der andere diese oder jene Form bevorzugen und darin besondere Bequemlichkeit finden, es ist das mehr Geschmack- und Modesache. Nur eines Kunstgriffs von J. Löwe⁵⁶⁾ sei noch gedacht, der das Innere des Chlorcalciumrohrs höchst überflüssigerweise mit einer dünnen Talgschicht überzieht, um eine Verstopfung durch zerfließendes Chlorcalcium zu verhindern und die dem Verbrennungsrohr zugewandte Kugel abschneidet und wieder mit etwas Kautschukschlauch verbindet, so dass der Apparat beweglicher wird und auch die Kugel mit nach jeder Verbrennung zu erneuerndem Chlorcalcium gefüllt werden kann. 1865 kommt R. Fresenius⁵⁷⁾ in einer sehr sorgfältigen Arbeit über das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockene und kohlenensäurehaltige Luft zu Resultaten, die auch von Dumas⁵⁸⁾ 1872 durchaus bestätigt werden, nämlich dass Schwefelsäure, die übrigens schon 1858 von Mulder⁵⁹⁾ in einem mit Bimstein gefüllten U-Rohr für die Elementaranalyse vorgeschlagen war, ein weit besseres Trockenmittel sei, als Chlorcalcium. Als dann später Cl. Winkler⁶⁰⁾ behauptete, dass das Chlorcalcium im Innern der Stücke stets basisch bleibe und daher bei Absorption von Wasser immer wieder Kohlensäure zurückhalte — Graeger⁶¹⁾ hat diese Basicität des Chlorcalciums schon 1848 auf einen Gehalt von Magnesiumchlorid zurückgeführt, das beim Glühen Chlor verliert und dadurch basisch wird —, schien das Schicksal des Chlorcalciums zum Auffangen des Wassers bei der Elementaranalyse besiegelt und die Einführung des von Winkler angegebenen Apparats, wo die Absorption des Wassers durch Schwefelsäure oder des von Schmitz⁶²⁾ beschriebenen, wo die Absorption mit glasiger Phosphorsäure und

Schwefelsäure geschieht, nur eine Frage der Zeit. Aber sei es, dass man sich an den schon von Hess⁶³⁾ 1838 geführten Nachweis, dass Chlorcalcium trotz seiner alkalischen Reaktion keine merklichen Mengen von Kohlensäure aufnimmt, oder an die zahllose Reihe mit Chlorcalcium ausgeführter stimmender Analysen erinnerte, der Winklersche Apparat hat das Chlorcalciumrohr nicht zu verdrängen vermocht. Seitdem Mathesius⁶⁴⁾ aber zum Ueberfluss gezeigt hat, dass konzentrierte Schwefelsäure stets wägbare Substanzmengen an Luft abgibt, kann von der Benutzung des ingeniosen und sonst sehr brauchbaren Winklerschen Apparats für die Zwecke der Elementaranalyse nur abgeraten werden. Was die der Schwefelsäure und dem Phosphorsäureanhydrid von Fresenius gegenüber dem Chlorcalcium zugesprochene Ueberlegenheit für die Zurückhaltung des Wassers anbetrifft, so will ich, ohne die Versuche dieses grossen Analytikers irgendwie anzuzweifeln, nur anführen, dass ich bei einer grossen Zahl von Verbrennungen hinter dem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre ein zweites mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes eingeschaltet habe; dieses Rohr hat stets höchstens einige Zehntel Milligramm zugenommen, was für den Ausfall jeder Analyse ohne Bedeutung ist. Hiemit im Einklange steht eine Angabe W. Steins⁶⁵⁾, der bei der Analyse sehr hygroskopischer Substanzen das Trocknen im Rohre selbst vornimmt, wobei er zwei gewogene Chlorcalciumröhren vorlegt und vor Beginn der eigentlichen Verbrennung zurückwägt; er hat gefunden, dass das zweite Chlorcalciumrohr ebenso wie bei der eigentlichen Verbrennung nie mehr als $\frac{1}{3}$ mg zugenommen habe.

Das gekörnte, gut getrocknete, sorgfältig mit Kohlensäure gesättigte Chlorcalcium ist daher noch heute wie zu Liebigs Zeiten trotz manchen gegenteiligen Behauptungen, wie z. B. Dumas⁶⁶⁾, als das beste, unübertreffliche und durch andere Substanzen auch nicht annähernd ersetzbare Mittel zur Absorption des Wassers bei der Elementaranalyse anzusehen.

Obgleich der Liebigsche Kaliapparat anerkanntermassen Vortüglisches leistete, wurde auch er bald Abänderungen, die nicht immer Verbesserungen waren, unterworfen. Der höchst übertriebene Vorwurf, dass der durch Kalilauge erzeugte Ueberdruck dem bei hoher Hitze erweichenden Rohre gefährlich werden kann, soll nach Glaser⁶⁷⁾ durch Vorlegung eines einfachen Aspirators, wie er schon vor Jahren von Piria anempfohlen wurde, vermieden werden, was jedenfalls noch einfacher geschieht, wenn man das Rohr nicht bis zum Erweichen erhitzt. Als erste Abänderung ist die von Brunner⁶⁸⁾

stammende Vermehrung um zwei Kugeln zu nennen. Mitscherlich hat die fünf Kugeln an dem einen Arm eines U-Rohrs angeordnet, an die letzte Kugel schliesst sich ein Stück weiteres Rohr an, das mit Stücken festen Kalis gefüllt wird. L. de Koninck⁶⁹⁾ hat dadurch, dass er die Verbindungsröhrchen zwischen den einzelnen Kugeln nicht senkrecht übereinander, sondern seitwärts bald rechts bald links stellte, zu bewirken versucht, dass die Gase länger und in grösserer Oberfläche mit der Kalilösung in Berührung bleiben.

Die bekannteste Abänderung des Liebigschen Kaliapparates und die einzige, die ihm bis jetzt trotz dem Nachteil, dass die Lauge der Kugeln nicht miteinander kommuniziert, ernstlich Konkurrenz gemacht hat, ist die von Geissler. Der Hauptvorzug des Apparats besteht darin, dass er sich auf die Wage stellen lässt, eine Eigenschaft, die nach Kyll⁷⁰⁾ auch dem Liebigschen Apparat durch eine kleine Aenderung leicht gegeben werden kann. Als besonders handlich und vollkommen sicher in der Absorption will ich noch den Delisleschen⁷¹⁾ Apparat anführen; er besteht im wesentlichen aus einem weiten aufrechtstehenden Glasrohr, das durch mehrere die Wandungen nicht ganz berührende Glasscheiben in Abteilungen geteilt wird; beim Gebrauch sammelt sich auf jeder Scheibe eine kleine Menge Kalilauge an, durch die die Gase in Blasen hindurchtreten. Bender und Hobein haben den Apparat durch Umbildung der Scheiben zu kleinen Kugeln noch verbessert.

Endlich sei ein sehr handlicher selbststehender Kaliapparat Anderlinis⁷²⁾ erwähnt, der durch Drehung eines eingeriebenen Stopfens vollkommen geschlossen werden kann, so dass die mit Glasstäbchen verstopften Gummischlauchstücke entbehrlich sind.

In jüngster Zeit neigt man von neuem dazu, die Absorption durch flüssige Kalilauge, die bei einem starken Gasstrom thatsächlich ihre Unbequemlichkeit hat, ganz zu verlassen und durch feste Absorptionsmittel, sei es besonders präpariertes Baryumhydrat, wie es von U. Kreuzler⁷³⁾ und später von P. Claesson⁷⁴⁾ empfohlen wurde, oder besser durch Natronkalk zu ersetzen.

Die Anwendung des Natronkalks für diesen Zweck stammt von Mulder⁷⁵⁾, der U-Röhren zu $\frac{7}{8}$ mit Natronkalk und zu $\frac{1}{8}$ mit Chlorcalcium anfüllte und auf die thatsächlich überraschende Geschwindigkeit und Sicherheit, mit der die Kohlensäure aus einem Gasgemisch zurückgehalten wird, aufmerksam machte; so kann durch solche Röhre Atemluft geblasen werden, ohne dass dahinter eingeschaltetes Kalkwasser getrübt würde. Es wird damit eine wesentliche Be-

schleunigung der Verbrennung ermöglicht. In jüngster Zeit beschreiben F. Blau⁷⁶⁾ 1889 und später 1895 W. Posth⁷⁷⁾ solche aus U-Röhren mit eingeriebenen Glasstöpseln hergestellte Absorptionsvorrichtungen, die allen Ansprüchen an Sicherheit und Bequemlichkeit genügen dürften. Es ist anzunehmen, dass diese oder ähnliche Vorrichtungen, die jetzt noch gewöhnlich benutzten Kaliapparate allmählich verdrängen werden.

Dumas.

Lavoisier und seine unmittelbaren Nachfolger in der organischen Analyse haben stickstoffhaltige Substanzen nicht verbrannt, dies geschah erst durch Gay-Lussac und Thénard, die jedoch in der Art der Analyse zwischen diesen und den stickstofffreien keinen Unterschied machten. Erst allmählich haben sich für stickstoffhaltige Substanzen besondere Verfahren herausgebildet; seit der Zeit hat sich auch erst ein Bedürfnis nach sicheren qualitativen Reaktionen zum Nachweise des Stickstoffs eingestellt.

Die einfachste und älteste und als solche wohl zuerst von Faraday⁷⁸⁾ vorgeschlagene ist der beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe für sich oder mit den Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden auftretende Geruch nach alkalischem Gase (Ammoniak), dessen Eigenschaft, auch in geringsten Spuren einen schwärzlichen Niederschlag in einer Quecksilberoxydullösung zu erzeugen, zuerst von du Menil⁷⁹⁾ und dann von Pelletier und Dumas zum Nachweise von Stickstoff in organischen Substanzen benutzt wurde. Sicherer selbst bei Anwendung kleinster Substanzmengen gelingt der Nachweis des Stickstoffs nach Lassaigne⁸⁰⁾ 1843 durch Erhitzen mit metallischem Kalium oder Natrium und die dadurch bewirkte Bildung der leicht erkennbaren Cyanverbindungen, eine Probe, die noch heute, obwohl ihre Zuverlässigkeit im Laufe der Zeit mehrfach, so von Jacobsen⁸¹⁾ und Graebe⁸²⁾ wenigstens für gewisse Fälle, wie es scheint, mit Unrecht angezweifelt worden ist, als ausschlaggebend gilt. Jedenfalls muss beim Nachweise der Cyanverbindungen, wie Selmi⁸³⁾ angibt, ein Ueberschuss von Eisenoxydsalz vermieden werden. Uebrigens behauptet Kronbach⁸⁴⁾, dass die Lassaigne'sche Probe weniger empfindlich sei, als das Erhitzen mit Natronkalk und Prüfen mit feuchtem Lackmuspapier auf Ammoniak. Nach E. Donath⁸⁵⁾ soll beim Kochen stickstoffhaltiger Stoffe mit kalt gesättigter Kalilauge unter Zusatz von Kaliumpermanganat immer

salpetrige oder Salpetersäure entstehen, und die ausserordentlich scharfen Reaktionen zur Erkennung dieser Säuren dienen dann zum Nachweise des Stickstoffs.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs wird zuerst von Gay-Lussac und Thénard 1810 versucht; indem sie einfach den bei ihrer Methode nach Bestimmung der Kohlensäure und des Sauerstoffs erhaltenen Gasrest als Stickstoff ansehen, so finden sie im Eiweiss der Wahrheit recht nahe kommend 15,7 % Stickstoff. Die von ihnen beobachtete Bildung von Stickoxyd suchen sie durch Vermeidung eines Ueberschusses von chlorsaurem Kalium einzuschränken.

Noch einfacher ist die Bestimmung des Stickstoffs bei Anwendung des Kupferoxyds, denn der nach Absorption der Kohlensäure aus dem erhaltenen Gase bleibende Rest wird einfach als Stickstoff angesehen; so findet schon 1815 Gay-Lussac im aufrechtstehenden Rohr mit Kupferoxyd und darüber eine hohe Schicht Kupferfeile, das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff in der Harnsäure wie 2 : 1, während Bérard⁸⁶⁾ 1817 unter Anwendung derselben Methode bei der Analyse des Harnstoffs ein recht mangelhaftes Resultat erzielt. Ganz ähnlich jedoch im liegenden Rohre verfahren Döbereiner⁸⁷⁾ 1818 und Bussy⁸⁸⁾ 1822. Besonders Bussy ist sich über die bei diesem Verfahren drohenden Fehlerquellen im klaren und sucht sie nach Möglichkeit zu vermeiden. So mischt er seinem Kupferoxyd einige Fragmente Kupferspäne bei und legt auch eine Schicht Kupferspäne vor. Er erhitzt von vorn nach hinten bis zur Rotglut allmählich fortschreitend. Die Arbeit ist wohl von statten gegangen, wenn sich keine rötlichen oder russigen Dämpfe zeigen; sollte sich salpetrige Säure entwickeln, so würde sie sich durch das rotglühende Kupfer zersetzen.

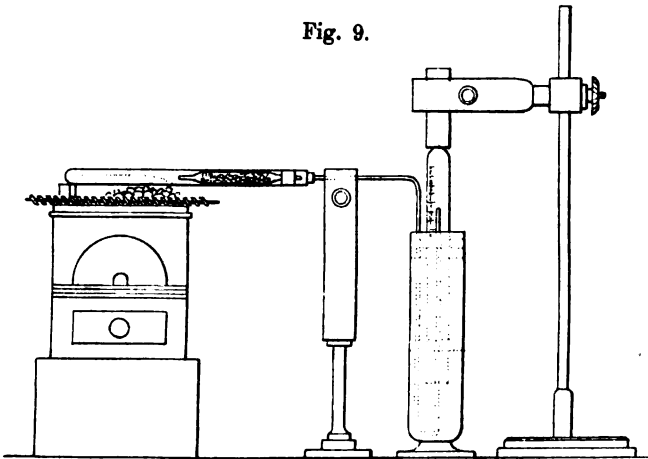
Er sucht auch bei der Berechnung die vor der Verbrennung im Apparat befindlich gewesene Luft zu berücksichtigen. Die von ihm ausgeführte Analyse des Morphins zeigt im Wasserstoff- und Stickstoffgehalt mit der Theorie, vorausgesetzt, dass er reine Substanz in Händen hatte, recht befriedigende Uebereinstimmung, der Kohlenstoff bleibt jedoch um fast 3 % zurück.

Diese Arbeit ist für die Entwicklung der Stickstoffbestimmung ganz ohne Bedeutung geblieben, wenigstens scheint sie Gay-Lussac und Liebig bei Anstellung ihrer Versuche zur Zerlegung des knallsauren Silberoxyds, die in Wahrheit als der Ausgangspunkt rationeller Methoden zu betrachten ist, gänzlich unbekannt gewesen zu sein.

Der von Gay-Lussac und Liebig benutzte und hier in Fig. 9 abgebildete Apparat hat seinen Zweck, die Zusammensetzung des knall-

sauren Silbers festzustellen, in vollkommenster Weise erfüllt. Besonders hervorzuheben ist das Trocknen der schon mit Kupferoxyd gemischten Substanz innerhalb des Rohrs bei 100° mit Hilfe der Luftpumpe, ein Verfahren, das allerdings hier besonders wichtig war, um das Fehlen des Wasserstoffs zu erweisen, das aber auch später noch bei der gewöhnlichen Verbrennung durch Liebig und Wöhler⁸⁹⁾ bei der Arbeit über das Radikal der Benzoësäure Verwendung fand. Zur Absorption des Wassers wird in den vorderen Teil des Rohrs ein gewogenes Chlorcalciumrohr gebracht. Höchst genial und einfach ist

Fig. 9.



Stickstoffbestimmung nach Gay-Lussac und Liebig.

der Kunstgriff, durch den die im Rohr bereits vorhandene Luft, wenn auch nicht vollständig, unschädlich gemacht wird, indem das zweimal gebogene Gasentbindungsrohr im Eudiometerrohr über das Quecksilber in ein darin belassenes kleines, genau gemessenes Luftvolumen hineinragt, das daher dauernd mit dem Innern des Rohrs in Verbindung bleibt. Nach beendigter Verbrennung tritt beim Erkalten der ursprüngliche Zustand wieder ein, und die Zunahme des im Eudiometerrohr enthaltenen Gasvolumens gibt die Menge des Stickstoffs an. Die Methode würde vollkommen und für jede Stickstoffbestimmung anwendbar sein, wenn das Rohr trotz starkem Erhitzen seine Form bewahrte, und wenn das dem Kupferoxyd beizumischende oder vorzulegende Kupfer nicht der im Apparat enthaltenen Luft seinen Sauerstoff zum Teil entzöge und dadurch das Gasvolumen verringerte.

Für die Analyse des Knallsilbers waren diese Fehlerquellen bei

der Kürze des angewandten Rohrs und der niedrigen Temperatur, bei der die Zersetzung erfolgt, ohne Bedeutung. Gay-Lussac und Liebig kommen daher auch zu ganz richtigen Resultaten; leider aber lässt sich die Methode nicht wie die Autoren anfangs glaubten, so ohne weiteres „auf die Zerlegung eines jeden vegetabilischen oder animalischen Stoffes“ übertragen.

Liebig selbst hat sich noch im Laufe der Zeit genügend davon überzeugen können, dass zur Erreichung dieses scheinbar so leichten Zieles die Arbeit von Jahrzehnten und das Geschick und der Scharfsinn vieler hervorragender Männer nötig war, obwohl es sich nur darum handelt, die im Apparat vor Beginn der Verbrennung enthaltene Luft zu verdrängen oder genau zu bestimmen oder überhaupt nur zu berücksichtigen. Dumas und Pelletier⁹⁰⁾, die schon 1823 die Gay-Lussac-Thénardsche Methode mit den von Döbereiner angegebenen Abänderungen für die Analyse der organischen Salzbasen benutzten, hatten die Verdrängung der Luft dadurch zu erreichen versucht, dass sie am Ende des Verbrennungsrohrs 0,1 g der mit Kupferoxyd und Glaspulver gemischten Substanz, die von der zur eigentlichen Verbrennung bestimmten ebenso mit Kupferoxyd gemischten Substanzmenge durch eine $5\frac{1}{2}$ cm lange Schicht von grobem Glase getrennt war, zuerst verbrannten, ohne die Gase aufzusammeln, und dann erst, nachdem das Rohr mit dem gleichen wie durch die Verbrennung zu erhaltenden Gasgemisch angefüllt war, zur Verbrennung des zweiten Gemisches schritten, die Kohlensäure und Stickstoff auf sammelten und analysierten.

Die gefundenen Zahlen sind nicht befriedigend, denn es ist, wie sich Liebig ausdrückt, beinahe unmöglich, auf diese Weise die Luft, namentlich aus der mit dem pulverigen Kupferoxyd gemischten Substanz vollständig zu verdrängen, und auch nur annähernde Resultate zu erhalten. Liebig zeigt 1829⁹¹⁾ bei der Analyse der Hippursäure, dass man diesen Fehler verringern kann, wenn man im luftleeren Raume verbrennt. Brauchbar wird die Methode jedoch auch durch diese Verbesserung nicht und so sehen wir denn Liebig auch noch in den folgenden Jahren mit demselben Problem beschäftigt.

Anfangs beharrt er noch bei den alten Methoden, die Kohlensäure und den Stickstoff gemeinsam aufzusammeln, nur ändert er sie in dem Sinne ab, dass er in einer besonderen Probe in einer grösseren Substanzmenge Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt und in einer zweiten kleineren Menge das Verhältnis der Kohlensäure zum Stickstoff. Diese Methode, die er die qualitative nennt und die später von

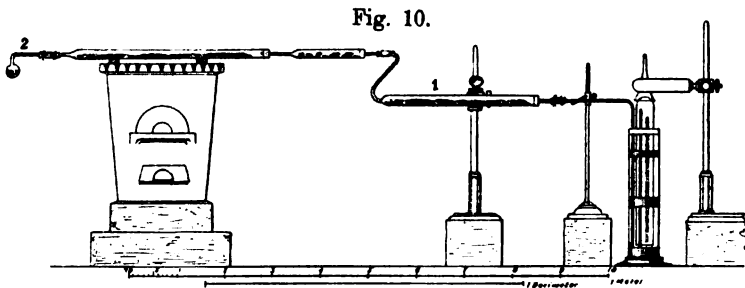
Bunsen⁹²⁾ noch wesentlich genauer aber auch komplizierter gestaltet worden ist, wird in der Art ausgeführt, dass man die Luft durch die Verbrennungsgase selbst verdrängt und diese, nachdem das geschehen, in einzelnen graduierten Glasröhren aufsammelt und darin das Verhältnis der Kohlensäure zum Stickstoff bestimmt; sie geht also von der nicht immer zutreffenden Annahme aus, dass dieses Verhältnis während des ganzen Verlaufes der Verbrennung konstant bleibe. Gegen diese Annahme wendet sich besonders Dumas, während Liebig zeigt, dass sie meist vollkommen zutreffe, wenn man nur eine genügende Menge Kupferoxyd anwende, sorgfältig mische und vorsichtig erhitze. Die Methode liefert bei Körpern, die im Verhältnis zum Kohlenstoff reich an Stickstoff sind, die sichersten und genauesten Resultate, wird aber ungenau, wenn auf etwa 8 Volumina Kohlensäure weniger als 1 Volumen Stickstoff erhalten wird; sie ist daher bei stickstoffarmen Körpern nicht anwendbar.

Er entschliesst sich daher 1831 die Stickstoffbestimmung von der Kohlenstoffbestimmung überhaupt zu trennen, d. h. den Stickstoff allein aufzusammeln und zu messen. Die anfangs damit verbundene Bestimmung des Wasserstoffs wird sehr bald wieder aufgegeben. Damit ist der grosse Wurf gelungen, und die Methode geboren, die seitdem mit Recht als die rationellste angesehen wird und voraussichtlich auch in der Zukunft durch keine andere an Sicherheit und Zuverlässigkeit übertroffen werden wird. Zwar wird sie alsbald von Dumas modifiziert und in dieser Modifikation und mit seinem Namen hat sie sich die Laboratorien érobert, aber das Wesen der Sache stammt von Liebig und ihm gebührt der unvergängliche Ruhm neben der ersten sicheren und zuverlässigen Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs der chemischen Welt auch die erste, wenn auch noch sehr verbesserungsbedürftige Methode zur Bestimmung des Stickstoffs geschenkt zu haben.

Gleichzeitig mit dem Apparate zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs veröffentlicht er auch einen neuen, hier in Fig. 10 wiedergegebenen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs. Zwar ist Liebig selbst noch wenig davon befriedigt, denn er bezeichnet ihn in einem Briefe an Berzelius vom 8. Januar 1831 als „durch seine Komplikation zurückschreckend, mühsam, zeitraubend, mit einem Worte unerträglich“. An anderer Stelle sagt er: „Ich bin weit davon entfernt, diese Art der Stickstoffbestimmung für vollkommen zu halten, ich glaube nur, dass sie von den schlechten die am wenigsten schlechte ist.“ Endlich schliesst er mit dem Schmerzensschrei, in den

man mit einstimmen möchte: „Wenn nur die Bildung eines Stickstoffoxyds ganz vermieden werden könnte, dies ist noch eine Aufgabe, der ich mich nicht gewachsen fühle und die mich in Verzweiflung gebracht hat.“

Auch heute noch ist diese Aufgabe nicht ganz gelöst, denn oft bilden sich, namentlich wenn das vorgelegte Kupfer nicht hoch genug erhitzt wird, auch nach Thorpe⁹³⁾ bei Gegenwart von viel Wasserdampf, beträchtliche Mengen von Stickoxyd, wenn auch die Angaben James O. Sullivans⁹⁴⁾, dass 4 bis 10 % des Stickstoffs als Stickoxyd entweichen, sehr übertrieben erscheinen und es ebensowenig notwendig ist, den Vorschlag Franklands zu befolgen und die Menge des vorhandenen Stickoxyds gasvolumetrisch zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen. Thomas Gray⁹⁵⁾ gibt an, dass bei genügender Erhitzung des Kupfers niemals Oxyde unreduziert passieren,



Stickstoffbestimmung nach Liebig.

die entgegenstehenden Angaben beziehen sich meist auf Methoden im Vakuum, wo man aus Furcht, das erweichte Rohr könne zusammenfallen, die Temperatur nicht hoch genug treibe.

Der von Henry und Plisson⁹⁶⁾ schon 1830 gemachte Vorschlag, an Stelle des Kupfers metallisches Eisen und eine Schicht Schwefelbaryum, die schwach erwärmt wird, vorzulegen, scheint von anderer Seite nie geprüft worden zu sein.

Trotz alledem sind mit Liebig's Methode wenigstens die größten Fehler vermieden, man kann zu genauen Resultaten kommen, wenn man den Versuch so lange wiederholt, bis ein farbloses Gas erhalten wird. Ferner darf die Oberfläche des Quecksilbers nicht angegriffen sein, denn die noch im vorhergehenden Jahre⁹⁷⁾ von Liebig ausgesprochene Meinung, dass die Bildung des Salpetergases fast ohne Einfluss sei, wenn man sich des von Gay-Lussac und ihm ange-

gebenen Apparats zum Aufsammeln des Stickstoffs bediene, weil sich mit der darin befindlichen Luft salpetrige Säure bildet, in der das Volumen des Stickgases unverändert ist, trifft für salpetrige Säure zu, nicht aber für die aus dem Stickoxyd entstehende Untersalpetersäure.

Aber es sind noch mehr der Mängel; die vor der Verbrennung im Rohr enthaltene Luft wird durch das dem Kupferoxyd beigemischte Kupfer (Liebig empfiehlt Kupferoxyd zu verwenden, das schon einmal zur Verbrennung gedient hat) zum Teil ihres Sauerstoffs beraubt und dadurch eine Volumenverminderung bewirkt. Das von Richardson⁹⁸⁾ vorgeschlagene Hilfsmittel, nämlich dem Kupferoxyd Kupfercarbonat beizumengen, bewährt sich nicht. Der Vorschlag Mulders⁹⁹⁾, die Luft durch Stickstoff zu ersetzen, ist zu umständlich. Dagegen gelingt die Absorption der im Rohr zurückbleibenden Kohlensäure, die also mit dem im Rohre 1 enthaltenen Kalihydrat nicht in Berührung kommt, vollständig durch die flüssige Lauge, die man nach dem Erkalten aus dem Kölbchen 2 in das Verbrennungsrohr fließen lässt.

Man kann denselben Zweck in der Weise erreichen, dass man in das hintere Ende des Verbrennungsrohrs gebrachtes Kalkhydrat erhitzt und durch das entwickelte Wassergas die nicht absorbierte Kohlensäure in das Kalihydrat treibt. So weit Liebig!

Dumas¹⁰⁰⁾ Abänderungen, die übrigens, die Gerechtigkeit erfordert es zu sagen, sämtlich schon von Henry und Plisson, den Vielgeschmähten, 1830 vorgeschlagen und benützt wurden, bestehen in der Verdrängung der Luft vor und der des Stickstoffs nach der Verbrennung durch Kohlensäure, die am Ende des Rohrs aus kohlen-sauren Salzen (Bleicarbonat) entwickelt wird, Auffangen des Stickstoffs und Absorption der Kohlensäure in einer vollständig gefüllten Glocke über starker Kalilauge und endlich Anwendung des mit Wasserstoff reduzierten Kupfers zur Zerlegung der Oxyde des Stickstoffs.

Die Vorteile, die die Methode zunächst gegenüber der Liebigs bot, waren sehr unbedeutend; statt der auf der einen Seite vermiedenen Fehler werden neue Ungenauigkeiten eingeführt. Findet man nach Liebig zu wenig Stickstoff, so erhält man nach Dumas zu viel, die Gefahr der Bildung von Oxyden des Stickstoffs ist bei beiden Methoden gleich gross. Wir brauchen uns daher nicht zu wundern, dass die Begeisterung, mit der die „neue Methode“ von den Fachgenossen und namentlich von Liebig aufgenommen wird, nicht gerade übermässig ist und die Kritik, die Berzelius 1833¹⁰¹⁾ in seinem Jahresberichte übt, ist für Dumas nicht besonders schmeichelhaft.

Dumas Methode hat jedoch vor der Liebigs einen gewaltigen Vorzug, von dem man zwar zweifelhaft sein kann, ob er als Verdienst des Erfinders anzusehen sei, der aber trotzdem den Sieg zu seinen Gunsten entscheidet; Dumas Methode ist nicht nur verbesserungsbedürftig, sie ist auch verbesserungsfähig. Allerdings geht diese Verbesserung ausserordentlich langsam von statten; noch 1837 kann Berzelius in seinem Lehrbuche mit Recht sagen, die Analyse wäre noch mit solchen Fehlern behaftet, dass der Stickstoffgehalt nur sehr weniger Körper mit genügender Sicherheit bestimmt sei, und es vergehen Jahrzehnte, ehe die Mängel vollständig erkannt und beseitigt sind, aber schliesslich erfüllt sich dennoch die Hoffnung Dumas, dass sein Apparat, wenn er sich keine Illusionen mache, dem von Liebig vorgezogen werden würde.

Versuchen wir nunmehr ein Bild dieser allmählichen Entwicklung, woran sich im Laufe der Jahre zahllose fleissige Forscher beteiligt haben, zu entrollen. Eine der grössten Schwierigkeiten bei der volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs ist die Verdrängung der Luft aus dem Verbrennungsrohr, die Dumas durch Erhitzen von Bleicarbonat am hinteren Ende des Rohrs zu bewirken versuchte. Die vollständige Verdrängung der atmosphärischen Luft gelang ihm jedoch auf diese Weise nicht, selbst nicht bei gleichzeitiger Anwendung der Luftpumpe, die übrigens für den gleichen Zweck von Liebig¹⁰²⁾ schon 1829 bei der Analyse der Hippursäure benutzt worden war. Erst viel später hat Ph. Holland¹⁰³⁾ gezeigt, dass die Verdrängung der Luft namentlich aus den Poren des feinen Kupferoxyds erst beim Glühen vollständig wird. An Stelle des von Dumas benutzten Bleicarbonats hatten schon Henry und Plisson weit zweckmässiger Kaliumbicarbonat angewendet.

Liebig schlug 1837 Kupfercarbonat vor und Simpson 1853 Mangancarbonat, das einen sehr regelmässigen Kohlensäurestrom gibt, während man den Gang der Zersetzung an der fortschreitenden Braunfärbung verfolgen kann. Das Natriumbicarbonat, das noch heute für diesen Zweck mit Vorliebe im Gebrauch ist, wurde zuerst etwa gleichzeitig von Melsens¹⁰⁴⁾ und Erdmann und Marchand¹⁰⁵⁾ 1846 benutzt. Die ausserordentlich bequeme Abänderung, die Kohlensäure, sei es aus Natriumbicarbonat, Magnesit, Mangancarbonat oder aus einem Gemisch von Soda und Kaliumbichromat¹⁰⁶⁾ in einem besonderen, dem eigentlichen Verbrennungsrohr angehängten kleineren Rohr zu entwickeln, ist erst 1880 etwa gleichzeitig von Zulkowsky¹⁰⁷⁾, Ludwig¹⁰⁸⁾ und Groves¹⁰⁹⁾ angewendet worden. Ludwig schlägt

auch flüssige Kohlensäure vor. Mit dem Einleiten der Kohlensäure auch die Anwendung der Luftpumpe zu verbinden, was das Entfernen der Luft wesentlich erleichtert, wird immer wieder bis in die neueste Zeit empfohlen; so benutzten Erdmann und Marchand¹¹⁰⁾ wie einst Liebig noch die gewöhnliche Handluftpumpe, 1870 Gibbs¹¹¹⁾ die schon zu diesem Zweck von Frankland¹¹²⁾ benutzte Sprengelsche Luftpumpe, und zuletzt Zulkowsky¹¹³⁾ 1880 und auch A. Waage¹¹⁴⁾ 1883 die Wasserluftpumpe; der letztere betont von neuem auch ganz besonders, dass zur vollständigen Entfernung der Luft das Rohr bis auf die Stelle, wo sich die Substanz befindet, stark erhitzt werden müsse. Trotz aller dieser Vorsichtsmassregel gelingt die vollkommene Entfernung der Luft aus dem Rohre nie, es bleibt stets ein Gasrest von mindestens 0,2 bis 0,5 ccm, wie man sich leicht durch einen blinden Versuch, d. h. Verbrennen einer stickstofffreien Verbindung mit allen den für die Stickstoffbestimmung vorgeschriebenen Massnahmen, überzeugen kann¹¹⁵⁾. Der dadurch bedingte Fehler wird aber so ziemlich ausgeglichen, weil es ebenso unmöglich ist, auch den nach der Verbrennung im Rohr enthaltenen Stickstoff durch die nachrückende Kohlensäure vollständig zu verdrängen.

Die Kohlensäure aus einem Gasentwicklungsapparat direkt in das Rohr zu leiten, ist zuerst (1838) von Erdmann und Marchand¹¹⁶⁾, später von Hugo Schiff 1868¹¹⁷⁾ versucht worden. Schiff benutzte dazu einen kleinen Döbereinerschen Apparat, geht jedoch bald wegen der stossweisen Entwicklung, die eine Vermischung der Kohlensäure und des Stickstoffs bewirkt und ein Auswaschen des Stickstoffs erschwert, von dieser Anordnung wieder ab. Zwar eignet sich dazu der Kippsche Apparat, doch ist es zur Darstellung luftfreier Kohlensäure nach Bernthsen¹¹⁸⁾ notwendig, den Marmor vorher in einer Flasche mit Wasser zu bedecken und zu evakuieren. Noch reiner erhält man die Kohlensäure, wenn man sie aus geschmolzener Soda und Schwefelsäure entwickelt, die so dargestellte Kohlensäure enthält nach U. Kreuzler¹¹⁹⁾ nur noch $\frac{1}{5000}$, die nach Bernthsen dargestellte noch $\frac{1}{2500}$ Vol. Luft. F. Hufschmidt¹²⁰⁾ empfiehlt 1885 die Kohlensäure aus Marmor und stets dem Siedepunkt nahe erhaltener Salzsäure zu entwickeln, in 3 l wurde nur 0,2 ccm durch Kalilauge nicht absorbierbares Gas gefunden. S. Hoogewerff und van Dorp¹²¹⁾ wollen aus gemahlener Kreide mit Schwefelsäure luftfreie Kohlensäure erhalten haben; Fritz Blau¹²²⁾, indem er eine sehr konzentrierte Lösung von Pottasche in verdünnte (50 %) Schwefelsäure tropfen lässt.

Ein anderer Kunstgriff, das Rohr luftleer zu machen, der aber schliesslich an demselben Fehler krankt wie die Verdrängung durch Kohlensäure, wird zuerst 1847 von Delbrück¹²³⁾ und nach ihm von Gottlieb¹²⁴⁾ 1851 vorgeschlagen; er besteht darin, durch das beschickte Rohr Wasserstoff zu leiten, hinten abzuschmelzen und das Kupferoxyd zu erhitzen; indem der Wasserstoff verbrennt, wird das Rohr luftleer.

Nicht minder schwierig und nicht minder langwierig als die Entfernung der Luft aus dem Rohre ist die Beseitigung einer zweiten Ungenauigkeit gewesen, die von Dumas⁴⁾ in die Methode gebracht wurde durch die Verwendung des mit Wasserstoff reduzierten Kupfers zur Zerlegung der Oxyde des Stickstoffs. Melsens¹²⁵⁾ hat 1846 wohl zuerst beobachtet, dass beim Erhitzen des mit Wasserstoff reduzierten Kupfers, wie sie nach Dumas Methode vorgenommen wird, beim Ueberleiten von Kohlensäure wieder von Kali nicht absorbierbare Gasblasen erscheinen. Perrot¹²⁶⁾ macht darauf aufmerksam, dass namentlich unreines Zink und Eisen haltiges Kupfer diese Erscheinung zeige. Sie beruht nach A. Leduc¹²⁷⁾ darauf, dass sich bei schwacher Rotglut eine hyazinthrote Kupferwasserstoffverbindung bilde, die bei stärkerem Erhitzen wieder zerlegt wird. Thudichum und Hake¹²⁸⁾ weisen nach und von Ritthausen¹²⁹⁾ wird es bestätigt, dass diese Absorption nur unschädlich gemacht werden kann, wenn man das reduzierte Kupfer noch im Kohlensäurestrom stark glüht und darin erkalten lässt. O. Lietzenmayer und Staub¹³⁰⁾ finden 1879, dass bei Verwendung von Kupferdrahtnetzspiralen nicht nur Erhitzen der frisch reduzierten Spirale auf 200 bis 250 °, sondern auch Ausglühen in einer nur an einem Ende wenig offenen Röhre nötig sei. Nach Pflüger¹³¹⁾ genügt es auch, im Vakuum zu erhitzen. G. Neumann¹³²⁾ behauptet dagegen, dass die Kohlensäure den Wasserstoff nicht vollständig verdränge, Hempel¹³³⁾ hält es sogar für nötig, das Kupfer in einer Stickstoffatmosphäre erkalten zu lassen, was er durch einen einfachen Kunstgriff zu erreichen sucht.

Durch diese Wasserstoffabsorption kann natürlich bei der Dumaschen Methode das Volumen des Stickstoffs vergrössert werden. Dieser Fehler wird trotz mancher gegenteiligen Behauptung erst dadurch vollständig beseitigt, dass man von der Reduktion des Kupfers mit Wasserstoff gänzlich wieder abgeht und sie entweder nach Weyl¹³⁴⁾ mit Ameisensäure, oder nach Groves¹³⁵⁾ mit Kohlenoxyd, oder endlich, wie es jetzt allgemein üblich ist, mit Methyl- oder Aethylalkohol vornimmt. Zwar halten auch die so reduzierten Spiralen selbst nach

dem Trocknen bei 220° noch Spuren von Kohlenstoff und Wasserstoff zurück, diese Spuren sind aber nach Neumann¹³⁶⁾ so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Im Zusammenhange mit der Wasserstoffabsorption durch das Kupfer steht eine Beobachtung Limprechts¹³⁷⁾ 1859, die, wie sich Erdmann ausdrückt, seiner Zeit die chemischen Gemüter sehr beunruhigt habe, nämlich die angebliche Zerlegung der Kohlensäure durch glühendes Kupfer unter Bildung von Kohlenoxyd, wodurch natürlich die volumetrische Stickstoffbestimmung mit einem wesentlichen Fehler behaftet werden müsste, wenn man nicht hinter das Kupfer noch eine Schicht glühenden Kupferoxyds bringt. Schrötter¹³⁸⁾ weist jedoch schon in demselben Jahre nach, dass diese Zerlegung nicht durch das Kupfer, sondern durch den von diesem absorbierten Wasserstoff schon bei dunkler Rotglut bewirkt werde; reines mit Wasserstoff nicht in Berührung gewesenes Kupfer zeigt diese Eigenschaft nicht. Von Lautemann¹³⁹⁾ werden die Versuche Limprechts bestätigt, es scheint jedoch auch hier jede Gefahr beseitigt, wenn man nicht mit Wasserstoff, sondern mit Methylalkohol reduzierte Kupferspiralen anwendet.

Die dritte von Dumas eingeführte Abänderung des Liebig'schen Verfahrens besteht im Aufsammeln des Stickstoffs über starker Kalilauge, wobei gleichzeitig Absorption der Kohlensäure eintritt. Diese Abänderung ist jedenfalls die bedeutsamste und diejenige, an der im Laufe der Zeit am wenigsten gemäkelt und geändert worden ist; sie erfüllt ihren Zweck in vollkommener Weise. Zwar hat auch sie ihre Unbequemlichkeiten, denn das Füllen der Glocke mit der starken Lauge, das Umkehren über Quecksilber, das jedesmal nach Gebrauch sorgfältig gereinigt werden muss, das Herausheben und Ueberführen in einen mit Wasser oder besser nach Naschold¹⁴⁰⁾ mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Cylinder, und vor allen Dingen das oftmalige Prüfen der austretenden Kohlensäure auf Abwesenheit von Luft sind keine angenehmen Operationen, selbst dann nicht, wenn man sich der kleinen, von Reichardt¹⁴¹⁾ oder von Reinitzer¹⁴²⁾ angegebenen oder ähnlicher Einrichtungen, oder gar der Gummihandschuhe bedient. Die ganze Methode hört erst mit dem Augenblicke auf, eine Strafe zu sein und wird zum Vergnügen, wenn man eines der vielen brauchbaren sogenannten Azotometer benutzt, die sowohl ein leichtes Aufsammeln der Gase, ohne dass man mit der Kalilauge in Berührung kommt, als auch ein leichtes Prüfen der Kohlensäure auf Luftgehalt und das Ueberführen in ein engeres Eudiometerrohr, um das Ablesen über Wasser vorzunehmen, gestatten.

Ein solches Azotometer ist daher eine wahre Wohlthat für den, der oft in die Lage kommt, Stickstoffbestimmungen nach Dumas auszuführen. Auch hier machen wir aber wiederum die Beobachtung, dass sich Neuerungen auf dem Gebiete der analytischen Chemie nur langsam Bahn brechen, selbst dann, wenn sie einem langgefühlten Bedürfnisse entsprechen.

Das erste nicht nur brauchbare, sondern auch durch neuere Konstruktionen nicht übertroffene Azotometer verdanken wir Hugo Schiff¹⁴³⁾ 1868; noch heute ist es in vielen Laboratorien üblich und erfüllt seinen Zweck in vollkommener Weise, besonders wenn man dem Rate Gattermanns¹⁴⁴⁾ folgt und das Gas in ein engeres Messrohr über destilliertes Wasser führt und sich so von der genauen Kenntnis der Tension der benützten Kalilauge unabhängig macht, überdies kann das Azotometerrohr dann weniger eng genommen werden und braucht nicht kalibriert zu sein.

Erst Ende der siebziger Jahre wird die Konstruktion neuer Azotometer, die sämtlich auf gleichem oder ähnlichem Prinzip beruhen, plötzlich Mode, und sie schiessen wie Pilze aus der Erde.

Die Reihe eröffnet 1876 Zulkowsky¹⁴⁵⁾, dessen Apparat zwar sehr einfach ist und keine Glashähne besitzt, der im Gebrauch jedoch etwas unbequem ist, da beim Prüfen der Kohlensäure die eingelassene Gasprobe stets durch Neigen wieder entfernt und die Herstellung des Niveaus durch Einfüllen und Abfließen der Lauge im Niveauröhr bewirkt werden muss; dagegen gestattet der Apparat ein bequemes Evakuieren des Verbrennungsröhrs. S. Gladding¹⁴⁶⁾ benützt zum Evakuieren die Sprengelsche Luftpumpe mit einem eigenen Azotometer. Die Gefahr des Zurücksteigens der Lauge ist bei dem Zulkowskyschen Apparat nicht durch einen Quecksilberverschluss, sondern durch ein kleines Bunsensches Ventil beseitigt. Eine Modifikation, bei der das lästige Neigen und Wiederaufrichten des Röhrs vermieden ist, beschreibt E. Ludwig¹⁴⁷⁾ 1880. Etwa zu gleicher Zeit hat Reinitzer¹⁴⁸⁾ eine einfache, leicht herzustellende, fast nur aus einem mit Hahn versehenen Eudiometerrohr bestehende Einrichtung angegeben, die zur Not ein eigentliches Azotometer ersetzen kann. Die von Schwarz¹⁴⁹⁾ angegebene Modifikation vermeidet zwar den Gummischlauch, ist aber durch die dadurch bedingte Starrheit doch unbequemer als der Schiffsche Apparat. Weder der von W. Städel¹⁵⁰⁾ aus mehreren einzelnen Teilen zusammengesetzte Apparat, noch der von R. Schmidt¹⁵¹⁾ weist besondere Vorteile auf, und ebenso sollen die von Dupré und Groves¹⁵³⁾ nur kurz erwähnt werden. Der zuletzt

genannte hat den Vorzug ebenso wie der 1884 von Ilinski¹⁵⁴⁾ angegebene, dass man ihn sich ausser dem Eudiometerrohr mit einfachen Mitteln selbst herrichten kann und dass er ebenso wie der Schiffsche Apparat die Verbrennung im luftverdünnten Raume vorzunehmen gestattet. Einen Apparat, der gar keine Hähne besitzt, beschreibt Adolf Sonnenschein¹⁵⁵⁾. Die neueste, wenig bedeutende Modifikation stammt von Jowett und Carr¹⁵⁶⁾ 1897; sie gestattet, die Kalilauge in demselben Masse austreten zu lassen, wie Stickstoff eintritt, und das Gas mit Kalilauge zu waschen und dadurch das Messrohr zur Erleichterung des Ablesens enger zu nehmen. 1894 empfiehlt G. Bodländer¹⁵⁷⁾ für die Stickstoffbestimmung nach Dumas sein Gasbaroskop, worin bekanntlich das Gewicht des Gases bestimmt wird, indem man das Volumen durch Ausdehnung oder Compression auf eine konstante Grösse bringt, so dass nur der Druck mit der Menge des Gases und dieser proportional variiert. Das Verbrennungsrohr kann mit dem Apparate selbst leicht luftleer gemacht, die Kohlensäure durch eine angehängte Hempelsche Bürette rasch absorbiert werden. Das Verfahren dürfte mehr von theoretischem als praktischem Interesse sein, ebenso wie das von Bleier¹⁵⁸⁾ 1897 angegebene Azotometer, worin der Stickstoff ohne Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes auf den Normalzustand reduziert werden und das Gewicht des Gases direkt abgelesen werden kann.

Aehnlich hat schon 1883 K. Sondén¹⁵⁹⁾ Stickstoff und Kohlensäure aus organischen Substanzen bei konstantem Volumen aus der Druckdifferenz zu bestimmen vorgeschlagen.

Die, wie mir scheint, übertriebene Sorge, dass bei der Dumasschen Methode schwer verbrennliche stickstoffhaltige Kohle zurückbleiben oder auch flüchtige Kohlenwasserstoffe, z. B. Methan, nach Wyndham, R. Dunstan und Carr¹⁶⁰⁾ sich der Verbrennung entziehen können, was auch jüngst wieder von J. Guareschi und E. Grande¹⁶¹⁾ als leicht möglich hingestellt worden ist, hat noch zu einigen überflüssigen Komplikationen geführt, die nur der Vollständigkeit wegen angeführt sein mögen. So beschreibt schon Heintz¹⁶²⁾ 1851 ein eigentümliches Verfahren, bei dem die Verbrennung mit aus Kaliumchlorat im Rohr entwickelten Sauerstoff vollendet und der überschüssige Sauerstoff vom metallischen Kupfer zurückgehalten werden soll. Der Fehler, den der im Rohr vor und nach der Verbrennung nicht vollständig zu entfernende Stickstoff verursacht, soll dadurch beseitigt werden, dass man die Differenz der Quecksilberstände im

Entbindungsrohre vor und nach der Verbrennung bestimmt, wobei der Inhalt des Rohrs abzüglich der Füllung bekannt sein muss. Unzweifelhaft sind die Fehler, die man bei Ausführung dieser Manipulationen begehen kann, weit grösser als der durch die zurückgebliebene Luft bedingte. Ebenso hat Maxwell Simpson¹⁶³⁾ 1855 sowohl die Liebigsche qualitative wie die Dumassche Methode so zu komplizieren verstanden, dass die erhofften Vorteile durch die neu eingeführten Umständlichkeiten mehr als aufgewogen werden — zur vollständigen Verbrennung mischt Simpson dem Kupferoxyd Quecksilberoxyd bei, am hinteren Teile des Rohres ist eine Schicht chlor-sauren Kalis vorgesehen. In neuerer Zeit haben S. W. Johnson und Jenkins¹⁶⁴⁾, 1884 G. St. Johnson¹⁶⁵⁾ und 1886 G. St. Johnson und Eiloart¹⁶⁶⁾ ebenfalls das Kaliumchlorat für den gleichen Zweck von neuem empfohlen. 1892 hat Fr. Blau vorgeschlagen, im beiderseits offenen Rohr zunächst die im Schiffchen eingeführte Substanz im Kohlensäurestrom zu verkohlen, die entstehenden Dämpfe durch glühendes grobes Kupferoxyd — feines wird, weil es Luft hartnäckig zurückhält, gar nicht verwendet — und die aus der Substanz abgeschiedene Kohle im Sauerstoffstrom zu verbrennen. Der Sauerstoff soll angeblich in genügend reinem Zustande aus Wasserstoff-superoxyd und Kaliumbichromat erhalten werden.

Mag der Dumasschen Methode, so wie sie sich im Laufe der Jahre entwickelt hat, immerhin noch manche kleine Ungenauigkeit anhaften — U. Kreuzler¹⁶⁸⁾ hat diese Ungenauigkeiten, die nach seiner Meinung sämtlich nach der positiven Seite fallen, mit grosser Vollständigkeit zusammengestellt und besprochen —, es steht unzweifelhaft fest, dass bei sorgfältiger Ausführung unter Berücksichtigung der bekannten Fehlerquellen der volumetrischen Stickstoffbestimmung keine andere an Zuverlässigkeit und fast absoluter Genauigkeit an die Seite gestellt werden kann, so dass sie für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker so heute wie in der nächsten Zukunft noch immer als Norm anzusehen sein wird.

Varrentrapp-Will.

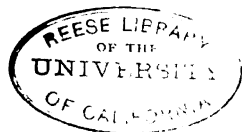
Liebigs qualitative Methode zur Bestimmung des Stickstoffs gab nur zuverlässige Resultate, wenn in der zu analysierenden Substanz auf je 8 Äquivalente Kohlenstoff nicht weniger als 1 Äquivalent Stickstoff enthalten war. Liebigs quantitative und ebenso Dumas' Methode

war noch bis in die neueste Zeit mit solchen Fehlern behaftet und ihre Ausführung war mit solchen Unbequemlichkeiten verbunden, dass es nicht Wunder nimmt, noch immer die Chemiker mit der Aufsuchung neuer Methoden beschäftigt zu sehen. Alle diese Methoden sehen davon ab, den Stickstoff als solchen abzuspalten und ihn gasvolumetrisch zu bestimmen; sie suchen ihn vielmehr in eine chemische Verbindung überzuführen, deren quantitative Bestimmung leicht und sicher gelingt.

Als solche kann nur das Ammoniak in Frage kommen.

Dass die stickstoffhaltigen Substanzen, sei es beim Glühen für sich allein, sei es mit den Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden, Ammoniak abspalten, war seit langer Zeit bekannt, auch über den Mechanismus der Reaktion war man im klaren, seitdem Gay-Lussac gezeigt hatte, dass beim Schmelzen organischer Substanzen mit Kalihydrat Wasserstoff frei wird, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt.

Diese bekannte Reaktion zuerst für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs versucht zu haben, — denn die früher beschriebenen Versuche Berthollets, wonach das bei der trockenen Destillation tierischer Stoffe gebildete Ammoniumcarbonat durch Absättigen mit Salzsäure von bekanntem spez. Gewicht bestimmt wurde, sind kaum zu rechnen, — ist das Verdienst Dumas', der an Gay-Lussac 1831 schreibt, dass gewisse stickstoffhaltige Substanzen, wie z. B. Oxamid und Harnstoff, ihren Stickstoff unter dem Einflusse des Kalis als Ammoniak abgeben, das man entweder selbst im Gaszustande messen oder durch starkes Chlorwasser in Stickstoff überführen könne. Thatsächlich hat Dumas den Stickstoff im Oxamid auf diese Weise bestimmt. Aber er setzt diese Versuche nicht fort, und als ihm 10 Jahre später¹⁶⁹⁾ in Gemeinschaft mit Stass von neuem eine Methode vorschwebt, durch Erhitzen mit den alkalischen Hydraten, z. B. Baryt, den Stickstoff als Ammoniak auszutreiben und als Platinsalmiak nach H. Rose zu bestimmen, da sind ihm Varrentrapp und Will zuvorgekommen und haben längst im Giessener Laboratorium, einer Anregung Wöhlers¹⁷⁰⁾ folgend, der selbst schon den Stickstoff der Harnsäure in ähnlicher Weise bestimmt hatte, ihre nachmals so berühmte Methode zu voller Zuverlässigkeit und Sicherheit ausgearbeitet¹⁷¹⁾. Ebenso werden dadurch ähnliche Versuche Berzelius' und Plantamours¹⁷²⁾ überholt und deren Fortsetzung überflüssig. Zwar gibt die Methode ungenaue Resultate bei den Verbindungen, die ihren Stickstoffgehalt der Einwirkung von Salpetersäure verdanken, und sie ist daher für eine grosse



Klasse organischer Substanzen nicht anwendbar; das thut ihrer Verbreitung jedoch keinen Abbruch, war doch auch, ohne solche Stoffe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, genug Material für ihre Benutzung vorhanden. Zumal sind es die Pflanzenbasen, deren Zusammensetzung sicher festzustellen erst jetzt mit Hilfe der neuen Methode gelingt.

An dem Verfahren Varrentrapp-Wills ist im Laufe der Jahre wenig geändert worden, und wenn es auch dem Schicksale, angezweifelt und verbessert zu werden, nicht entgangen ist, so könnte man fast alle diese späteren Veröffentlichungen entbehren und genau mit derselben Zuverlässigkeit arbeiten, wenn man sich ausschliesslich an die ersten Vorschriften der beiden Autoren hielte.

Nur eine Modifikation, die aber auch heute noch nicht von jedem als Verbesserung angesehen wird, ist dem Verfahren wirklich förderlich gewesen, nämlich die Titration des Ammoniaks an Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung. Wir verdanken sie Pélilot¹⁷³⁾ 1847, obwohl ihm die Priorität von Longchamps¹⁷⁴⁾, der die Methode schon bei Bestimmung von animalischen Substanzen in Wasser 1825 benützt und von Bineau, der schon 1846 Ammoniak mit Salzsäure und Natronlauge titrimetrisch bestimmt haben will, ungerechtfertigterweise streitig gemacht wurde. Pélilot legte in dem nach ihm benannten Robre zum Auffangen des Ammoniaks titrierte Schwefelsäure vor und mass mit Zuckeralkalösung unter Anwendung von Lackmus als Indikator zurück, ein Verfahren, das, ohne im Wesen geändert zu werden, mit der Entwicklung der Massanalyse mancherlei Modifikationen erfuhr, so zuerst durch John Mitchel¹⁷⁶⁾, der verdünnte Natronlauge und als Indikator Campecheholzabkochung vorschlug. Um gleich bei Pélilot zu bleiben, so sei erwähnt, dass schon er an Stelle des Glasrohrs ein eisernes Rohr benützte, und um das Durchleiten von Luft zu vermeiden, dem Natronkalk am Ende des Rohrs Oxalsäure beimischte, wodurch beim Erhitzen Wasserstoff entwickelt und das Ammoniak verdrängt wurde. Später wird die Oxalsäure von J. Bouis¹⁷⁷⁾ besser durch oxalsauren Kalk, von C. Makris¹⁷⁸⁾ durch Zucker ersetzt. Die Verwendung eiserner Röhren ist noch oft empfohlen worden, so von Thibault¹⁷⁹⁾ 1875 gleichzeitig mit einem eisernen Schiffchen im Wasserstoffstrom oder im Leuchtgasstrom, wie Fairley¹⁸⁰⁾ und G. Loges¹⁸¹⁾ vorschlugen. P. Wagner¹⁸²⁾ verfährt in ganz ähnlicher Weise und vereinfacht das Verfahren so, dass ein Chemiker angeblich mit zwei Apparaten bequem täglich 25 Verbrennungen für technische Zwecke ausführen kann; eine genaue Be-

schreibung dieses Verfahrens verdanken wir A. Stutzer und O. Reitmaier¹⁸³). W. Ramsay¹⁸⁴) mahnt dagegen bei Anwendung eiserner Röhren zur Vorsicht, da bei ihnen die Zersetzung des Ammoniaks schon unter 500° beginne, bei Glasröhren erst viel höher.

Wendet man an Stelle des Leuchtgases Sumpfgas an, indem man dem Natronkalk essigsäures Natron beimischt, so soll sogar, wie A. Guyard¹⁸⁵) versichert, der als salpetrige oder Salpetersäure vorhandene Stickstoff in Ammoniak übergeführt werden. John Ruffle¹⁸⁶) und R. Kissling¹⁸⁷) erklären diese Methode für unbrauchbar. C. Arnold¹⁸⁸) schliesst sich dieser Meinung an und dehnt sie auch auf das von Ruffle¹⁸⁹) angegebene Verfahren aus, der dem Natronkalke Schwefelblumen und gepulverte Holzkohle beimischt, während wieder Rube¹⁹⁰) behauptet, damit gute Resultate erhalten zu haben, ebenso W. Dabney und B. v. Herff¹⁹¹) bei einem Zusatz von Tierkohle oder Zucker und A. Buchan¹⁹²), der, um das lästige Schmelzen des Röhreninhalts zu vermeiden, einen durch Erhitzen von Kalk und Soda hergestellten Natronkalk benützt, wie er übrigens schon längst 1873 von S. W. Johnson¹⁹³) empfohlen worden war.

Einen Extrakt aller dieser Vorschriften finden wir in der Methode Houzeaus¹⁹⁴) wieder. Er empfiehlt zur schnellen Bestimmung des Stickstoffs in Substanzen, die ihn gleichzeitig in den drei Formen als organischen Bestandteil, als Ammon und als Säure enthalten, gleiche Gewichtsteile Natriumacetat und Natriumhyposulfit auf dem Wasserbade im Krystallwasser zusammenzuschmelzen und nach dem Erkalten zu pulverisieren. Gleiche Mengen dieses Rückstandes, mit Natronkalk gemengt, werden, mit der Substanz gemischt, in das Verbrennungsröhr gebracht, Natronkalk vorgelegt und erhitzt und das entweichende Ammoniak in einem Willschen oder nach Volhard¹⁹⁵) oder Arendt und Krop abgeänderten Apparat aufgefangen und darin während der Operation selbst in dem Masse, wie es auftritt, unter Anwendung von Lackmus titriert.

Alle diese Abänderungen sind, wenn man von einem Vorschlage A. Goldbergs¹⁹⁶), dem Natronkalk für die Zersetzung von Nitro- und Azoverbindungen Zinnsulfür und Schwefel zuzusetzen, und ähnlichen von E. Boye¹⁹⁷), C. Arnold¹⁹⁸) und A. Houzeau¹⁹⁹) absieht, weniger für die Zwecke der eigentlichen Elementaranalyse vorgenommen, als vielmehr für die Untersuchung vegetabilischer und animalischer Stoffe, so Nahrungs- und Futtermittel, Düngemittel u. dergl., sie fallen also mehr in das Gebiet der technischen Analyse.

Ebenso ist an Stelle des Glasrohrs die Verwendung eines Glas-

kolbens, der sich in einem geeigneten Ofen genügend hoch erhitzen lässt, nach Seegen²⁰⁰), die Verwendung eines kupfernen Ballons nach Flavart²⁰¹) nur für den speziellen Zweck der Harnanalyse empfehlenswert.

Hierher gehört endlich auch noch ein der Will-Varrentrapp'schen Methode sich anschliessendes Verfahren, das auch wissenschaftlich nicht uninteressant und obendrein patentiert²⁰²) ist, oder wenigstens war; es sei deshalb nebenbei kurz erwähnt. Der Erfinder, H. Grouven²⁰³) verbrennt in einem besonders konstruierten Ofen bei fast 1000° mit einer durch Glühen von Moor, Wiesenkreide und Cementthon hergestellten Kontaktmasse im Wasserdampfstrom zu Ammoniak, das wie gewöhnlich aufgefangen und bestimmt wird.

Die Genauigkeit und Sicherheit der Methode, die verschiedentlich auf das Sorgfältigste geprüft wird, so von Kreuzler und Landolt²⁰⁴), Märcker²⁰⁵) u. A. bleibt hinter der Methode von Will-Varrentrapp zurück, es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass das Verfahren sehr wohl der Vervollkommnung fähig gewesen wäre, wenn man sich weiter mit ihm beschäftigt hätte; thatsächlich wird es sehr bald von Kjeldahls neuem Verfahren in den Schatten gestellt und schliesslich ganz verdrängt, ebenso wie auch dem Will-Varrentrapp'schen Verfahren dadurch der Todesstoss versetzt wird.

Kehren wir nach dieser kurzen Abschweifung zu unserem eigentlichen Thema zurück.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Ammoniaks als Platinsalmiak nach H. Rose gibt bei sorgfältiger Arbeit und sofern man über die nötige Zeit verfügt, die zuverlässigsten Resultate und wird wohl noch heute bei wissenschaftlichen Arbeiten mit Vorliebe angewandt. Wird die Wägung als metallisches Platin vorgenommen, so wird bei dem hohen spezifischen Gewicht dieses Metalls gegenüber dem der zu analysierenden Substanz durch die Wägungen, die nicht auf den luftleeren Raum reduziert werden, ein konstanter Fehler begangen, der nach L. de Koninck²⁰⁶) im Durchschnitt zu etwa 0,01% zu hoch angenommen werden kann.

Von anderen Methoden, das Ammoniak zu bestimmen, sind noch zu erwähnen der Vorschlag C. Nöllners²⁰⁷) 1848, das Gas durch eine eitelalkoholische Lösung von Weinsäure gehen zu lassen, wobei sich sofort saures weinsaures Ammon abscheidet, oder nach Mohr²⁰⁸) in Salzsäure aufzufangen, vorsichtig einzudampfen und im Rückstande das Chlor zu bestimmen. E. Schmidt²⁰⁹) führt 1848 das

Ammoniak mit einem Kohlensäurestrom in eine Chlorbaryumlösung und berechnet aus der Menge des gefällten Baryumcarbonats das Ammoniak und so den Stickstoff. Die Methode ist jedoch, wie J. B. Bunce²¹⁰⁾ sehr bald 1851 erkennt, fehlerhaft, weil kohlenaurer Baryt beim Kochen mit Salmiaklösung teilweise zerlegt wird. Der Vorschlag J. Walckers²¹¹⁾, das Ammoniak in eine Lösung von Chlorzink zu leiten und aus dem Gewichte des gefällten Zinkoxyds den Stickstoff zu berechnen, dürfte dagegen die Grenze des Erlaubten schon überschreiten.

Die Art, wie das abgespaltene Ammoniak bestimmt wird, ist, sofern nur die dazu benützte Methode genau ist, für das Verfahren nach Will-Varrentrapp gleichgiltig, und da für die Bestimmung des Ammoniaks sowohl gravi- wie volumetrisch ganz zuverlässige Methoden bekannt waren oder wurden, so genügte die neue Methode vollständig, und sie wurde daher von den Chemikern bereitwillig und beifällig aufgenommen. Der einzige Vorwurf, der ihr gleich im Anfange von Reiset²¹²⁾ 1842 gemacht wurde, nämlich dass man aus notorisch stickstofffreien Substanzen, z. B. Zucker γ Ammoniak, aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft stammend, erhalten könne und dass ein Teil des Platinchlorids durch unverbrannte Kohlenwasserstoffe zu Platinchlorür reduziert werden könne, schien bedenklich, wird aber, wie Will²¹³⁾ bestätigt, von Fownes²¹⁴⁾ sofort prompt widerlegt und gezeigt, dass dieses Ammoniak aus einer Spur im Natronkalk enthaltenen gewesenen Salpeters herrühre, wie dies auch schon Faraday²¹⁵⁾ gefunden hatte.

Zwanzig Jahre lang hatte die Varrentrapp-Willsche Methode den Chemikern unbestritten die wertvollsten Dienste geleistet, die Dumasche Methode ganz in den Hintergrund drängend, als allmählich wieder Stimmen laut wurden, die die Methode namentlich bei gewissen Substanzen mit einem konstanten Fehler behaftet erklärten. Diese Stimmen mehren sich, und zwar in demselben Verhältnis, wie die Verbreitung und „Verbesserung“ der Gasöfen für Verbrennungszwecke zunimmt, diese werden durch die mit ihnen erzeugte hohe Temperatur der Methode offenbar verderblich.

Mulder ist der erste, der im Jahre 1861 eine ganze Reihe möglicher Fehlerquellen aufführt, wovon übrigens nur eine, wenn zutreffend, als der Methode prinzipiell verderblich anzusehen wäre, nämlich die, dass bei ungenügender Verbrennung stickstoffhaltige Gase entweichen könnten, die mit Platinchlorid keinen Niederschlag geben. Das von ihm vorgeschlagene Gegenmittel, lieber bei einer zu hohen

als bei einer zu niedrigen Temperatur zu arbeiten, hiesse jedoch den Teufel durch Beelzebub vertreiben, da dann Zersetzung des Ammoniaks eintreten kann. Knop²¹⁶⁾, der die Muldersche Arbeit bespricht, scheint nicht viel von diesen Einwänden zu halten, er erklärt es für wahrscheinlicher, dass bei zu starkem Erhitzen, wie er auch experimentell nachweist, ein Zerfall des Ammoniaks in Wasserstoff und Stickstoff eintreten könne, aber — offenbar benützt er noch keinen der neuen Gasöfen — dieser Fehler sei immer sehr klein und selten würde wohl die Natronkalkmethode etwas zu wünschen übrig lassen.

1871 finden dann Ritthausen und Kreuzler beim Leucin, Seegen und Nowack bei der Kynurensäure, H. Salkowsky²¹⁷⁾ beim Alakreatin konstant zu wenig Stickstoff; ähnliche Beobachtungen machten schon früher Strecker²¹⁸⁾ und später Rathke²¹⁹⁾ bei den Guanidin- und Biguanidverbindungen, schliesslich aber lässt sich die ganze Wucht der Vorwürfe auf die unglücklichen Eiweissstoffe nieder. Hier entbrennt ein förmlicher Kampf.

Während U. Kreuzler²²⁰⁾ der einzige ist, der zu viel Stickstoff findet, was er auf den Gehalt des Natronkalks an Nitrat oder Nitrit zurückführt, findet ein Teil der Analytiker, wie J. Seegen und J. Nowack²²¹⁾, auch bei Zusatz von Zucker nach Makris, L. Kessler²²²⁾, A. Bobierre²²³⁾, wenn man zu lange Röhren verwende, C. Liebermann²²⁴⁾ bei Eiweissstoffen überhaupt, Prehn und Hornberger²²⁵⁾, wenn nicht der Sauerstoff der Luft ausgeschlossen werde und ebenso A. Thomas²²⁶⁾, der starkes Erhitzen von Anfang an empfiehlt, weil sonst stickstoffhaltige Kohle zurückbleibe, konstant zu wenig Stickstoff. W. O. Atwater und C. D. Woods²²⁷⁾ und ebenso Atwater und E. M. Ball²²⁸⁾ halten inniges Mischen der Substanz mit dem Natronkalk, völliges Anfüllen der Röhre in ihrer ganzen Weite und nicht zu langsamem Gang für erforderlich. Petersen²²⁹⁾ war namentlich den Ausführungen von Nowack und Seegen entgegengetreten und hatte auch bei Albuminaten dieselben Werthe bekommen wie nach Dumas. Berthelot²³⁰⁾ lässt zur Vermeidung der teilweisen Oxydation des gebildeten Ammoniaks langsam Wasserstoff, der mit Alkali und Kupfersalzlösung gewaschen ist, durch das Rohr streichen. So werden die Spuren gebildeter Manganate und Alkalihyperoxyde reduziert und das gebildete Ammoniak der zersetzenden Wirkung der hohen Temperatur entzogen.

Gassend und Quantin²³¹⁾ empfehlen, die doppelte Menge Säure vorzulegen und so schnell zu arbeiten, dass die Zersetzung in einem kurzen, 40 cm langen Rohr in 30 Minuten beendet ist, während wieder

R. Kissling²³²) es für nötig hält, die entweichenden Gase eine längere Schicht glühenden Natronkalks passieren zu lassen. Auch nach Musso²³³) bedingt zu lange Dauer der Analyse Verluste, die jedoch, wie Atwater²³⁴) angibt, nicht zu besorgen sind, wenn man vor Eintritt der Luft etwas abkühlen lässt. Julian Freydl²³⁵) findet den Stickstoffverlust nicht nur in teilweiser Verbrennung des Ammoniaks, sondern auch in der spurenweisen Bildung von Cyansäure, ebenso Volhard²³⁶), der aus diesem Grunde auch schon das Ueberleiten von feuchtem Wasserstoff vorgeschlagen hatte. Freydl erhält nur dann richtige Resultate, wenn er die Verbrennung unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff und Stickstoff vornimmt. Nach Märcker²³⁷) erhält man auch bei Eiweissverbindungen richtige Resultate, wenn man nicht titriert, sondern mit Platinchlorid fällt, weil sich ausser Ammoniak auch noch andere basische anilinartige Stoffe bilden, deren Bildung, wie schon A. W. Hofmann²³⁸) nachgewiesen hatte, die Bestimmung des Stickstoffs, sofern man das Platin zur Wägung bringt, nicht beeinträchtigt. Zum Schluss haben sich auch Ritthausen und Settegast²³⁹) davon überzeugt, dass bei Eiweissverbindungen immer zu niedrige Zahlen erhalten werden.

Wenn man nun die Summe aus diesen zahlreichen, sich zum Teil widersprechenden Ansichten und Versuchen zu ziehen sucht, so kommt man ungefähr zu demselben Resultate, zu dem schon Makris²⁴⁰) 1877 gelangt war, dass die Stickstoffverluste bei der Will-Varrentrappschen Methode zum Teil auf Dissociation, zum Teil auf Verbrennung des gebildeten Ammoniaks zurückzuführen sind und dass sie durch geeignete Massregeln sehr wohl vermieden werden können.

Auch die Ausführungen Quantins²⁴¹) 1888 stehen hiemit im Einklange und tragen noch weiter zur Klärung des ganzen Vorgangs bei der Abspaltung des Ammoniaks und daher auch zur Erkenntnis der nötigen Vorsichtsmassregeln bei. Nach ihm ist die ältere Ansicht, dass der aus dem Alkali bei Verbrennung des Kohlenstoffs frei werdende Wasserstoff im Status nascens den Stickstoff in Ammoniak überführe, was zu einer möglichen Steigerung der Temperatur verleitet, nicht haltbar, namentlich ist ein vom überschüssigen Wasser vollkommen befreites Alkalihydrat nicht im stande, den Stickstoff der in der mit Kohle imprägnierten Schicht gebildeten Cyanüre zu zersetzen, dies geschieht vielmehr durch den beim Erhitzen der hinteren Schichten Natronkalk entwickelten Wasserdampf, der das Cyanür in Natriumcarbonat und Ammoniak verwandelt. Mit der Erkenntnis der Fehlerquellen ist auch deren Beseitigung gegeben, und

von neuem steht die Natronkalkmethode geläutert da, noch immer das haltend, was Will-Varrentrapp bei ihrer ersten Veröffentlichung versprochen haben, nämlich dass sie bei allen Verbindungen, mit Ausnahme der durch Einwirkung der Salpetersäure entstandenen, anwendbar sei.

Wenn trotzdem heute die Methode nur noch ganz beschränkte Anwendung selbst in den wissenschaftlichen Laboratorien findet, so hat das einmal darin seinen Grund, dass die Mängel der Dumas'schen Methode, die einstmal Will und Varrentrapp zur Ausarbeitung der ihrigen veranlassten, jetzt ganz beseitigt sind, und ferner darin, dass man neue Methoden ausbildete, die in noch einfacherer und bequemerer und fast ebenso sicherer Weise die Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak und dessen Aufsammlung und Bestimmung gestatten. Das Bessere ist der Feind des Guten!

Kjeldahl.

Dass die Varrentrapp-Willsche Methode einige Unbequemlichkeiten hat, ist nicht zu leugnen; das Herrichten und Beschicken der Verbrennungsröhre, das Leiten der Zersetzung, d. h. das Regulieren des Ofens u. s. w. nehmen Zeit und Aufmerksamkeit des Experimentators andauernd in Anspruch, gewiss wäre es angenehm, wenn man auf einfacherem Wege zu dem gleichen Ziele gelangen könnte; an Versuchen dazu hat es nicht gefehlt.

So würde es z. B. einfacher sein, die Zersetzung der organischen Substanz mit dem Natronkalk in einem Glaskolben vorzunehmen, ein Verfahren, das Seegen²⁴²⁾ für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn 1864 mit Erfolg angewendet hat. Für schwer zersetzliche und schwerer mit dem Natronkalk innig zu mischende Substanzen ist die Methode jedoch nicht anwendbar.

Ebensowenig haben sich allgemein brauchbare Methoden darauf aufbauen lassen, den Stickstoff mit Hilfe von wässrigem oder geschmolzenem Kali quantitativ als Ammoniak auszutreiben. Ch. Mène²⁴³⁾ will zwar auf diese Weise aus einer irdenen Retorte die mit Kali befeuchtete und dann in das in der Retorte befindliche Kali eingetragene Substanz durch Erhitzen bis zur Rotglut vollständig zersetzt und den Stickstoff aus dem entwickelten Ammoniak genau bestimmt haben; wir wissen aber jetzt, dass diese Reaktion durchaus nicht allgemein anwendbar, sondern nur für eine verschwindend kleine Zahl organischer Verbindungen zutreffend ist.

Aehnliche Versuche sind zumal für technische Zwecke, namentlich für Düngemitteln, fortgesetzt unternommen worden, wobei man sich gleichzeitig bemühte, auch den sogen. Salpeterstickstoff mit in Ammoniak überzuführen und womöglich gesondert zu bestimmen.

Siewert²⁴⁴⁾ hat 1863 vergeblich versucht, die Schulze'sche²⁴⁵⁾ Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, die in der Reduktion zu Ammoniak mit Natriumamalgam besteht, auf organische Verbindungen zu übertragen; die Methode gelingt nur bei den salpetersauren Salzen. Man muss daher, wenn man diese Methode für Nitroverbindungen und Salpetersäureäther anwenden will, wie Richard L. Wagner²⁴⁶⁾ erst 1890 gezeigt hat, diese Verbindungen durch Erhitzen mit Permanganat und starker Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 150 bis 170° in Salpetersäure überführen; die Reduktion zu Ammoniak gelingt dann mit Eisensulfat und Zinkstaub in saurer Lösung. Eine etwas barocke Methode, an der, wie es scheint, der Name das Beste ist, sie heisst Ammoni-Nitrometrie, gibt M. Piuggari²⁴⁷⁾ 1874 an; er erhitzt die Substanz mit frisch gefälltem feuchten Chlorsilber auf 55 bis 60°, wodurch aller Stickstoff in Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure verwandelt werden soll. Nach vollständiger Reduktion mit Aluminium und Kalilauge wird das gebildete Ammoniak kolorimetrisch bestimmt. Von W. Bettel²⁴⁸⁾ ist 1882 eine später von H. Bungener und L. Fries²⁴⁹⁾ noch etwas modifizierte Methode vorgeschlagen worden, darin bestehend, dass die organische Verbindung nach Reduktion der etwa vorhandenen Nitrate mit einer Kupfer-Zinkbatterie, mit Natronlauge zur Trockne destilliert, gegläht, zur Oxydation etwa gebildeter Cyanide mit Permanganat behandelt und nach Wasserzusatz von neuem destilliert wird. Aehnlich bestimmt J. König²⁵⁰⁾ den Stickstoff in salpeterhaltigem Guano. Th. Pfeiffer und H. Thurmann²⁵¹⁾ verwandeln den organischen Stickstoff durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck in Ammoniak und bestimmen dies durch Destillation, die zurückgebliebenen Nitrate werden in bekannter Weise mit Zinkstaub reduziert.

Alle diese nur für eine beschränkte Zahl von Stoffen anwendbaren, meist auch nur für technische Zwecke vorgeschlagenen Methoden geben weder genauere Resultate, noch sind sie, wenn es sich nicht um die Bestimmung von Nitratstickstoff handelt, zuverlässiger, schneller oder bequemer als die Natronkalkmethode, doch können sie für einzelne Fälle bei organischen Nitro- und Salpetersäureverbindungen wohl auch in der wissenschaftlichen Analyse mit Vorteil benutzt werden. Es wird jedoch durch diese Erfahrungen bestätigt,

dass es nicht möglich ist, den Stickstoff aus organischen Verbindungen durch einfaches Kochen oder Schmelzen mit Kali vollständig in Gestalt von Ammoniak auszutreiben, sondern es ist dazu durch eine vorhergehende vorbereitende Behandlung die vollkommene Zersetzung der organischen Substanz nötig. Eine Ausnahme machen natürlich solche Verbindungen, wie die Säureamide und andere, die als unmittelbare Derivate des Ammoniaks anzusehen sind.

Dass eine solche Zersetzung mit alkalischen Flüssigkeiten selbst bei Anwendung von Permanganaten niemals vollständig ist und zumal der Stickstoff nicht vollständig als Ammoniak abgespalten wird, geht schon aus der angeführten Arbeit von Bettel hervor, ist aber schon viel früher von Wanklyn und Gamgee und Wanklyn und Chapman²⁵²⁾ nachgewiesen worden, wenn auch später Wanklyn und Cooper²⁵³⁾ 1877 eine jedenfalls unzuverlässige Methode zur Bestimmung des Proteingehalts vegetabilischer Substanzen auf diese Reaktion gegründet haben. Hoogewerff und van Dorp²⁵⁴⁾ gelangen in demselben Jahre zu ähnlichen Resultaten. Nachdem E. A. Grete²⁵⁵⁾ 1878 mit Erfolg versucht hat, schwer zu zerkleinernde Substanzen, wie Wolle, Hornabfälle, überhaupt Eiweissstoffe, um sie für die Natronkalkmethode traktabler zu machen, einer vorbereitenden Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure zu unterwerfen, ein Verfahren, das in ähnlicher Weise auch von E. Dreyfus²⁵⁶⁾ 1883 benutzt wurde, kommt Kjeldahl²⁵⁷⁾ in demselben Jahre, von der Idee geleitet, wie vorteilhaft eine Methode sein müsse, die ohne umständliche Hilfsmittel die vollständige Abspaltung des Ammoniaks aus organischen Körpern, namentlich den Proteinstoffen, bewirkt, ebenfalls auf den Gedanken, die Zersetzung in saurer Flüssigkeit vorzunehmen, erreicht aber bei Verwendung verdünnter Schwefelsäure nur eine ganz unvollkommene Umbildung und demgemäss sehr schwankende Resultate. Erst nachdem er die trocknen Stoffe einer starken Erwärmung mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure unterworfen hat, wird der Stickstoff bei nachfolgender Oxydation mit trockenem Permanganat, später von G. Czezetka²⁵⁸⁾ durch eine Lösung von Permanganat in Schwefelsäure ersetzt, mit wenigen Ausnahmen vollständig in Ammoniak übergeführt.

Kjeldahl empfiehlt zur Erleichterung der Zersetzung einen kleinen Zusatz von rauchender Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid. Um bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit Stossen zu vermeiden, gibt er einige Zinkspäne zu. Das übergehende Ammoniak fängt er in titrierter Schwefelsäure auf und titriert die un-

gebunden bleibende Säure nach der jodometrischen Methode, die auch sicheres Arbeiten bei künstlichem Lichte gestattet, zurück.

Um sich von einem etwa vorhandenen Stickstoffgehalt der Schwefelsäure unabhängig zu machen, empfiehlt Kjeldahl, stets einen blinden Versuch ohne Substanz oder mit Zucker nebenbei durchzuführen, so dass man von dem etwas abenteuerlichen Vorschlag von R. Meldola und E. R. Moritz²⁵⁹⁾ die Schwefelsäure durch Erhitzen mit etwas Kaliumnitrat stickstofffrei zu machen, absehen kann.

Wilfarth²⁶⁰⁾ ist 1885 der erste, der auf die fördernde Wirkung der Metalloxyde oder Metallsalze für die Zersetzung aufmerksam macht, bei Zusatz von Kupfersulfat ist die Zersetzung in etwa $\frac{1}{3}$, bei Quecksilberoxyd oder später Quecksilber selbst gar in $\frac{1}{3}$ der sonst nötigen Zeit beendet. Bei Anwendung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd, wobei jedoch H. Chausse²⁶¹⁾ einen konstanten Fehler bis zu 2 % beobachtet haben will, erfordert vor der Destillation Zerlegung der Quecksilber-Amidverbindungen durch Schwefelnatrium, gibt man jedoch an Stelle der von Kjeldahl vorgeschriebenen Zinkspäne Zinkstaub zu, so ist der Zusatz von Schwefelnatrium überflüssig²⁶²⁾. Dass die Verwendung des metallischen Quecksilbers trotz der ihm von Chausse nachgesagten Schädlichkeit in vielen Laboratorien noch immer üblich ist, geht daraus hervor, dass sogar besondere Apparate zum Abmessen kleiner Quecksilbermengen für diesen Zweck konstruiert worden sind, so von Wrampelmayer 1888²⁶³⁾ und von P. Liechti²⁶⁴⁾ 1895.

Was den Mechanismus der Reaktion und insonderheit die Wirkung der verschiedenen Zusätze anbetrifft, so soll nach Dafert²⁶⁵⁾ die Schwefelsäure zunächst wasserentziehend wirken, ein Teil der Säure durch die dabei entstehende kohlige Masse zu schwefliger Säure reduziert werden, die dann ihrerseits indirekt den Stickstoff in Ammoniak überführt, der Zusatz von Permanganat auch anderer Oxydationsmittel, wie Braunstein, bezwecke nur, aus den gebildeten widerstandsfähigen Stickstoffverbindungen Ammoniak abzuspalten. Man sieht, die Sache ist etwas unklar und wird es noch mehr, wenn man bedenkt, dass nicht nur ausgesprochene Oxydationsmittel, wie fein gepulverter Braunstein von W. F. Keating Stock²⁶⁶⁾, der übrigens seine mit einer besonderen Destillationsvorrichtung verbundene Methode für neu und durchaus nicht als eine Modifikation der Kjeldahlschen angesehen wissen will, zuerst 1892 vorgeschlagen, sondern auch Reduktionsmittel die gleiche Wirkung ausüben, ja nach M. G. Denigès²⁶⁷⁾ noch wirksamer sind. Die Metalloxyde wirken nach Wilfarth als Sauerstoffüberträger, die hauptsächlichste Wirkung

der Metallsalze dürfte jedoch auf die Erhöhung der Siedetemperatur der Schwefelsäure zurückzuführen sein, so z. B. der starke Zusatz von Kaliumsulfat nach Gunning²⁶⁸), wenn dieser auch selbst dafür eine etwas kompliziertere Erklärung gibt. Uebrigens richtet sich die Wirksamkeit der einzelnen Zusätze auch nach der Natur der zu zersetzenden Stoffe; während bei Pflanzenstoffen der Gunningsche Zusatz gewöhnlich sehr beschleunigend wirkt, ist das bei tierischen oft weniger der Fall; hier ist der Zusatz von Quecksilber meist vorzuziehen. Am besten und sichersten fährt man nach B. Dyer²⁶⁹), wenn man beides zusetzt.

Von anderen Zusätzen ist noch zu erwähnen Quecksilberoxyd und Kupfersulfat nach Arnold²⁷⁰) oder besser dieser Zusatz mit dem Gunnings kombiniert. Kupfersulfat und Dinatriumphosphat nach Leonard²⁷¹), wobei vor der Destillation das Kupferoxyd in der alkalischen Flüssigkeit mit Seignettesalz in Lösung gebracht wird, G. Rivière und G. Bailhache²⁷²) Natriumpyrophosphat; sie fügen, um Stossen bei der Destillation zu verhüten, 3 g Magnesia der alkalischen Flüssigkeit bei.

Als besonders wirksam zur Förderung der Zersetzung, wenn auch etwas kostspielig, wird von R. Ulsch²⁷³) ausser Phosphorsäureanhydrid und wenig Kupferoxyd ein Zusatz von höchstens fünf Tropfen einer 4%igen Lösung von Platinchlorid empfohlen, es treten jedoch leicht Verluste an Stickstoff ein, wenn noch nach Beendigung der Oxydation zu lange gekocht wird.

Nicht ganz damit im Einklange steht die später von van Dam²⁷⁴) bestätigte Angabe von Delépine²⁷⁵), dass man bei der Zersetzung von Chloroplatinaten stets zu niedrige Zahlen erhalte, offenbar weil Chlor frei werde, das den Platinsalmiak unter Entwicklung von Stickstoff zersetze. Nach van Dam wird diesem Uebelstande überall durch Zusatz eines Tropfens Quecksilber abgeholfen, nur bei Platinsalmiak selbst ist statt dessen ein Zusatz von Zinkstaub nötig. Van Dam will ausserdem bei der ursprünglichen Kjeldahlschen Methode auch Entwicklung von Stickstoff nachgewiesen haben, die erst nach fünf Stunden beendet sein soll. Bei der Gunningschen Methode soll sich sogar der Gesamtstickstoff abspalten lassen. Dem widerspricht jedoch, dass diese Methode in vielen Laboratorien geprüft und mit bestem Erfolge in Gebrauch ist. Ebenfalls zu wenig Stickstoff erhält L'Hôte²⁷⁶); er führt den Verlust darauf zurück, dass die organische Substanz nicht vollständig zerstört und etwas Ammonsulfat verflüchtigt werde. Träfen diese Behauptungen ganz allgemein zu, so wären sie ein schwerer Vorwurf für die Kjeldahlsche Methode; wahrscheinlicher aber

werden hier Mängel in der Ausführung der Methode zur Last gelegt. Ebenso wenig zutreffend ist die Erklärung C. Violettes²⁷⁷⁾, dass diese Verluste der Anwendung des Quecksilbers und der Beständigkeit der Quecksilberamidverbindungen zuzuschreiben seien.

Kjeldahl hat in seiner ersten Veröffentlichung über die bei der Ausführung seiner Methode notwendigen oder empfehlenswerten Apparate und Vorrichtungen sich nur mit wenigen Worten geäußert, das verstand sich auch von selbst, weil für die an sich einfachen Operationen auch die einfachsten Geräte, wie sie in allen Laboratorien vorhanden und gang und gäbe sind, ausreichen. Als die Methode sich jedoch mit beispiellosem Erfolge verbreitete und ihre Anwendung wuchs, ist man natürlich immer mehr bedacht gewesen, die einzelnen Operationen nach Möglichkeit einfach und sicher zu gestalten. Oft sind ihr kleine Abänderungen und unbedeutende Vorrichtungen besonders förderlich gewesen und haben sich überall eingebürgert. Dahin gehören die verschiedenen Heiz- und Destillieröfen, die eine grössere Zahl von Proben²⁷⁸⁾ gleichzeitig zu verarbeiten gestatten, die kleinen zu einer Spitze auslaufenden Glaskugeln nach U. Kreisler zum Verschluss der Zersetzungskolben, die verschiedensten Destillieraufsätze, die ein Ueberspritzen der Lauge namentlich bei Zusatz von Zinkstaub verhindern sollen, was mit den gewöhnlichen Vorrichtungen nicht erreicht wird. Ein solcher Aufsatz, bei dem die Dämpfe durch einen kleinen Waschapparat hindurchtreten, ist später von Kjeldahl²⁷⁹⁾ selbst angegeben worden; einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man nach A. Engelbrecht den senkrechten Teil des Destillationsrohres mit zwei übereinanderstehenden Kugeln versieht, die durch ein etwa 4 cm langes und 0,6 cm weites Glasrohr miteinander verbunden sind, hier sammelt sich Wasser an, womit die hindurchstreichenden Dämpfe gewaschen werden. Die jetzt allgemein üblichen Kugelhöhren, die im Innern ein kleines nach oben gebogenes Rohr tragen und die in der That tadellos funktionieren, wenn sie nicht fehlerhaft konstruiert sind²⁸⁰⁾, und die alle sonst vorgeschlagenen Einrichtungen, wie z. B. Aufsätze mit Glasperlen nach Pfeiffer und Lehmann²⁸¹⁾, selbst den verbesserten von Rindell und Hannin²⁸²⁾, an Einfachheit und Sicherheit übertreffen, verdanken wir O. Reitmayr und A. Stutzer²⁸³⁾; ebenso stammt von ihnen die ausserordentlich bequeme Destillation ohne Kühlung. Cyril G. Hopkins²⁸⁴⁾ hat den Stutzer-Reitmayrschen Aufsatz noch etwas vereinfacht. Die von Kjeldahl selbst vorgeschlagene jodometrische Bestimmung der Schwefelsäure wird auch von Gunning empfohlen. Gewöhnlich bedient man sich einer auf

die vorgelegte Säure eingestellten Natronlauge oder des Barytwassers. Ulsch²⁸⁵⁾ verwirft die stets etwas Kohlensäure enthaltende Alkalilauge, fügt vielmehr nach der Destillation die der vorgelegten Menge $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure entsprechende Menge $\frac{1}{2}$ n-Ammoniak zu, so dass thätlich nur das übergegangene Ammoniak in freiem Zustande vorhanden ist und mit Schwefelsäure zurückgemessen wird.

An Stelle der Titration die Zersetzung des übergegangenen Ammoniaks mit Natriumhypobromit vorzunehmen und den in Freiheit gesetzten Stickstoff zu messen, soll nach Lopicque²⁸⁶⁾ zuerst von Henninger 1884 vorgenommen worden sein, es muss dann jedoch auf den Zusatz von Quecksilber verzichtet und nach Panow und Seccerbak²⁸⁷⁾ die Oxydation nicht mit Permanganat, sondern mit chloresurem oder überchloresurem Kali bewirkt werden, weil sich sonst Produkte bilden, die Stickstoff absorbieren. Schönherr 1888²⁸⁸⁾ und unabhängig von ihm M. Saugeron²⁸⁹⁾ sind die ersten gewesen, die über die Benutzung des Knopschen Azotometers für diesen Zweck bestimmte Vorschriften gegeben haben. Hieher gehört endlich ein neues von J. H. Smith²⁹⁰⁾ angegebenes, von anderer Seite aber noch nicht geprüftes Verfahren, darauf gegründet, dass Permanganat in saurer Lösung bei Gegenwart eines Alkalibromids die organische Substanz unter Abspaltung des Stickstoffs in freiem Zustande, der dann gemessen werden kann, abspaltet.

Schon Kjeldahl selbst hatte die Anwendbarkeit seines Verfahrens eingegrenzt, namentlich sind es wie bei der Natronkalkmethode die Salpetersäure-Verbindungen und Abkömmlinge, ausserdem die Cyanverbindungen und gewisse basische Körper, Alkaloide u. dergl. bei denen die Methode versagt. Jedoch ist es mehr als bei dem Will-Varrentrappschen Verfahren im Laufe der Jahre gelungen, auch einem grossen Teile dieser anfangs widerspenstigen Körper die Methode anzupassen. Der erste, der in dieser Beziehung mit Erfolg thätig gewesen ist, war v. Asbóth²⁹¹⁾, der einer Anregung Kjeldahls folgend Zucker, bei Nitraten Bezoësäure der Schwefelsäure zusetzte, im ersten Falle auch die Oxydation mit Permanganat unterliess und im übrigen nach der Wilfarthschen Modifikation arbeitete. Noch in demselben Jahre hat Jodlbauer²⁹²⁾ die Asbóthsche Abänderung auch für anorganische Nitrate brauchbar gemacht, indem er die Bezoësäure durch das leichter nitrierbare Phenol ersetzte und der Schwefelsäure als Reduktionsmittel gleichzeitig Zinkstaub und wenig Platinchlorid beifügte. Durch Zusatz von Phosphorsäureanhydrid kann, wenn auch auf Kosten der Glaskolben, die Dauer der Zersetzung von vier auf zwei

Stunden ermässigt werden. O. Förster nimmt an Stelle des Zinkstaubs mit gutem Erfolge unterschwefligsaures Natron, indem er die günstige Wirkung auf Bildung von Nitrosulfonsäure zurückführt, auch empfiehlt er nach einem Vorschlage Scovells²⁹⁵⁾ die Verwendung der Salicylsäure an Stelle des Phenols.

L. Chenel²⁹⁴⁾ findet, dass Jodlbauers sonst scharfe Resultate gebende Modifikation bei den Nitronaphtalinen nicht ausreichte, hier müsse mit Jod und Phosphor reduziert werden.

Durch die soeben geschilderten Abänderungen hat die Kjeldahlsche Methode noch eine weitere Ausdehnung erfahren, wenn sie auch dadurch etwas an ihrer ursprünglichen Einfachheit eingebüsst hat; es bleibt aber doch noch eine grosse Zahl von Verbindungen, bei denen Kjeldahls Verfahren auch mit diesen Modifikationen versagt, so zumeist diejenigen, wo der Stickstoff mit einem zweiten Stickstoffatom verbunden ist; doch ist auch hier schliesslich die Verwendung der Methode nicht ausgeschlossen, nur ist eine vorbereitende Behandlung nötig, die für jeden Fall erst besonders festgestellt werden muss. Die Vorzüge der Methode gegenüber der in solchen Fällen stets anwendbaren Dumasschen werden jedoch dann noch problematischer. Ihre Stärke liegt überhaupt mehr auf dem Gebiete der technischen als der wissenschaftlichen Analyse, nämlich da, wo eine grosse Zahl gleichartiger Analysen in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden soll; hier wird sie von keiner der anderen Methoden auch nur annähernd erreicht. In diesem Punkte Klarheit geschaffen zu haben, ist hauptsächlich das Verdienst Daferts, der in einer ausführlichen Studie²⁹⁵⁾ aus den gesammelten Erfahrungen allgemeine Grundsätze für die Verwendbarkeit der verschiedenen Modifikationen ableitete. Neu eingeführt ist von ihm die Reduktion der Nitro-, Nitroso- und Azoxyverbindungen mit Alkohol und Zinkstaub, Hydrazoverbindungen wandelt er vor der Analyse in Azone um. Als Regel stellt er auf, dass die Beschleunigung der Reaktion durch Metallsalze oder gar Permanganat, wenn es sich um die äusserste Genauigkeit handelt, nur bei sehr widerstandfähigen Substanzen zulässig sei, bei leicht zersetzlichen sind sonst geringe Stickstoffverluste unvermeidlich. Später²⁹⁶⁾ empfiehlt er, um Stossen zu vermeiden, die Destillation im Wasserdampfstrom. Martin Krüger²⁹⁷⁾, der sich im wesentlichen an Dafert anlehnt, ist ebenfalls der Ansicht, dass für solche Substanzen, in deren Molekul Stickstoff mit Sauerstoff verbunden ist, allgemein gültige Regeln sich nicht aufstellen lassen; für solche, die ohne Vorbereitung zersetzt werden können, schlägt er einen Zusatz von Kalium-

bichromat zur Schwefelsäure und Erwärmen erst auf dem Wasserbade dann über kleiner Flamme vor, das Ende der Operation lässt sich dann leicht am Aufhören der Gasentwicklung und an der rein grünen Färbung der Lösung erkennen. Dieser Behandlung geht bei Nitroverbindungen am besten eine Reduktion mit Zinnchlorür und metallischem Zinn in stark salzsaurer Lösung voran. Es ist möglich, dass man durch solche Massnahmen seinen Zweck erreicht, das Verfahren wird aber dadurch so kompliziert, dass man für die wissenschaftliche Analyse Dumas Methode vorziehen wird, denn die der Kjeldahlschen von Morgen²⁹⁸) u. a. zugeschriebenen Vorzüge, nämlich die grössere Billigkeit, das leichtere Abwägen der Substanz u. s. w., kommen für einzelne Analysen gar nicht in Betracht.

Nur für eine Art von Substanzen wird auch der wissenschaftlich arbeitende Chemiker sich der Kjeldahlschen Methode mit Vorteil und Vergnügen bedienen, nämlich da, wo bei relativ niedrigem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffgehalt eine grosse Menge organischer Substanz bewältigt werden muss. Gewöhnlich wird dann die Anwendung sowohl der Varrentrapp-Willschen wie der Dumasschen Methode noch dadurch wesentlich erschwert, dass sich diese Substanzen nur schwer zerkleinern und sich, sei es mit dem Natronkalk, sei es mit dem Kupferoxyd, nicht innig genug mischen lassen; die Natronkalkmethode versagt dann vollständig, die Dumassche zwingt, um nicht stickstoffhaltige Kohle zurückzubehalten, zur Anwendung von Sauerstoff. Zu dieser Art von Verbindungen gehören insonderheit die Eiweissstoffe und da die Untersuchung dieser für die nächste Zukunft das vornehmste Ziel der organischen Chemie sein wird, so kann auch den rein wissenschaftlich arbeitenden Chemikern nicht dringend genug empfohlen werden, sich mit der Kjeldahlschen Methode innigst vertraut zu machen.

Carius.

Es ist schon Lavoisier bekannt gewesen, dass der Schwefel ein Bestandteil organischer Stoffe tierischen Ursprungs sein könne; in Pflanzenstoffen ist er wohl zuerst von Robiquet und Thibierge²⁹⁹) und zwar im ätherischen Oele des Senfs gefunden worden, bald auch von Planche³⁰⁰) in Doldengewächsen und von Zeise³⁰⁰) in der *Asa foetida*. Halogenhaltige organische Verbindungen kommen in der Natur nicht vor, doch waren solche chlorhaltige Substanzen schon

Anfang dieses Jahrhunderts künstlich dargestellt, so die Salzsäureäther, Chlorcyan, Aethylenchlorid, Anderthalb Chlorkohlenstoff u. a.

Für den Nachweis des Schwefels diente entweder die durch vollständige Oxydation mit Königswasser oder durch Schmelzen mit Salpeter erhaltene Schwefelsäure oder die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei Säurezusatz zu einer Auflösung des zu prüfenden Stoffes in kaustischem Kali (Zeise 1826). Erst als die Zahl der schwefel- und halogenhaltigen Substanzen mit der Entwicklung der organischen Chemie anwuchs, trat ein Bedürfnis nach einfachen und scharfen Methoden zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente ein.

Handelt es sich um den Nachweis nicht oxydierten Schwefels, so ist die alte schon erwähnte Methode von Zeise so wie sie von Fresenius in seiner Anleitung beschrieben wird, noch immer brauchbar. Auch die zweite zuerst von Zeise bei der *Asa foetida* benutzte Reaktion zum Nachweise des Schwefels, nämlich Erhitzen mit metallischem Kalium bis zur Verkohlung und Rotglut, wird noch heute in modifizierter Form verwendet. Während aber Zeise den Schwefelgehalt nur durch den beim Erhitzen auftretenden Geruch nach „Xanthogenöl“ erkannte, hat zuerst Vohl³⁰¹⁾ 1863 beim Nachweise des Schwefels im leichten Steinkohlentheeröl das gebildete Schwefelkalium oder -natrium mit Nitroprussidnatrium erkannt. Die Methode ist dann noch von Bunsen³⁰²⁾, Schön³⁰³⁾ und Weith³⁰⁴⁾ verbessert und für alle organischen Schwefelverbindungen überhaupt anwendbar befunden worden. Schön³⁰⁵⁾ hat für manche Fälle an Stelle des Natriums auch Magnesiumpulver empfohlen. Soll unterschieden werden, ob der Schwefel nicht in Gestalt seiner Sauerstoffverbindungen, sondern „als solcher“ in der organischen Verbindung vorhanden ist, dann muss man nach Vohl³⁰⁶⁾ mit einer Auflösung von Kalk und Bleioxyd in Glycerin, wenn nötig im geschlossenen Rohr, erhitzen und erkennt den Schwefelgehalt an der Schwärzung durch Bildung von Schwefelblei.

Obwohl die Lassaignesche Stickstoffprobe nach O. Jacobsen³⁰⁷⁾ bei schwefelhaltigen Substanzen ausbleiben kann und mit Sicherheit nur eintritt, wenn man dem Natrium Eisenpulver beimischt und glüht, wodurch das etwa entstandene Rhodannatrium in Cyannatrium übergeht, so gelingt es nach P. Spica³⁰⁸⁾ sogar mit derselben Probe Stickstoff, Schwefel und Halogen nachzuweisen und zwar den Schwefel durch Schwärzung von Silberblech mit einem Tropfen der erhaltenen Lösung, den Stickstoff durch die Berlinerblaureaktion. Sind beide

abwesend, so kann direkt mit Silbernitrat auf Halogen geprüft werden, sonst wird nach Zusatz von Schwefelsäure fünf Minuten gekocht, um Schwefelwasserstoff und Blausäure zu entfernen, während dann die Halogenwasserstoffsäuren noch nicht vollständig entwichen und daher nachweisbar sind. Nach F. Emich³⁰⁹⁾ soll auch der mikrochemische Nachweis des Schwefels in manchen organischen Substanzen durch Befeuchten mit Chlorcalciumlösung und Oxydation mit Bromdämpfen auf dem Objektträger durch Bildung der charakteristischen Gipskrystalle gelingen.

Ebenfalls zum gleichzeitigen Nachweis von Schwefel und Halogen dient eine Reaktion von Ch. W. Marsh³¹⁰⁾, indem er die Substanz mit Zinkstaub im Glasröhrchen erhitzt, die gebildeten Dämpfe entzündet, so dass die Verbrennung sich möglichst im Innern des Glasrohrs vollzieht. Im wässerigen Auszuge findet man das Halogen, im Rückstande den Schwefel und zwar als Schwefelwasserstoff auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure.

Zur Erkennung von Jod, Brom und Chlor lässt Erlenmeyer³¹¹⁾ die Substanz auf den glühenden Boden eines Reagenstrohrs fallen oder fließen; die entstehenden Halogenwasserstoffsäuren werden in Wasser aufgefangen, event. abgespaltenes Jod an seiner Färbung oder mit Hilfe der Stärkereaktion erkannt. Thoms³¹²⁾ erkennt das Jod in organischen Substanzen an den violetten Dämpfen, die mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt werden. N. P. Raikow³¹³⁾ löst in der Schwefelsäure etwas festes Silbernitrat auf, die anfangs ausgeschiedenen Silberhalogenverbindungen werden allmählich unter Abgabe der freien Halogene zersetzt. Ein sehr eleganter Nachweis der Halogene eines unbekanntes Autors³¹⁴⁾ stammt, wie es scheint, aus französischen Laboratorien. Man lässt die Flamme der in Alkohol gelösten und von Fliesspapier aufgesaugten Substanz in ein innen mit destilliertem Wasser benetztes grosses Becherglas schlagen. Bei Gegenwart der Halogene erhält man in dem ausgespülten Becherglase mit Silbernitrat die entsprechenden Niederschläge.

Die einfachste, sicherste und stets anwendbare Reaktion, die daher auch alle übrigen entbehrlich macht, stammt von Beilstein³¹⁵⁾; sie besteht in der Grünfärbung, die eintritt, wenn man ein Korn vorher mit Alkohol befeuchteten und ausgeglühten Kupferoxyds mit einer halogenhaltigen Substanz an dem Oehre eines Platindrahts zuerst in die innere und dann in die äussere Flamme eines Gasbrenners bringt. Nur E. Nölting und E. Trautmann³¹⁶⁾ wollen die Beobachtung gemacht haben, dass eine Grünfärbung der Flamme nicht immer auf

Halogen schliessen lasse, und führen als Beispiel einige Oxychinoline an, die diese Reaktion geben sollen.

Die ersten, die nach Methoden zur quantitativen Bestimmung des Schwefels gesucht haben, scheinen Henry und Plisson³¹⁷⁾ gewesen zu sein. Vauquelin hatte bei der Analyse des Schwefelkohlenstoffs die Dämpfe über stark erhitztes Eisenoxyd treten lassen und so neben Kohlensäure schweflige Säure und Eisensulfür erhalten. Henry und Plisson verallgemeinern diese Methode, indem sie die schwefelhaltige Substanz mit Eisenoxyd und reinem Sande gemischt in das Verbrennungsrohr bringen und mit Hilfe von Sauerstoff, der im hinteren Ende des Rohrs aus Kaliumchlorat entwickelt wird, auch den ans Eisen getretenen Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennen. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte, Kohlen- und Schwefeldioxyd, werden gemessen und dann die schweflige Säure durch Borax von der Kohlensäure getrennt und bestimmt.

Dieses aus leicht begreiflichen Gründen sehr ungenaue Verfahren wird schon 1834 von Henry³¹⁸⁾ selbst verlassen. Er behandelt jetzt die Substanz mit rauchender Salpetersäure, schmilzt darauf mit Kali und fällt und bestimmt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat, ein Verfahren, das ebenso wie die folgenden schon durch die entsprechenden längst bekannten qualitativen Reaktionen auf Schwefelsäure vorgezeichnet war.

In demselben Jahre hat Zeise³¹⁹⁾ den Schwefel in den von ihm dargestellten Mercaptiden, nachdem sowohl die Zersetzung mit Königswasser, wie auch die unmittelbare Verbrennung im Tiegel mit Salpeter u. dergl. stets bedeutenden Verlust an Schwefel ergab, derart bestimmt, dass er zunächst die mit Soda und Kupferoxyd gemischte Substanz im Verbrennungsrohr zersetzte und die herausgenommene Masse neuerdings mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Soda in einem Porzellantiegel glühte und mit dem Reaktionsprodukte in bekannter Weise weiter verfuhr.

Von solchen Methoden, den Schwefel der organischen Substanzen durch vollständige Oxydation in Schwefelsäure überzuführen und als Baryumsulfat zu wägen, ist man seit der Zeit nicht wieder abgegangen, es ändern sich nur noch die Oxydationsmittel und die Art, wie man die Zersetzung vornimmt, und obwohl im Laufe der Zeit so ziemlich alles herangezogen worden ist, was als Oxydans bekannt und verwendbar ist, so ist man auf diesem Wege doch auch heute noch nicht zu einem Verfahren gelangt, das für alle Fälle anwendbar wäre und volle Zuverlässigkeit des Gelingens sicher stellte. Die Schwierigkeit

liegt darin, dass bei der zur vollständigen Oxydation notwendigen Temperatur, selbst wenn man das Schmelzen nach Redtenbacher³²⁰⁾ in einem Glasrohr vornimmt, wobei obendrein lästigerweise Kieselsäure aufgenommen wird, sich schon die Substanz selbst oder doch wenigstens aus ihr entstehende schwefelhaltige Zersetzungsprodukte verflüchtigen und der Oxydation entziehen können.

1835 dreht du Ménil³²¹⁾ die Reihenfolge der Operationen des Henryschen Verfahrens um, indem er erst die Substanz mit Kalilösung eindampft, den Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Zusammenreiben mit einem Gemisch von 2 Teilen trockener Soda und 8 Teilen Salpeter allmählich in kleinen Portionen in einen rotglühenden Tiegel einträgt und so verbrennt. Die zurückbleibende Salzmasse wird in Wasser gelöst und in der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als Baryumsulfat gefällt.

Man sieht, dass man es hier fast genau mit dem Verfahren zu thun hat, das noch heute als Liebigsche Methode mit den verschiedensten Modifikationen im Gebrauch ist. Stets ist hiebei auf eine besondere Reinigung des gefällten Baryumsulfats durch Auskochen mit Salzsäure Bedacht zu nehmen³²²⁾. Wird die Schmelze im Silbertiegel vorgenommen, so nimmt sie nach E. H. Keiser³²³⁾ stets etwas Silber auf, das entfernt werden muss. Hammersten³²⁴⁾ ändert, was übrigens schon in ähnlicher Weise 1876 von C. Salkowski³²⁵⁾ geschehen war, die Methode 1885 für Eiweissstoffe derart ab, dass 4 bis 6 g Substanz verarbeitet werden können. D. Price³²⁶⁾ macht zuerst darauf aufmerksam, dass bei diesem Schmelzen Schwefel aus dem Leuchtgas aufgenommen werden könne. Löwig³²⁷⁾ empfiehlt 1839 ein nicht schmelzendes Gemisch von Salpeter und kohlensaurem Baryt und sonst ganz wie bei dem Verbrennen organischer Verbindungen mit Kupferoxyd zu verfahren. Ganz analog ebenfalls im liegenden Rohr wie bei der Verbrennung arbeitet J. Russell³²⁸⁾ 1855 nach einem Vorschlage Bunsens mit einem Gemisch von Quecksilberoxyd und Soda. Diese ausgezeichnete Methode hat den Vorteil, dass sie auch für sehr flüchtige Verbindungen, z. B. Schwefelkohlenstoff benutzt werden kann; sie ist daher noch heute oft mit Nutzen verwendbar. Weidenbusch³²⁹⁾ bestimmt 1847 den Schwefel in Fischalbumin, indem er mit starker Salpetersäure und Baryumnitrat erhitzt, eindampft, schmilzt, die Schmelze mit Essigsäure behandelt, so dass nur der gebildete schwefelsaure Baryt zurückbleibt. An dieses Verfahren erinnert entfernt auch eine von Mulder³³⁰⁾ 1869 gegebene Vorschrift. Er nimmt die Oxydation der nicht sehr flüchtigen und

andere unverbrennliche Substanzen nicht enthaltenden Verbindungen mit Salpetersäure und einer bekannten Menge Bleinitrat oder Bleiacetat vor. Der Glührückstand vermindert um die bekannte Menge Bleioxyd ist Schwefelsäure. Die Methode kann auch zur Bestimmung der Halogene benutzt werden.

L. de Koninck und Ed. Nihoul³³¹) glühen mit Aetzkalk, der mit einer Lösung von Calciumnitrat abgelöscht ist, im Rohr. Beudant³³²) und später Daguin und Rivot³³³) oxydieren durch Erhitzen mit Kalilauge und Einleiten von Chlor, ein Verfahren, das sehr viel später 1892 durch Lindemann und Motten³³⁴) mit Chlorkalk als Oxydationsmittel noch einmal auflebt. Auch das Verfahren von C. Fahlberg und M. W. Iles³³⁵), das übrigens von B. Delachanal und A. Mermes³³⁶), als von ihnen zuerst angegeben, reklamiert wird, ist dem analog, nämlich Schmelzen mit Aetzkali und Behandeln der gelösten Schmelze mit Bromwasser. Flüchtige Substanzen sollen erst im geschlossenen Rohr mit Aetzkali auf 120° erhitzt werden, um so den Schwefel zu binden.

An Stelle des Salpeters die Oxydation mit chlorsaurem Kalium vorzunehmen und zwar mit einem Gemisch von 8 Teilen Soda und 1 Teil Chlorat, darin besteht die auch heute noch manchmal benutzte Methode Kolbes³³⁷). Hobson³³⁸) empfiehlt statt der Soda Magnesiumcarbonat, R. Höland³³⁹), um das Glasrohr zu schonen, Baryumcarbonat und Kaliumchlorat, wobei nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure das Baryumsulfat rein zurückbleiben soll; nach Brügelmann³⁴⁰) ist das Baryumsulfat jedoch stets unrein. A. H. Pearson³⁴¹) benutzt gar starke Salpetersäure und Kaliumchlorat. W. Heintz, der anfangs 1847³⁴²) Verbrennen im Sauerstoffstrom empfohlen hatte, ändert sein Verfahren dahin ab, dass er die im Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd gemischte Substanz verbrennt und die Verbrennungsprodukte im Rohr mit Kupferoxyd, das mit konzentrierter Kalilauge benetzt ist, auffängt. Der ganze Rohrinhalt wird zum Schluss mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert.

R. Otto und O. v. Gruber³⁴³) bestimmen den Schwefel durch Glühen mit chromsaurem Kupfer in einer Röhre, die Schmelze wird zum Schluss mit Salzsäure übergossen und ohne zu filtrieren mit Alkohol einige Zeit erwärmt. Das rein grüne Filtrat wird dann heiss mit Chlorbaryum gefällt.

W. F. Gintl³⁴⁴) benutzt Kupferoxyd und geschmolzenes und wieder gepulvertes Kaliumbichromat, ihm gelingt damit thatsächlich die von Otto und Gruber als möglich angedeutete Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung neben der Schwefelbestimmung.

Debus³⁴⁵⁾ schmelzt mit einem Gemisch von kohlen- und chromsaurem Kali, das sich dabei bildende Chromsulfat muss durch ein zweites Schmelzen aufgeschlossen werden. Das schon lange als starkes Oxydationsmittel bekannte Permanganat haben zuerst S. Cloëz und E. Guignet³⁴⁶⁾ für die organische Analyse herangezogen. Sie beobachteten, dass beim Kochen mit alkalischer Permanganatlösung der Stickstoff zum Teil in Salpetersäure, der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird. Auf diese Reaktion eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffs zu gründen, gelingt ihnen zwar nicht, ebensowenig wie E. Donath³⁴⁷⁾, der sich 1890 noch einmal mit dem gleichen Probleme beschäftigt, die Reaktion aber nur zum qualitativen Nachweis des Stickstoffs verwendbar findet³⁴⁸⁾, dagegen ist die Bestimmung des Schwefels sehr wohl möglich, wie Messinger 1888 zeigt. Richard L. Wagner³⁴⁹⁾ benutzt 1890 diese Methode mit Erfolg zur Bestimmung des Schwefels in leicht flüchtigen Verbindungen, wie Schwefelkohlenstoff und Thiophen im geschlossenen Rohr, ähnlich verfährt A. Schlicht³⁵⁰⁾ zur Bestimmung des Schwefels im Senföl. W. Lenz³⁵¹⁾ gelingt es sogar, den Schwefel im Methylenblau in verdünnter alkalischer Permanganatlösung durch tagelange Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur mit Genauigkeit zu bestimmen.

Als neuestes Oxydationsmittel dient endlich noch das Natrium-superoxyd, dessen Verwendbarkeit zur Bestimmung des Schwefels in anorganischen Verbindungen, z. B. Pyriten, zuerst von Clark³⁵²⁾, später von Hempel³⁵³⁾ und endlich von M. Hoehnel³⁵⁴⁾ erkannt und benutzt worden ist. Alb. Edinger³⁵⁵⁾ hat die Reaktion auf organische Verbindungen übertragen, indem er Sulfonsäuren und Merkaptane mit 3- bis 4%iger Lösung von Natrium-superoxyd in einer Platinschale eindampfte, glühte und den Rückstand nochmals mit konzentrierter Natrium-superoxydlösung auskochte. v. Asbóth³⁵⁶⁾ benutzt, wie schon Hempel, für anorganische Verbindungen ein Gemisch von trockenem Natrium-superoxyd und Soda. Das angegebene Mischungsverhältnis von 2 Teilen Soda auf 1 Teil Natrium-superoxyd ist strikte innezuhalten, ebenso muss das Erhitzen im Nickeltiegel mit Vorsicht vorgenommen werden, um Verpuffungen und damit Verspritzen der Substanz zu vermeiden. Die Zersetzung geht ausserordentlich prompt von statten, so dass eine Schwefelbestimmung in festen Substanzen unter Umständen in 2 bis 2½ Stunden, in Flüssigkeiten in 6 bis 7 Stunden bequem zu Ende geführt werden kann.

Von allen bis jetzt erwähnten Methoden zur Bestimmung des Schwefels, die fast nur für nicht zu flüchtige Substanzen überhaupt

anwendbar sind, ist diese Asbóthsche ohne Zweifel die schnellste, bequemste und zuverlässigste, die alle übrigen in den Schatten stellt; es ist nicht anzunehmen, dass irgend jemand, der einmal nach dieser Methode gearbeitet hat, jemals wieder auf die älteren zurückgreifen wird.

Leichter als die quantitative Bestimmung des Schwefels gelingt diejenige der Halogene, weil hier neben der Zerstörung der organischen Substanz die vollständige Oxydation nicht immer erforderlich ist.

Bei einigen wenigen Substanzen, wo das Halogen nur locker gebunden ist, kann sogar von der völligen Zersetzung abgesehen werden; so haben Kekulé³⁵⁷⁾ namentlich in den Substitutionsprodukten von Säuren das Halogen mit Wasser und Natriumamalgam, G. Gustavson³⁵⁸⁾ das Chlor im Tetrachlorkohlenstoff, wie schon vorher Groves und Bolas das Brom im Tetrabromkohlenstoff, mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr und K. E. Schulze das Halogen in den Seitenketten aromatischer Verbindungen unmittelbar durch Kochen mit heissgesättigter alkoholischer Silbernitratlösung abgespalten und in Form der Silberverbindungen auf die Wage gebracht.

In den meisten Fällen ist jedoch völlige Zerstörung der organischen Substanz und gleichzeitig Bindung des abgespaltenen Halogens an ein Alkali nicht zu umgehen. Von alters her dient für diesen Zweck der gebrannte Kalk³⁵⁹⁾, der leicht in halogenfreiem Zustande zu beschaffen ist³⁶⁰⁾. Am einfachsten wird die Zersetzung im Verbrennungsrohr, worin die Substanz ähnlich wie bei der Verbrennung mit Kalk gemischt und erhitzt wird, vorgenommen; nur bei jodhaltigen Substanzen hat man in der salpetersauren Lösung vor Zusatz des Silbernitrats etwa frei gewordenen Jod mit wenig schwefliger Säure in Jodwasserstoff überzuführen oder nach Classen³⁶¹⁾ nach dem Glühen einige Stunden durch das Rohr feuchte Kohlensäure zu leiten. Die sonst überall anwendbare Kalkmethode, — nur E. Mulder und H. J. Hamburger³⁶²⁾ führen einen Fall an (Hexachlorbenzol), wo ein Zusatz von Salpeter zum Kalk notwendig war — ist namentlich bei flüchtigen Substanzen wegen der nötigen Länge des Rohrs und der grossen Menge des zu lösenden Kalks unbequem.

An Stelle des Kalks haben schon 1857 C. Neubauer und G. Kerner³⁶³⁾ zur Bestimmung des Chlors in stickstoffreichen Substanzen, z. B. Guanindoppelsalzen, im Porzellantiegel mit Soda und Ammonsalpeter verschmolzen, die Silberfällung, um vom gleichzeitig gebildeten Cyansilber zu trennen, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert und die klar filtrierte Lösung nochmals mit Silbernitrat gefällt.

E. Kopp³⁶⁴) hat 1875 die Zersetzung mit reinem Eisenoxyd und Soda im Verbrennungsrohr vorgenommen und das ganze, zerkleinerte Rohr nebst Inhalt mit Wasser ausgekocht und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat mit Silbernitrat gefällt. W. Klobukowski³⁶⁵) hat diese Methode noch etwas vereinfacht. Auf ein sehr brauchbares, schon 1857 von Piria³⁶⁶) angegebenes Verfahren hat H. Schiff³⁶⁷) von neuem aufmerksam gemacht. Piria stülpte einen kleinen Platintiegel mit der Substanz in einen grösseren, mit gepulvertem schwarzen Fluss gefüllten und erhitze allmählich zum Glühen. Bei stickstoffhaltigen Substanzen ist die ursprüngliche Methode nicht anwendbar, weil sich Cyanide bilden. Schiff empfiehlt für Chlor und Brom enthaltende Substanzen ein Gemisch von 1 Teil Soda und 4 bis 5 Teilen Kalk. Für die Bestimmung des Jods ist der Kalk wegzulassen, weil sich sonst schwer zersetzbares Calciumjodat bildet.

W. Feez, C. Schraube und J. B. Burckhardt³⁶⁸) glühen für die Bestimmung von Chlor und Brom die Substanz mit dem 40fachen Gemisch von 1 Teil Soda und 2 Teilen Salpeter.

Bei allen diesen Methoden lässt sich Chlor und Brom auch titrimetrisch nach Volhard³⁶⁹) bestimmen.

M. C. Schuyten³⁷⁰) setzt das Jod durch Erhitzen mit gepulvertem Kaliumbichromat in Freiheit und bestimmt es massanalytisch.

Obgleich man unter den bis jetzt beschriebenen Methoden für Schwefel- und Halogenbestimmungen wohl für jeden etwa vorkommenden Fall eine oder die andere als zweckentsprechend auswählen kann, so ist doch keine darunter, die durchgängig für die Mehrzahl der Fälle brauchbar erscheint und zumal für flüchtige Verbindungen dürfte höchstens die Bunsen-Russellsche in Frage kommen. Aber auch sie hat ganz besondere Nachteile; so muss man bei der Schwefelbestimmung durch einen grossen Ueberschuss von Quecksilberoxyd für vollständige Verbrennung sorgen, sonst enthält der Rückstand viel Schwefelnatrium, das erst durch Quecksilberchlorid zu zerlegen ist. Das gefällte Schwefelquecksilber ist mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu oxydieren. Dieser Zusatz von Quecksilberchlorid erschwert die gleichzeitige Bestimmung von Chlor, Phosphor u. dergl. Auch die grossen Mengen von Soda, die namentlich bei flüchtigen Verbindungen angewendet werden müssen bis zu 40 g und darüber, machen die Methode namentlich bei Substanzen mit geringem Schwefelgehalt unbequem und ungenau.

Unter diesen Umständen erscheint es erklärlich, dass die im

Jahre 1860 von Carius³⁷¹⁾ zuerst veröffentlichte, 1865³⁷²⁾ verbesserte und 1870³⁷³⁾ in der noch heute üblichen Form festgelegte Methode zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene durch vollständige Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr trotz den ihr noch heute anhaftenden Mängeln alsbald Anklang und mit grosser Schnelligkeit Verbreitung fand. Verfolgt man die Litteratur der letzten dreissig Jahre, so sieht man, wie diese Methode, alle übrigen zurückdrängend, die Herrschaft gewinnt und fast ausschliesslich benutzt wird; sie hat daher nicht unwesentlich zur Entwicklung der organischen Chemie beigetragen.

Anfangs benutzte Carius Säure vom spez. Gew. 1,2, weil bei stärkerer Säure leichter Explosion eintritt, und steigert die Temperatur bis höchstens 180°. Da aber unter solchen Umständen eine grosse Zahl schwefelhaltiger Körper nicht vollständig oxydiert wird, so muss eventuell der Rohrinhalt mit Soda neutralisiert, in der Silberschale eingedampft und die trockene Masse so lange geschmolzen werden, bis sie keine Blasen mehr bildet; erst dann wird wie gewöhnlich weiter verfahren. So hatte P. Griess³⁷⁴⁾, der 1864 einen Fall ausführte, wo die Methode versagte, dieses Schmelzen jedenfalls unterlassen. Einen ähnlichen Fall führt W. Heintz³⁷⁵⁾ an.

Später schreibt Carius Säure vom spez. Gew. 1,4 und einen Zusatz von Kaliumbichromat vor, wodurch das Verfahren nicht gerade vereinfacht wird, und 1870 endlich, wie es noch heute allgemein geschieht, höchstens 4 g einer Säure von 1,5 spez. Gew. und Temperaturen bis 350°. Carius schätzt den im schlimmsten Fall eintretenden Druck auf rund 45 Atmosphären, wobei ihm bei 320° bis 350° die Röhren nie explodierten. Hier ist er jedenfalls von besonderem Glück begünstigt gewesen; namentlich bei schwefelarmen und kohlenstoffreichen Verbindungen, wobei viel Substanz angewendet werden muss und daher eine gewaltige Menge Kohlensäure gebildet wird, ist das fast stets eintretende Platzen der Röhren ein wahres Kreuz. Gerade dieser Umstand hat mich seinerzeit für die Analyse von Eiweissstoffen, die nach Carius eigener Angabe schon nach seinem ersten Verfahren leicht oxydierbar sein sollen, veranlasst, nach anderen Schwefelbestimmungen für diesen Zweck zu suchen. Auch W. Kochs³⁷⁶⁾ gibt an, dass ihm die Schwefelbestimmungen in Eiweissstoffen nach Carius nicht gelungen seien; wird die Temperatur zu niedrig gehalten, so bleibt die Oxydation unvollständig, steigert man sie, so zerspringen die Röhren. Am ehesten ist man wohl noch vor Explosionen geschützt, wenn man nach F. W. Küster

Schottsche Einschmelzröhren von 2 mm Wandstärke und nur 12 mm innerer Weite auch für die Schwefelbestimmungen anwendet. Ebenso scheint der Vorschlag A. Angelis³⁷⁷⁾, zur Beförderung der Oxydation bei der Schwefelbestimmung der Salpetersäure etwas Brom zuzufügen, beachtenswert; Carius³⁷⁸⁾ selbst hatte schon bei seinen ersten Versuchen die Beobachtung gemacht, dass ehlorhaltige organische Substanzen leichter oxydiert werden. Die Bestimmung der Halogene ist von Carius anfangs so ausgeführt worden, dass er den Röhreninhalt nach der Zersetzung in eine Lösung von schwefligsaurem Natron brachte, um die freien Halogene an Wasserstoff zu binden, dann nach Wegkochen der freien schwefligen Säure die saure Flüssigkeit fast mit kohlsaurem Natron neutralisierte und mit Silbernitrat fällte. Erst in seiner dritten Veröffentlichung ist die Methode in die noch heute übliche Form gebracht, indem nunmehr der Salpetersäure von vornherein festes Silbernitrat in genügender Menge zugesetzt wird, nur das dabei entstehende Jodsilber muss zur vollständigen Reinigung 1 bis 2 Stunden unter der verdünnten Flüssigkeit erhitzt werden. Auf die bei Jodverbindungen überhaupt notwendigen Kautelen hat insonderheit noch Linnemann³⁷⁹⁾ 1871 aufmerksam gemacht. Einen Fall, wo die Jodbestimmung überhaupt nicht ausführbar war, weil sich ein explosives selbst mit Salpetersäure und Kaliumbichromat nicht zersetzbares Silbersalz bildete, führt Peltzer³⁸⁰⁾ an.

1878 hat Volhard³⁸¹⁾ seine schöne titrimetrische Rhodanmethode zur Bestimmung der Halogene auch für organische Verbindungen empfohlen, wobei es im wesentlichen gleichgiltig sei, in welcher Weise dabei die organische Substanz zerstört und das Halogen in eine unorganische Substanz übergeführt werde. Das Cariussche Verfahren findet er jedoch für die Anwendung der massanalytischen Restmethode nicht recht geeignet, wie übrigens Küster³⁸²⁾ später in einer sehr beachtenswerten Arbeit über das Cariussche Verfahren zeigte, weil mit der Höhe der Temperatur steigend Silber vom Glase aufgenommen wird. Nach G. Meillière tritt dies jedoch nur ein, wenn man zu hoch, über 260°, erhitze, die Titration werde genau, wenn man auf 0,1 g Substanz nur 2 ccm Salpetersäure verwende und unter der angegebenen Temperatur bleibe. In jüngster Zeit haben nochmals J. Walker und J. Henderson³⁸³⁾, ohne dabei etwas Neues zu bringen, die Titration nach Volhard empfohlen.

Carius hat sich lange mit dem Probleme beschäftigt, seine Methode auch zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auf gasometrischem Wege brauchbar zu

machen; diese schwierige Aufgabe, von der er selbst meint, sie müsse natürlich, um die Verbrennungsmethoden zu verdrängen, allgemein verwendbar und einfach sein, hat er allerdings nicht gelöst, trotzdem ist sein Verdienst um die Entwicklung der organischen Analyse nicht gering, denn überall da, wo vollständige Verbrennung erzielt wird, gibt seine Methode ungemein scharfe Resultate, aber wie Kekulé und Strecker³⁸⁴⁾ mit Recht hinzufügen, hat man leider niemals Sicherheit darüber, ob diese vollständige Verbrennung wirklich erreicht worden ist. Da aber solche Substanzen, die der völligen Oxydation bei richtiger Arbeit unüberwindlichen Widerstand entgegenstellen, nur vereinzelt vorkommen, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass diese schöne und saubere Methode noch lange Zeit den Chemikern, die lobenswerterweise an einmal bewährten Verfahren mit Zähigkeit festhalten, mit Erfolg dienstbar sein und bleiben wird.

Wenn man die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit Kupferoxyd ausführt, so erfordern schwefel- und halogenhaltige Substanzen besondere Vorsichtsmassregeln, weil im ersten Falle schweflige Säure, die bis zum Kaliapparat gelangen kann, im anderen flüchtige Halogenverbindungen des Kupfers, die sich im Chlorcalciumrohr verdichten würden, aus dem Rohr entweichen. Die schweflige Säure zurückzuhalten, hat die grössten Schwierigkeiten gemacht, obwohl das erste dagegen angegebene Hilfsmittel nicht nur sicher wirkt, sondern auch noch heute von keinem sonst vorgeschlagenen übertroffen wird. Es ist das Bleisuperoxyd, das zuerst von Henry³⁸⁵⁾ 1834 bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen benutzt wurde, indem er die Gase über heisses Bleisuperoxyd streichen liess und so die schweflige Säure als Bleisulfat festhielt. Sei es nun, dass Liebig und Wöhler von diesem Vorschlage Henrys keine Kenntnis hatten, sei es, dass sie bei dem merkwürdig unglücklichen Renommée, dessen sich Henry bei seinen Fachgenossen erfreute, seinen Angaben nicht trauten, jedenfalls haben sie sich dieses einfachen und vorzüglichen Mittels nicht bedient, sondern sie suchten die schweflige Säure in einem zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat eingeschalteten Rohre mit Bleisuperoxyd oder Manganoxyduloxyd zurückzuhalten. Diese Anordnung hat den Nachteil, dass ein Teil der schwefligen Säure von dem Wasser im Chlorcalciumrohr und, wie Bunsen nicht zutreffend angibt, von dem Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur auch Kohlensäure zurückgehalten werden kann. Nach O. Overbeck³⁸⁶⁾ soll das Bleisuperoxyd die schweflige Säure besser in der Kälte als in der Hitze absorbieren. Jedenfalls machte Carius³⁸⁷⁾ mit diesem Hilfsmittel recht

schlechte Erfahrungen, er fand jedoch alsbald in der Verwendung des chromsauren Bleis an Stelle des Kupferoxyds Rettung, indem er ein 60 bis 80 cm langes Rohr anwandte und die vorderen 10 bis 20 cm nur zu sehr schwachem Glühen erhitze, so dass die schweflige Säure vollständig als Bleisulfat zurückgehalten wurde. Durch den Schwefelgehalt der Substanz kann auch die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung nach Dumas beeinträchtigt werden, da nach V. Meyer und O. Stadler³⁸⁸⁾ die gebildete schweflige Säure bei Anwesenheit glühender Kupferspiralen u. s. w. Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduzieren kann; namentlich bei schwefelreichen und sehr flüchtigen Substanzen ist es daher nötig, mit einer langen Schicht Bleichromat und möglichst langsam zu verbrennen.

Ein ähnlicher Fehler ist auch bei chlorhaltigen Substanzen möglich insofern, als Kupferoxyd, das zur Verbrennung einer solchen Substanz gedient hat, Kupferchlorür enthält, das dann bei 100 bis 300° reichlich Sauerstoff aufnimmt, diesen aber bei stärkerem Erhitzen wieder abgibt. R. Zsigmondy³⁸⁹⁾ warnt daher, solches Kupferoxyd für die Stickstoffbestimmung zu benutzen, da der abgespaltene Sauerstoff mit dem Stickstoff in die Messröhre gelangen kann. Der Fehler wird vermieden, wenn man nach der Oxydation des Kupfers die Luft durch Kohlensäure verdrängt und darin erkalten lässt.

Das Bleichromat war für die Verbrennung halogenhaltiger und sehr kohlenreicher Substanzen schon lange in Gebrauch, wie es scheint zuerst von Richardson vorgeschlagen, von Liebig wird es in seiner Anleitung schon 1837 als ein kostbares und unentbehrliches Mittel für diesen Zweck gepriesen; hier ist es aber ebenso wie bei den schwefelhaltigen Substanzen nach Carius nützlich, den vorderen Teil des Rohres kälter zu halten. Ganz sicher geht man, wenn man, wie Kraut³⁹⁰⁾ allerdings nur für Verbrennung mit Kupferoxyd vorschlägt, noch ein einige Centimeter langes Silberblech vorlegt.

v. Gorup-Bésanez³⁹¹⁾ hat bei sehr bromreichen Substanzen die Erfahrung gemacht, dass geschmolzenes Brommetall unverbrannten Kohlenstoff einschliessen kann; er verbrennt in dem Falle mit Kupferoxyd und mischt die Substanz in einem Porzellanschiffchen mit etwa dem gleichen Gewicht Bleioxyd, so dass mit dem Kupferoxyd gewissermassen nur die bromfreien Destillationsprodukte verbrannt werden. Beilstein und Kuhlberg³⁹²⁾ benutzen für schwer verbrennliche chlorhaltige Körper Quecksilberoxyd und Kupferoxyd, zum Schluss Sauerstoff, alles Chlor wird als flüchtiges Quecksilberchlorid fortge-

führt und im vorderen kalt gehaltenen Teile des Rohrs zurückgehalten; trotzdem wird stets 0,2 bis 0,3% zu viel Wasser gefunden.

Dass bei der Verwendung von Bleichromat unter Umständen auch die Kohlenstoffbestimmungen ungenau werden, wird mehrfach behauptet. H. Ritthausen³⁹³⁾ führt es darauf zurück, dass käufliches Bleichromat manchmal Spuren organischer Substanz enthalte, die selbst bei starkem Glühen nicht vollständig verbrannt werde, während N. Ljubawin³⁹⁴⁾ angibt, dass geschmolzenes Bleichromat Kohlensäure zurückhalte und später bei der Verbrennung wieder abgebe; er rät daher, das Chromat im Verbrennungsrohr im Luftstrom zu schmelzen. Rudolf de Roode benutzt ein nicht schmelzendes Gemisch aus 4 Gewichtsteilen Bleichromat und 1 Gewichtsteil Bleiglätte. S. W. Johnson und G. W. Hawes³⁹⁵⁾ verwerfen das Bleichromat ganz und setzen an seine Stelle Kaliumbichromat, das geschmolzen und mit frisch geglühtem Porzellanthon gemischt wird. Nach P. Schützenberger³⁹⁶⁾ soll eine Fehlerquelle — zu viel Wasserstoff — darin liegen, dass Bleichromat beim Glühen in einem porösen Tiegel Wasserdampf löse und einen Teil davon zurückhalte.

Mögen nun diese dem Bleichromat gemachten Vorwürfe gerechtfertigt oder ungerechtfertigt sein, seine Verwendung zu Verbrennungszwecken sollte selbst bei halogen- und schwefelhaltigen Substanzen für jeden auf der Höhe der Zeit stehenden Chemiker ausgeschlossen bleiben, da jetzt genügend zuverlässige Methoden bekannt sind, die es vollkommen entbehrlich machen. Das Bleichromat bedarf zur Abspaltung seines Sauerstoffs so hoher Temperatur, dass es nur bei Anwendung gut heizender Gasöfen überhaupt verwendbar ist und selbst dann, wenn man es nach A. Völcker³⁹⁷⁾ mit Kupferoxyd vermischt, die Glasröhren unweigerlich zerstört. Es hat in früheren Zeiten, als man keine anderen Hilfsmittel kannte, den Chemikern ausgezeichnete Dienste geleistet, jetzt sollte es für diesen Zweck nur noch als historische Merkwürdigkeit betrachtet werden; es ist ein barbarisches Verbrennungsmittel!

Brunner.

Gelegentlich einer Arbeit über eine vorteilhafte Darstellung der Chromsäure und ein eigentümliches Verhalten derselben gegen die Schwefelsäure hat P. A. Bolley³⁹⁸⁾ 1845 nicht nur die Beobachtung gemacht, dass die Lösung der Chromsäure in englischer Schwefelsäure als oxydierendes Mittel jedem anderen vorzuziehen ist, sondern er

benutzt die Reaktion auch für die Verbrennung von Zucker und Weingeist und findet dabei immer einen Kohlensäuregehalt, der dem theoretischen sehr nahe kommt; leider hat er es versäumt, diese Beobachtungen zu einer wirklich brauchbaren Methode auszuarbeiten.

R. E. und M. W. Rogers³⁹⁹⁾ haben im Jahre 1848 im Graphit durch Behandeln der mit dem 30fachen Gewichte Quarzsand zum unfehlbaren Pulver zerriebenen Substanz in einer tubulierten Retorte mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure den Kohlenstoff quantitativ bestimmt. Im Jahre 1855 hat C. Brunner⁴⁰⁰⁾ diese Reaktion auf organische Körper überhaupt übertragen und zu einer Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen und im Eisen ausgearbeitet. Die Zersetzung findet in einer Retorte statt, die Gase gehen aus dem im stumpfen Winkel aufwärts gebogenen Retortenhalse durch eine 3 Fuss lange entsprechend gebogene, mit Bimsteinstücken, die mit Schwefelsäure getränkt sind, gefüllte Glasröhre, von dort in den Kohlensäureabsorptionsapparat, in dem die Kohlensäure von mit Kalilauge abgelöschem Aetzkalk zurückgehalten und gewogen wird. Die Zersetzung der Substanz wird durch Erwärmen befördert und schliesslich die Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten im Sieden erhalten. Durch genügenden Zusatz von Kaliumchromat konnte in allen Fällen vollständige Oxydation erzielt werden. Die Konzentration der Schwefelsäure richtet sich nach der Beschaffenheit der zu zersetzenden Substanz.

Diese Methode ist im Jahre 1888 von Joseph Messinger⁴⁰¹⁾ zum zweiten Male erfunden worden, nachdem inzwischen L. Legler⁴⁰²⁾ zur Analyse des Rohglycerins Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorgeschlagen hatte. Messinger benutzt zur Zersetzung den bekannten Apparat von Classen⁴⁰³⁾, dessen Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen das Verfahren überhaupt nachgebildet ist, und leitet die gebildete Kohlensäure mit einem langsamen Luftstrom in den gewogenen Kaliapparat. Bei halogenhaltigen Substanzen ist eine kleine Waschflasche mit konzentrierter Jodkaliumlösung und eine U-Röhre mit Glaswolle, die zur Hälfte mit Silbernitratlösung, zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt ist, zwischenzuhalten.

Cross und Bevan⁴⁰⁴⁾ haben gleichzeitig mit Messinger ähnliche Versuche angestellt, ihr Verfahren scheint weniger zuverlässig zu sein. Sie finden, dass namentlich im Beginne der Verbrennung auch Kohlenoxyd entwickelt wird; sie messen die entwickelte Kohlensäure

und bringen für die von der Schwefelsäure zurückgehaltene Kohlen- säure eine Korrektur an.

Auch bei Messingers Anordnung des Versuchs entsteht stets Kohlenoxyd. Um diesen Fehler zu beseitigen, schaltet er⁴⁰⁵⁾ noch ein kurzes, mit Kupferoxyd und Bleichromat beschicktes Verbrennungs- rohr ein, das mit drei Flammen erhitzt wird; das Verfahren wird dadurch nicht unwesentlich kompliziert. Kjeldahl schlägt 1892 zu demselben Zweck ein Rohr mit Quecksilberoxyd vor, das auf 300 bis 500° erhitzt wird. Ein empfindlicher Mangel der Methode ist, dass der Wasserstoff nicht gleichzeitig mitbestimmt werden kann. Für stickstoffhaltige Substanzen hat Cl. Gehrenbeck⁴⁰⁶⁾ diesem Mangel dadurch abzuhelfen gesucht, dass er in einer besonderen Operation durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder Bleichromat Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig bestimmt, er kehrt damit wohl unbewusst zu dem alten Liebig'schen Verfahren zurück. Es ist nicht einzusehen, worin dann noch der Vorteil der ganzen Methode bestehen soll. Um einen solchen auf andere Weise zu gewinnen, hat sich P. Fritsch⁴⁰⁷⁾ bemüht, mit der Kohlenstoffbestimmung die Bestimmung des Stick- stoffs nach Kjeldahls Art zu verbinden. Dieses Bemühen scheint mir an einem prinzipiellen Fehler zu leiden; der Stickstoffgehalt der Substanzen ist im Verhältnis zum Kohlenstoff zu gering, um mit so kleinen Substanzmengen, wie sie nach dem Verfahren verarbeitet werden können, genaue Resultate zu liefern, selbst wenn, was noch nicht einmal bewiesen ist, damit der ganze Stickstoff in Ammoniak verwandelt würde. Mit ähnlichen Versuchen hat sich H. Brunner⁴⁰⁸⁾ beschäftigt, der die Oxydation mit einer Lösung von Persulfat und Permanganat vornimmt; das Verfahren soll nach der Meinung des Ver- fassers auch noch einfacher als das Kjeldahls sein. K. Okada⁴⁰⁹⁾ will sogar die Beobachtung gemacht haben, dass bei Kjeldahls Me- thode überhaupt der gesamte Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt werde und in geeigneten Apparaten mit gewissen Vorsichtsmassregeln aufgesammelt und bestimmt werden könne. Die Richtigkeit dieser Behauptung erscheint um so unwahrscheinlicher, als sich Kjeldahl⁴¹⁰⁾ selbst mit Versuchen zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege beschäftigt hat und dabei gewiss seine eigene Methode bevor- zugt haben würde. Ebenfalls auf nassem Wege, aber ganz anders als Brunner und später Messinger, verfahren 1878 Wanklyn und Cooper⁴¹¹⁾, indem sie die organische Substanz mit alkalischer Per- manganatlösung oxydieren und die gebildete Oxalsäure in bekannter Weise bestimmen. H. Heydenhayn⁴¹²⁾ hat 1893 mit negativem

Erfolge versucht, die bei der Oxydation verbrauchte Chromsäure titrimetrisch zu bestimmen und daraus die Zusammensetzung der organischen Substanz zu berechnen, ein Unternehmen, das schon aus dem Grunde fehlschlagen muss, weil beim Erhitzen von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auch bei Abwesenheit organischer Substanz Chromsäure reduziert wird.

Wie es scheint mit etwas mehr Erfolg hat sich J. K. Phelps⁴¹³⁾ 1897 mit der Verbrennung organischer Substanzen auf nassem Wege beschäftigt. Er oxydiert mit überschüssiger Permanganatlösung und Schwefelsäure in einem bis auf etwa 200 mm evakuierten Glaskolben, die entwickelte Kohlensäure wird in einem besonders konstruierten Absorptionsapparate von titrierter Barytlösung aufgenommen und massanalytisch bestimmt. Bei schwer verbrennbaren Körpern wird in ganz ähnlicher Weise mit Chromsäure oxydiert, doch darf nur bis auf 105° erwärmt werden. In diesem Falle lässt sich damit auch die Bestimmung des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs verbinden.

Von allen diesen Methoden dürfte bisher nur das Verfahren mit Chromsäure und Schwefelsäure nach Brunner-Messinger einen kleinen Kreis von Anhängern gefunden haben. Aber auch dieses Verfahren lässt, selbst wenn es sicherer zuverlässige Resultate gäbe, gegenüber den gewöhnlichen Verbrennungsmethoden einen wesentlichen Vorteil nicht erkennen, höchstens ist es in ganz seltenen Fällen, z. B. den organischen Phosphorverbindungen, wo die Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat thatsächlich Schwierigkeiten macht, vorzuziehen, aber auch dann dürfte man mit der Verbrennung im Sauerstoffstrom leichter zum Ziele kommen. Auch noch in anderer Beziehung sei zur Vorsicht gemahnt, es kommt nämlich nach Thiele und Marais⁴¹⁴⁾ eine angeblich reine, Permanganat allerdings nicht entfärbende Schwefelsäure vor, die mit frisch geschmolzenem Bichromat reichliche Mengen Kohlensäure liefert.

Kopfer:

Nachdem sich die Chemiker an die Verwendung des durch Gay-Lussac und Döbereiner eingeführten Kupferoxyds für Verbrennungszwecke gewöhnt hatten, gerieten die von Lavoisier begonnenen und von Saussure mit Erfolg fortgesetzten Versuche der Verbrennung in reinem Sauerstoff fast in Vergessenheit. Nur Prout hatte in der bereits beschriebenen Form, trotz der Kompliziertheit seines Apparates und Verfahrens, mit der direkten Verbrennung recht vorzügliche Resultate gewonnen. Er hat, ohne es zu wissen, einem grossen Mangel

der ersten Verfahren durch Verwendung von Kupferoxyd neben dem Sauerstoff abgeholfen, denn erst später hat sich herausgestellt, dass es bei den meisten organischen Substanzen im Rohr mit Sauerstoff allein gar nicht gelingt, die Verbrennung unter allen Umständen bis zu den letzten Verbrennungsprodukten, Kohlensäure und Wasser, zu treiben, sondern dass dazu noch ein besonderer Sauerstoffüberträger, als welcher hier das Kupferoxyd dient, notwendig ist.

Noch viel weniger Veranlassung, auf diese oder ähnliche Versuche zurückzukommen, war gegeben, als Liebig 1831 seine ausgezeichnete Methode veröffentlicht hatte. Und doch hat diese Methode noch einen Nachteil, darin bestehend, dass bei solchen Substanzen, die beim allmählichen Erhitzen nicht vollständig in gasförmige Produkte übergehen, sondern dabei in beträchtlicher Menge Kohle abscheiden, diese meist sich sehr stark aufblähende Kohle dann nicht mehr genügend mit Kupferoxyd in Berührung kommt, um von ihm die zur Verbrennung wenigstens bis zum gasförmigen Kohlenoxyd ausreichende Sauerstoffmenge zu beziehen.

Liebig hat diesen Uebelstand sehr wohl gekannt, denn gerade aus diesem Grunde betont er immer wieder die Notwendigkeit, die Substanz mit dem Kupferoxyd im Mörser aufs innigste zu mischen, weist er darauf hin, dass das Mischen mit dem Kupferdrahte nach Mitscherlich nicht ausreiche, wie man sich leicht überzeugen könne, wenn man die so erhaltene Mischung aus dem Rohre wieder herausnehme und im Mörser mit dem Pistill zerdrücke, wobei man z. B. mit Stärke deutlich die kleinen weissen Klümpchen wahrnehmen könne. Liebig hätte hinzufügen können, dass bei solchen Substanzen auch oft das sorgfältigste Zerreiben im Mörser nicht genüge, hat er doch selbst später für schwer verbrennliche Substanzen das Bleichromat an Stelle des Kupferoxyds für nötig gehalten, das zwar bei starkem Erhitzen Sauerstoff abgibt und damit auch die bereits abgeschiedene Kohle verbrennt, dafür aber auch eine viel höhere, mit dem Kohlenofen schwer erreichbare und den Glasröhren verderbliche Temperatur verlangt.

1832 scheint C. Brunner⁴¹⁵⁾ gerade bei der Analyse der Stärke auf Schwierigkeiten gestossen zu sein und arbeitet, sich an Saussure und Prout anlehnend, ein Verfahren zur Verbrennung im trockenen Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd aus, das thatsächlich allen Ansprüchen genügt, ausgezeichnete Resultate ergibt und sicher schon damals grössere Beachtung und Nachahmung gefunden haben würde, wenn die Chemiker nicht kurz zuvor in dem Liebigschen Verfahren mit einer für

damalige Verhältnisse ausgezeichneten Methode versehen gewesen wären. Die noch heute lesenswerte Abhandlung Brunners, die ausser für die Verbrennung selbst auch namentlich für das Trocknen der zu verbrennenden Substanz genaue Anleitung gibt, zeigt, dass der Verfasser sich über das Wesen der ganzen Veranstaltung und über die erreichten Verbesserungen gegenüber seinen Vorgängern im klaren ist. Das Ver-

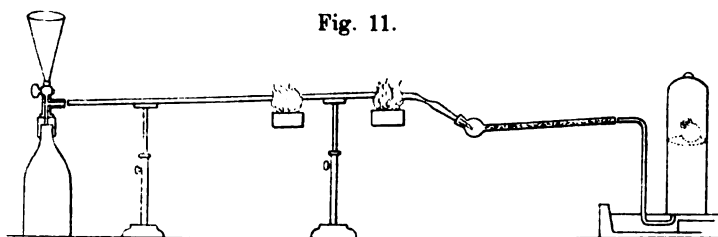


Fig. 11.

Elementaranalyse nach Brunner.

fahren, bei dem übrigens entgegengesetzt allen anderen Methoden mit Hilfe der beiden Weingeistlampen von vorn nach hinten verbrannt wird, ergibt sich aus der hier wiederholten Abbildung (Fig. 11).

Die Kohlensäure wird gewogen, anfangs nach der von Berzelius gegebenen Vorschrift, später in dem schon erwähnten, von Brunner

für seinen Zweck abgeänderten, d. h. bei einem starken Sauerstoffstrom genügenden, hier ebenfalls im Bilde wiedergegebenen Liebig'schen Kaliapparat (Fig. 12).

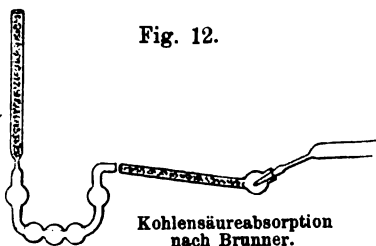


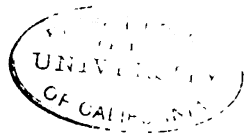
Fig. 12.

Kohlensäureabsorption
nach Brunner.

Für stickstoffhaltige Substanzen findet Brunner sein Verfahren nicht anwendbar, auch ist die Verbrennung nicht immer voll-

ständig und daher das rückständige Gas auf brennbare Bestandteile zu prüfen. Im Jahre 1838 hat Brunner⁴¹⁶⁾ sein Verfahren nochmals modifiziert, ohne mit diesen Modifikationen — Verbrennung im Luftstrom mit Kupferoxyd in einem kurzen Glasrohr und einem sich daran anschliessenden Flintenlaufe — mehr Anklang zu finden, nur der Ersatz der flüssigen Kalilauge durch ein festes Absorptionsmittel hat sich auch später für die Verbrennung im Sauerstoffstrom, wenn nicht gerade als unumgänglich nötig, so doch als praktisch erwiesen.

Vollständig dem Brunnerschen nachgebildet und mit ihm fast identisch, nur dass die Spirituslampe eine etwas kompliziertere Form



zeigt, ist das Verfahren von W. Hess⁴¹⁷⁾, das mit genauer Abbildung 1839 veröffentlicht wurde. Nur eine wesentliche Verbesserung führt Hess ein, indem er die Substanz in kleinen Schiffchen von Glas, Porzellan oder Platinblech in das Rohr einbringt; Brunner hatte die Substanz mit Quarzpulver gemischt. Kein geringerer als Heinrich Rose⁴¹⁸⁾ hat diesen Verfahren, die selbstverständlich auch bei Liebig keinen Beifall finden konnten, den Vorwurf gemacht, dass leicht zu viel Kohlenstoff gefunden werde, weil konzentrierte Kalilauge eine grössere Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff als für Luft habe, nur durch einen andauernden Luftstrom, wie auch O. L. Erdmann⁴¹⁹⁾ bestätigt, wird das absorbierte Sauerstoffgas wieder verdrängt, während umgekehrt Berzelius⁴²⁰⁾ behauptet, dass aus einem Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoff nicht die letzten Spuren Kohlensäure in dem Liebigschen Apparat aufgesogen würden. Aus diesen Gründen sind für die Kohlensäure die festen Absorptionsmittel vorzuziehen.

Erdmann und Marchand⁴²¹⁾ haben 1842 das Hesssche Verfahren weitergebildet, es sogar 1846⁴²²⁾ auch für stickstoffhaltige Körper brauchbar gefunden, wenn man nur so viel Sauerstoff zuführe, wie eben zur Verbrennung genüge, das vorgelegte Kupfer bleibe dann unoxydiert und zur Reduktion der gebildeten Oxyde des Stickstoffs geeignet; sie benutzen zuerst, wie noch heute üblich, zwei Gasometer mit Luft und Sauerstoff mit den entsprechenden Trockenapparaten und geben zur feinen Regulierung des Sauerstoffstroms einen besonders konstruierten Hahn an. Feste Körper werden wieder mit Hilfe des Messingdrahts mit dem Kupferoxyde gemischt, flüssige ebenfalls nach Mitscherlich in vollständig angefüllten Glaskügelchen, die beim Erwärmen durch Ausdehnung der Flüssigkeit gefahrlos zerspringen, eingebracht.

Die Methode der Verbrennung im Sauerstoffstrom ist 1840 von Dumas und Stass⁴²³⁾ zu einer sehr wichtigen Untersuchung, nämlich einer neuerlichen Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs durch Verbrennung des Diamanten und des Graphits, benutzt worden. Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff war aus Kaliumchlorat gewonnen, mit Kalkmilch gereinigt und wurde mit Kalkwasser aus dem Gasometer in das Verbrennungsrohr getrieben. Die Trocken- und Reinigungsapparate funktionierten so vollkommen, dass man einen Sauerstoffstrom 5 Stunden lang durch den Apparat gehen lassen konnte, ohne dass eine Gewichtszunahme der Absorptionsapparate zu beobachten war; die Wage war empfindlich für Milligramme. Zur Absorption des Wassers bedienten sie sich der zuerst von Boussingault

bei der Analyse der Luft angewandten Mittel, nämlich Glasröhren mit Bimsteinstücken, die in dem einen Fall mit konzentrierter Schwefelsäure, im anderen mit konzentrierter Kalilauge getränkt waren, ausserdem eines Apparats mit flüssiger Kalilauge. Dieser absorbiert etwa $\frac{99}{100}$ der ganzen Kohlensäure, dahinter folgten fünf der beschriebenen, 30 bis 40 cm langen U-Röhren, nur die beiden ersten nahmen noch an Gewicht zu. Am Ende befand sich noch ein Rohr mit Schwefelsäure und Bimsteinstücken, um etwa mitgerissene Feuchtigkeit zurückzuhalten. Zum Schluss der Verbrennung wurde mit denselben Vorichtsmassregeln Luft durch den Apparat geleitet.

Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff in der Kohlensäure war von Lavoisier wie 311 : 800, später von Berzelius wie 306 : 800 gefunden worden. Dieses zweite Verhältnis war seitdem allgemein angenommen worden, obgleich man bei manchen Kohlenwasserstoffen, z. B. dem Naphthalin, mag man die Analyse nach einer Methode vornehmen, nach welcher man wolle, in Summa stets mehr als 100 % findet. Dumas ⁴²⁴) bestimmte, wie aus einem Briefe an Arago 1840 hervorgeht, durch Verbrennung verschiedener Kohlen, Graphit u. s. w. das Verhältnis wie 300 : 800. Diese grosse Abweichung, die z. B. bei der Analyse des Cholesterins nach Berzelius 85 %, nach Dumas 83 % finden lässt, veranlasste die schon beschriebene Arbeit von Dumas und Stass, die das Verhältnis von 300 : 800 bestätigt. Trotz des Widerspruches Liebig's ⁴²⁵), der die Verbrennung überhaupt nicht geeignet zur Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs für Berechnung organischer Analysen hält, sondern der Ansicht ist, es müsse dann gerade eine andere Methode als die Verbrennung gewählt werden, wird doch im Laufe der Zeit das von Dumas und Stass gefundene Verhältnis als richtig erkannt und beibehalten. Auch die Einwände, die Liebig bei der Gelegenheit gegen die Verbrennung im Sauerstoffstrom überhaupt erhebt, haben sich in der Zukunft als unrichtig oder übertrieben erwiesen, wenn sie auch mit dazu beigetragen haben, die Chemiker von diesen Methoden abzuhalten, wodurch die Beseitigung der noch vorhandenen Mängel, deren grösster darin bestand, dass stickstoffhaltige Stoffe so nicht verbrannt werden konnten, verzögert worden ist. Thatsächlich tritt jetzt, nachdem noch unmittelbar nach Dumas und Stass 1841 Payen ⁴²⁶) einen Apparat angegeben hatte, bei dem zum Schluss mit Sauerstoff, der aus einer kleinen Retorte am hinteren Ende des Rohrs entwickelt wird, verbrannt, und um die Absorption der Kohlensäure sicherer zu gestalten, der Liebigsche Kaliapparat um zwei Kugeln vermehrt wurde, ein langer Zeitraum ein,

wo die begonnenen Versuche vollkommen ruhen, höchstens liesse sich noch A. Laurent⁴²⁷⁾ nennen, der 1847 ähnlich wie Hess nur mit dem Unterschiede verbrennt, dass er den Sauerstoff aus Kaliumchlorat in einem besonderen Rohr entwickelt, und J. H. Alexander und Campbell Morfit⁴²⁸⁾, die 1854 die Substanz in einem Platinblech in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Sauerstoffstrom verbrennen, wobei ihnen unbewusst das Platin als Sauerstoffüberträger wirkt. Erst 1857 veröffentlicht Piria⁴²⁹⁾ wiederum ein Verfahren, das im wesentlichen mit den schon beschriebenen übereinstimmt, aber von den Fachgenossen vollkommen unbeachtet bleibt. Piria hat auch stickstoffhaltige Substanzen verbrannt und ist der irrthümlichen Meinung, man könne dadurch, dass man die im Schiffchen mit Kupferpulver vermischte Substanz mit Anwendung eines Aspirators in geringer Luftverdünnung verbrenne, die Bildung von Oxyden des Stickstoffs ganz vermeiden. H. Schiff⁴³⁰⁾, der sich um die Wiedereinführung dieser Methode bemüht hat, meint, dass die Bildung solcher Oxyde vermieden werde, wenn ein Teil des Rohrs vollkommen rotglühend sei. Leider hat er darin Unrecht. Inzwischen mehren sich aber doch die Fälle, wo bei der Analyse schwer verbrennlicher Stoffe nach der gewöhnlichen Methode unverbrannte Kohle zurückbleibt und demgemäss zu wenig Kohlenstoff gefunden wird, so dass der zuerst von A. W. Hofmann⁴³¹⁾ 1854 gemachte Vorschlag, die Verbrennung im Sauerstoffstrom zu beenden, Anklang findet und sich dies Verfahren allmählich einbürgert, das zwar den beregten Uebelstand beseitigt, aber dafür auch alle Unbequemlichkeiten und Umständlichkeiten, die mit der Anwendung zweier Gasometer für Luft und Sauerstoff und den entsprechenden Trockenapparaten verbunden sind, einführt. Das Verfahren hat jedoch gegenüber denjenigen, die nur mit Sauerstoff arbeiten, den Vorzug, dass auch stickstoffhaltige Substanzen verbrannt werden können. Es ist daher noch heute mit seinem beiderseits offenen Rohr, das ein besonderes Ausglühen des Kupferoxyds unnötig macht und das Austrocknen im Rohr selbst durch einen erhitzten Luftstrom, zuerst von Erdmann und Marchand angegeben, gestattet, in vielen Laboratorien üblich, obwohl der am meisten hervorgehobene Vorteil, dass das Rohr nach jeder Verbrennung zur nächsten vollkommen fertig sei, auf Illusion beruht; denn wendet man den Hofmannschen oder irgend einen anderen der „verbesserten“ Gasöfen an, so gelingt es, selbst bei der grössten Vorsicht und Geschicklichkeit, doch immer nur ganz wenige Verbrennungen mit demselben Rohre durchzuführen.

Erst im Jahre 1863 tritt Cloëz⁴³³⁾ mit einem neuen Verfahren hervor, das, obwohl es in der Anleitung von Fresenius genau beschrieben ist, sich kaum Anhänger erworben hat. Cloëz nimmt die Verbrennung im Luftstrom in einem eisernen Rohre, das nur in der Mitte mit Kupferoxyd oder, wenn die Substanz stickstoffhaltig ist, auch mit Kupferdrehspänen beschickt ist, vor; die Substanz wird im Platinschiffchen eingeführt. Neu ist bei schwefel- und halogenhaltigen Stoffen die Anwendung 20 bis 30 cm langer, eiserner, mit Bleichromat oder Mennige beschickter Schiffchen, von denen das eine in den vorderen, das andere in den hinteren Teil des Rohrs zur Absorption von Schwefel oder Halogen eingeschoben wird. Derselbe Apparat lässt sich auch für die Stickstoffbestimmung im Kohlensäurestrom benutzen. Obwohl angeblich 6 bis 8 Verbrennungen an einem Tage ausgeführt werden können, hat sich die Methode nicht eingebürgert. Aehnlich steht es mit einer von Ch. Mène⁴³³⁾ aus der gleichen Zeit stammenden, die zwar wesentlich einfacher als die eben beschriebene ist, gegen die sich aber doch gewichtige Bedenken erheben lassen. Mène mischt die Substanz mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumchlorat und erhitzt in einer ca. 50 cm langen, frei aufgehängten Glasröhre ohne Ofen mit einer Spirituslampe vorsichtig bis zur Verbrennung.

Einen wirklichen Fortschritt bedeutet erst das im Jahre 1864 veröffentlichte, zur weiteren Ausbildung einladende Verfahren von C. M. Warren⁴³⁴⁾. Er löst mit Erfolg die schwierige Aufgabe, leicht flüchtige Substanzen, und nur mit solchen hat er sich beschäftigt, von Anfang an im Sauerstoffstrom zu verbrennen. Er benutzt einen sehr einfachen Gasofen, verflüchtigt die Substanz allmählich mit einer heissen Kupferstange und füllt, um Explosionen, vor denen er eine etwas übertriebene Besorgnis hegt, zu vermeiden, das ganze hinten im stumpfen Winkel aufwärts gebogene Rohr bis auf diesen aufwärts gehenden Teil locker mit Asbest an, im vorderen Teil befindet sich eine Schicht Kupferoxyd. Der bei der Verbrennung durch das Rohr gegangene Sauerstoff wird aufgesammelt und noch einmal durch das Rohr gedrückt, um etwa der Verbrennung entgangene, gasförmige Produkte vollständig zu oxydieren. Dadurch wird das Verfahren sehr kompliziert. Stickstoffhaltige Substanzen lassen sich so nicht verbrennen. Obwohl man den Ausführungen Warrens nicht im vollen Umfange zustimmen kann, so muss doch seine Abhandlung jedem, der sich mit der Verbrennung im Sauerstoffstrom beschäftigen will, gelegentlichst zum Studium empfohlen werden.

Später⁴³⁵⁾ hat Warren sein Verfahren auch auf die gleichzeitige Bestimmung des Schwefels und des Chlors in organischen Verbindungen ausgedehnt. Dieser fruchtbare Gedanke hat nicht die ihm gebührende Anerkennung und Nachahmung gefunden. Der Schwefel wird dadurch bestimmt, dass man in den vorderen Teil des Rohrs eine bei der Verbrennung nur schwach zu erhitzende Schicht von Asbest mit Bleisuperoxyd bringt, die den Schwefel als Bleisulfat zurückhält. Das Bleisulfat wird nach H. Rose mit konzentrierter Natriumbicarbonatlösung ausgezogen und die Schwefelsäure in der filtrierten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Soll statt des Schwefels Chlor gleichzeitig bestimmt werden, so wird der vordere Teil des Rohrs mit besonders dargestelltem braunen Kupferoxyd, das, durch einen eisernen Kasten geschützt, auf höchstens 350° erhitzt wird, beschickt und das zurückgehaltene Kupferchlorid nach der Verbrennung mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen und das Chlor in bekannter Weise gefällt.

Durch diese Bestimmung des Schwefels oder Chlors büst das Verfahren wesentlich an Einfachheit ein, weil das Rohr für die nächste Bestimmung ganz von neuem herzurichten ist, eine Operation, die nach Warrens Vorschrift nicht wenig Zeit in Anspruch nimmt. Ohne auf Warrens Arbeit Rücksicht zu nehmen, empfahl Glaser⁴³⁶⁾ 1870 die Verbrennung im Sauerstoffstrom mit dem von ihm konstruierten Ofen. Da er damit von neuem zu den exorbitanten Temperaturen zurückkehrt, die Warren glücklich vermieden hatte, so bedeutet sein Verfahren durchaus keinen Fortschritt. Auch stickstoffhaltige Körper verbrennt er ohne besondere Vorsichtsmassregeln, man müsste denn als solche den ganz überflüssigen einfachen Aspirator ansehen, den übrigens schon Piria Jahre vor ihm zu demselben Zweck empfohlen hatte. Der Merkwürdigkeit wegen sei erwähnt, dass sich in den Jahren 1885 und 1895 auch ein Namensvetter Warrens, nämlich Thomas F. B. Bruce Warren⁴³⁷⁾, etwas post festum mit der Verbrennung im Sauerstoffstrom, namentlich halogen- und schwefelhaltiger Substanzen, nach den nunmehr längst bekannten Methoden beschäftigt, ohne dabei etwas Neues zu bringen.

An derselben Stätte, nämlich dem Giessener Laboratorium, wo Liebig 40 Jahre früher seine für alle Fälle brauchbare Methode zur Analyse organischer Körper erdacht und durchgearbeitet hatte, entstand 1876 die Methode Kopfers⁴³⁸⁾, die erste, die im Sinne Liebig's einen wirklichen Fortschritt bedeutet und daher berufen erscheint, die alten Verfahren vollständig zu verdrängen. Was bisher

geleistet war, hatte, es ist nicht zu leugnen, Liebigs Methode wohl vereinfacht und sicherer gestaltet, aber man kann mit voller Bestimmtheit behaupten, wenn die Chemiker immer gezwungen gewesen wären, sich strikte an die Vorschriften des grossen Meisters zu halten, es hätte wohl die Arbeit erschwert, aber die Entwicklung der organischen Chemie kaum in nennenswerter Weise aufgehalten.

Wie viele der gemachten Aenderungen und „Verbesserungen“ gemahnen an die goldenen Worte, die den Zeitgenossen ins Gedächtnis zurückzurufen auch heute wie damals nicht überflüssig erscheint:

„In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vornherein von dem gewöhnlichen Wege ab, und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren, und denen man auf gebahntem Wege nicht begegnet wäre. Wir halten uns an die Regel von Berzelius, dem erfahrensten Chemiker unserer und wahrscheinlich aller Zeiten, und wir ziehen unter zwei gleich guten Verfahrensweisen die einfache der komplizierten vor.“

Erst Koppers Verfahren scheint dieser Bedingung zu genügen; es ist gleich gut dem Liebigschen einschliesslich den im Laufe der Jahre hinzugekommenen Verbesserungen, und es ist weniger kompliziert. Es ist hier nicht der Ort, das neue Verfahren im einzelnen zu beschreiben; wer danach zu arbeiten verlangt, hat doch die Originalabhandlungen einzusehen, es sei nur das hervorgehoben, was Kopper neu den älteren Verfahren hinzufügt und was das Wesen der Sache ausmacht. Kopper gebraucht einen ganz einfachen Verbrennungssofen, worin in einem kurzen Verbrennungsrohr die Verflüchtigung der Substanz durch einen einzelnen verschiebbaren Brenner, die eigentliche Verbrennung durch deren drei mit Hilfe eines Sauerstoffüberträgers bewirkt wird. Als Sauerstoffüberträger benutzt er anfangs 6 bis 8 g aus Platinchlorid durch Reduktion mit Glycerin oder Traubenzucker hergestelltes Platinschwarz, später Platinasbest, weil das Platinschwarz angeblich mit der Zeit seine Wirksamkeit einbüsst. Bei halogenhaltigen Substanzen sind dem Asbest etwa 30 g Silberdrahtstücke beizumischen, bei stickstoff- und schwefelhaltigen im vorderen Teil

des Rohrs eine Schicht reinen Bleisuperoxyds, durch einen eisernen Kasten geschützt, mit Hilfe einer kleinen Flamme auf etwa 180 bis 200° zu erhitzen, die gebildeten Oxyde des Stickstoffs bleiben als Bleinitrat, der Schwefel als Bleisulfat zurütk.

Der Ersatz des zuerst benutzten Platinschwarzes durch Platinasbest bedeutet entschieden einen Rückschritt und hat Kupfer verhindert, die letzten Konsequenzen aus seinem Verfahren zu ziehen, nämlich mit der Verbrennung die Bestimmung von Schwefel und Halogen zu verbinden.

Dasselbe gilt in gewissem Sinne auch von dem sogenannten Kupferoxydasbest, den Lippmann und Fleissner⁴³⁹⁾ durch Schütteln von molekularem Kupfer mit Seidenasbest und nachfolgende Oxydation herstellen, der trotz seiner angeblich grösseren Wirksamkeit⁴⁴⁰⁾ gegenüber dem schon von Warren benutzten Kupferoxydasbest, doch immer nur insofern wirken kann, als er eine grössere Menge Sauerstoff absorbiert und zur Verbrennung verfügbar hält. Da aber bei der Kopferschen Methode nicht der Sauerstoff des Kupferoxyds, sondern der zugeleitete freie Sauerstoff die Verbrennung bewirken, das Kupferoxyd nur als Sauerstoffüberträger dienen soll, so kommt es bei richtiger Leitung der Verbrennung weit mehr auf die angemessene Zufuhr von Sauerstoff, als auf die Grösse des Sauerstoffreservoirs an. Dagegen ist besonders anzuerkennen, dass Lippmann und Fleissner durch Vereinfachung des Kopferschen Ofens die Methode noch handlicher gemacht haben. Der Glasersche Ofen ist von Anschütz und Kekulé⁴⁴¹⁾ für die Kopfersche Methode eingerichtet worden.

Trotz diesen im allgemeinen erfolgreichen Bemühungen wird auch heute noch von dem Kopferschen Verfahren nur in wenigen Laboratorien Gebrauch gemacht. Auch soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Methode in einzelnen Fällen nicht immer günstige Resultate gegeben hat, was ihr übrigens mit den gewöhnlichen Methoden gemein ist. So mussten Beilstein und Kurbatow⁴⁴²⁾ bei der Analyse des m-Dinitrophenylsulfids die Substanz im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat bestreuen, sonst traten Verpuffungen ein. Bei der Verbrennung des Chlornitrophenylmerkaptans beobachteten sie einen Verlust an Kohlenstoff, der übrigens bei Anwendung von Kupferoxyd oder Bleichromat noch grösser war.

Ganz allgemein als nur in beschränktem Masse für leicht verbrennbare und nicht flüchtige Stoffe brauchbar wird die Kopfersche Methode von J. J. Dobbie und A. Lander⁴⁴³⁾ hingestellt. Es soll nicht bestritten werden, dass diese Experimentatoren keine brauch-

baren Resultate erhalten haben, der Schluss, dass das auf Mangelhaftigkeit der Methode zu schieben sei, ist jedoch voreilig.

Als Modifikation der Kopferschen Methode ist ein 1888 von Wm. L. Dudley⁴⁴⁴⁾ angegebenes Verfahren anzusehen. An Stelle des Kupferoxyds wird mit durch Glühen von Manganonitrat erhaltenem Manganoxyd und einer Rolle aus Platingaze im Glas- oder besser im Platinrohr verbrannt. Bemerkenswert ist ein kleiner Kugelapparat, aus dem flüchtige Verbindungen unter schwachem Erwärmen mit dem Sauerstoffstrom in das Verbrennungsrohr geführt werden. Stickstoff oder Halogen enthaltende Verbindungen sind so nicht analysierbar.

Der oft empfundene Uebelstand, dass beim Verbrennen im Sauerstoffstrom das metallische Kupfer zur Zerlegung der Oxyde des Stickstoffs nicht brauchbar ist, hat zu Versuchen Veranlassung gegeben, das Kupfer durch Silber zu ersetzen. Henry und Plisson fanden schon 1830⁴⁴⁵⁾ ihre Hoffnung getäuscht, denn Salpetergas und salpetrige Säure streichen unersetzt über erhitztes Blattsilber, während Calberla⁴⁴⁶⁾ und W. Stein⁴⁴⁷⁾ übereinstimmend behaupten, dass Silber in hellrotglühendem Zustande das Stickoxyd vollständig zerlege; mir selbst ist diese Zerlegung selbst bei heller Rotglut niemals gelungen. Auch F. Emich⁴⁴⁸⁾ hat dieselbe Erfahrung gemacht. Man muss daher bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom auf solche Zerlegungsmittel verzichten und sich vielmehr auf Absorptionsmittel beschränken. Von diesen ist ausser dem schon von Kopfer angewandten Bleisuperoxyd von W. H. Perkin⁴⁴⁹⁾, auf 200 bis 250° erhitztes, gefälltes Manganoxyd und chromsaures Kali, dem wegen des Alkaligehalts des gefällten Manganoxyds 10% des Chromats an Bichromat beigemischt waren, empfohlen worden. Beide Absorptionsmittel wirken in der That nicht nur für Stickstoffdioxyd, sondern auch für Schwefeldioxyd ohne Tadel, nur hat man sich dabei gegenwärtig zu halten, dass trockenes Stickstoffdioxyd weder vom Bleisuperoxyd noch von der Perkinschen Mischung zurückgehalten wird; dieser Umstand ist auch von Kopfer selbst übersehen und daher nicht berücksichtigt worden; er bildet eine Fehlerquelle seiner Methode. Es kann nämlich bei stickstoffreichen und wasserstoffarmen Verbindungen, namentlich beim Schluss der Verbrennung, leicht vorkommen, dass im vorderen Teile des Rohrs kein Wasser mehr vorhanden ist. Stickstoffdioxyd geht dann unabsorbiert in das Chlorcalciumrohr und bildet dort mit dem kondensierten Wasser und dem überschüssigen Sauerstoff Salpetersäure, so dass man erheblich zu viel Wasser findet. Ja es kann sogar vorkommen, dass die Salpetersäure

aus dem Chlorcalcium Chlorwasserstoff frei macht, der dann in den Kaliapparat gelangt, so dass auch zu viel Kohlenstoff gefunden wird. Unter Umständen gelangt sogar Salpetersäure bis in den Kaliapparat. Dieser Uebelstand wird jedoch sicher vermieden, wenn man, was sich auch im Kopferschen Ofen ausführen lässt, den vorderen Teil des Rohrs während der ganzen Verbrennung kalt erhält; das Stickstoffdioxyd findet dann immer genügend Wasser vor, um sich in Salpetersäure umzusetzen. Erst wenn die Substanz vollständig verbrannt ist, wird auch der ganze vordere Teil des Rohrs mit dem Bleisuperoxyd bis auf etwa 150° erwärmt und das kondensierte Wasser schliesslich durch den Luftstrom in das Chlorcalciumrohr gebracht. Wendet man zur Absorption des Stickstoffdioxys die von mir empfohlenen mit Bleisuperoxyd gefüllten Porzellanschiffchen an, und sorgt man dafür, dass sie anfangs gar nicht oder nur ganz schwach erwärmt werden, so wird das ganze Stickstoffdioxyd schon vom ersten Schiffchen festgehalten und es gelangt auch keine Spur Salpetersäure in die Absorptionsapparate.

Dass die Verbrennung im Schiffchen und im Sauerstoffstrom ein bequemes Mittel an die Hand gibt, auch die nicht flüchtigen organischen Bestandteile organischer Körper gleichzeitig mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, ist schon frühzeitig als wesentlicher Vorteil erkannt worden. Dass aber auch solche anorganische Bestandteile wie die Alkalien und alkalischen Erden, die die Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat ausschliessen — nur Gaultier de Chaubry⁴⁵⁰⁾ hat 1842 darin einen Ausweg gefunden, dass er die Substanz sehr sorgfältig mit trockenem Kupferphosphat mischte, dessen Phosphorsäure die Kohlensäure austreibt — besser im Sauerstoffstrom analysierbar sind, hat zuerst Piria⁴⁵¹⁾ 1855 gezeigt. Er verbrannte zu dem Ende in einem Platinschälchen und berechnete aus dem Gewichte des Rückstandes und dem Gewichte des daraus darstellbaren neutralen Sulfats auch die zurückgehaltene Kohlensäure und damit den Kohlenstoff. S. Cloëz⁴⁵²⁾ vermischt Kalium, Natrium, Baryum u. s. w. enthaltende Substanzen im Porzellanschiffchen mit Wolframsäure. Durch Zurückwägen des Schiffchens findet er auch die Menge der Base.

C. Schaller⁴⁵³⁾ benutzt zu dem gleichen Zwecke Kieselsäure, sonst lässt sich auch der Alkaligehalt in den Salzen organischer Säuren durch einfaches Glühen mit dem halben Gewichte Kieselsäure und Wägen des Rückstandes bestimmen. J. Wislicenus⁴⁵⁴⁾ hat 1873 bei der Analyse des hydracrylsauren Natriums das Schiffchen nach

beendeter Verbrennung herausgenommen, den Rückstand mit überschüssigem, frischgeschmolzenem Kaliumbichromat bestreut und nochmals im Rohre geglüht; es wird dann unter vollständiger Verbrennung auch die an Natrium gebundene Kohlensäure ausgetrieben. Endlich sei ein Verfahren von H. Schwarz und P. Pastrovich⁴⁵⁵⁾ erwähnt, die die organischen Salze der Alkalien und alkalischen Erden im Schiffchen mit reinem Chromoxyd gemischt und mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrennen. Die gebildeten Chromate können titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Bestimmung von Schwefel und Halogen durch Oxydation mit freiem Sauerstoff.

Da es seit lange bekannt war, dass alle organischen Substanzen bei der vollständigen Verbrennung, sei es an der Luft oder noch besser im reinen Sauerstoff, ihren Schwefel schliesslich in Gestalt von Schwefeldioxyd, die Halogene als solche oder als Halogenwasserstoffsäuren abgeben und da ferner Oxydationsmittel zur Ueberführung der schwefligen in Schwefelsäure und Mittel zur Absorption der Halogene und der Halogenwasserstoffsäuren längst gebräuchlich waren, so nimmt es eigentlich Wunder, dass man darauf hin nicht schon früher Methoden zur Bestimmung dieser Elemente in organischen Verbindungen zu gründen versucht hat. Das Einfachste und Natürlichste wäre, die organische Verbindung an der Luft in einer geeigneten Lampe oder dergl., ähnlich wie sie schon von Lavoisier anfangs benutzt worden war, zu verbrennen und die gasförmigen Verbrennungsprodukte durch geeignete Absorptionsapparate zu saugen, wobei man die Verbrennung schwer verbrennlicher Stoffe durch Zusatz schwefel- und halogenfreier leicht verbrennlicher Substanzen erleichtern konnte.

Auf solche Methoden ist man erst sehr spät gekommen und hat sie für die Elementaranalyse erst empfohlen, nachdem sie sich in der Technik z. B. für die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase und im Petroleum schon lange bewährt hatten. So hat Alfred H. Allen⁴⁵⁶⁾ vorgeschlagen, den Schwefel in Oelen durch Vermischen mit Alkohol und Verbrennen in einer passenden Lampe zu bestimmen. Dass ähnliche Verfahren auch für Bestimmung der Halogene geeignet sind, haben R. T. Plimpson und E. E. Graves⁴⁵⁷⁾ gezeigt; flüchtige Verbindungen werden in einem gläsernen mit einer Kugel zur Aufnahme der Substanz versehenen Gasbrenner verflüchtigt und in der an der Spitze kaum leuchtenden Flamme verbrannt, die Verbrennungs-

gase durch U-Röhren mit Glasperlen und Natronlauge und dahinter zur Kontrolle durch eine Silbernitratlösung gesaugt. Nicht flüchtige Stoffe werden in einem hohlen Dochte von Platingaze abgewogen, den man im Innern des Brennerrohrs höher oder niedriger anbringen und so allmählich in die Flamme einführen kann. Bei Schwefelbestimmungen benutzt man eine Wasserstoffflamme. Die Verbrennung ist nach 15 bis 20 Minuten beendet, die alkalische Flüssigkeit wird, um etwa entstandene Sauerstoffsäuren der Halogene oder freie Halogene zu reduzieren mit etwas schwefliger Säure gekocht und dann werden die Halogene in bekannter Weise gefällt. In neuester Zeit hat A. Longi⁴⁵⁸⁾ Apparat und Methode zur Bestimmung von Schwefel und Halogen beschrieben, die wenigstens für leichtflüchtige oder vollständig in flüchtige Zersetzungsprodukte überführbare Substanzen brauchbar erscheint.

Mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in der kalorimetrischen Bombe bei schwefelhaltigen Körpern auch die Bestimmung des Schwefels zu verbinden, haben Berthelot⁴⁵⁹⁾, Berthelot, André und Matignon⁴⁶⁰⁾ und W. Hempel⁴⁶¹⁾ erfolgreich durchgeführt. Wer diesen kostbaren Apparat nicht besitzt, kann die Oxydation auch nach W. Hempel⁴⁶²⁾ in einer gewöhnlichen 10 Liter haltenden Glasflasche vornehmen, die schweflige Säure mit Bromwasser oxydieren und mit Chlorbaryum fällen. Ein ähnliches Verfahren hat auch W. G. Mixter⁴⁶³⁾ beschrieben.

Die Bestimmung des Schwefels in analoger Weise wie die des Wasser- und Kohlenstoffs mit Hilfe freien Sauerstoffs vorzunehmen, hat zuerst 1847 W. Heintz⁴⁶⁴⁾ durchgeführt. Er verbrennt mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom mit der von ihm für die gewöhnliche Verbrennung beschriebenen Anordnung und legt einen Willschen Kugelapparat mit Kalilauge vor. Da bei der Verbrennung mit freiem Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserdampf je nach den herrschenden Bedingungen auch grössere oder geringere Mengen von Schwefelsäure gebildet werden — über den Mechanismus dieser Reaktion gestatte ich mir auf eine von mir in Gemeinschaft mit C. Ahrens⁴⁶⁵⁾ ausgeführte Studie zu verweisen — so bleibt ein Teil des Schwefels als Schwefelsäure im Rohr an Kupfer gebunden zurück, die schweflige Säure wird von der Kalilauge absorbiert und darin mit Kaliumchlorat und Salzsäure in einer verschlossenen Flasche ebenfalls zu Schwefelsäure oxydiert. Das Kupferoxyd des Rohrs wird in Salzsäure gelöst und daraus die Schwefelsäure ebenfalls mit Chlorbaryum niedergeschlagen. Später hat Heintz⁴⁶⁶⁾ diese Methode noch etwas vereinfacht.

H. Debus⁴⁶⁷⁾ hat 1850, nachdem er die alte Vorschrift von

Zeise, mit einem Gemisch von Kupferoxyd und kohlen-saurem Kali im Sauerstoffstrom zu verbrennen, unzuverlässig befunden hat, das Kupferoxyd durch chromsaures Kali ersetzt. Das zerkleinerte Rohr hat er im Becherglase mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit Salzsäure und Alkohol reduziert und mit Chlorbaryum gefällt.

An das schon beschriebene Verfahren von Bunsen erinnert die Methode von A. Geuther⁴⁶⁸), der die im Platinschiffchen befindliche Substanz im Verbrennungsrohr mit Soda und Salpeter (10 : 1) als Oxydationsgemisch zuerst im Luft- und zum Schluss im Sauerstoffstrom verbrennt. Die Verbrennung mit Sauerstoff allein hauptsächlich für Kohlen, Koks u. s. w. hat A. Sauer⁴⁶⁹) 1873 mit einem in der Mitte eingeengten und dort stark erhitzten Verbrennungsrohr vorgenommen, die gebildete schweflige Säure wird in bromhaltige Salzsäure geleitet. Nach G. Mixer⁴⁷⁰) tritt jedoch dabei nicht vollständige Absorption ein, wenn man nicht noch eine etwa 8 Liter haltende Flasche anfügt.

G. Brügelmann⁴⁷¹) absorbiert 1876 Schwefel und Halogen, indem er die Verbrennungsgase über eine glühende Schicht reinsten Aetzkalks oder für Jod und Brom besser gekörnten Natronkalks streichen lässt; es lassen sich auch Schwefel und Halogen nebeneinander bestimmen. H. Weidel und M. v. Schmidt⁴⁷²) verbessern diese Methode wesentlich, indem sie die Verbrennung durch Platinmohr, platinieren Asbest oder platinieren Bimstein befördern, auch ausserdem die Verbrennungsgase durch zwei mit Bromwasser gefüllte Péligotsche Röhren gehen lassen. Selbst sulfonsaure Salze lassen sich so verbrennen, wenn man die Substanz im Platinschiffchen mit Borsäure überstreut. Die von Ferd. Fischer⁴⁷³) allerdings nur für technische Zwecke — zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels in Kohlen — vorgeschlagene ähnliche Methode, wobei das Rohr nur eine Schicht Asbest enthält, Wasserstoffsperoxyd vorgelegt und die gebildete Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Kali titriert wird, dürfte zu niedrige Resultate ergeben, da der Asbest Schwefelsäure zurückhält. Sicherer ist daher jedenfalls, das schon 1880 für denselben Zweck vorgeschlagene Verfahren A. Tschirikows⁴⁷⁴), der vor und hinter die Kohle je einen Pfropfen aus Platindrahtnetz bringt. Ebenfalls titrimetrisch bestimmt W. M. Burton⁴⁷⁵) die nach der Sauerschen Methode gewonnene und in titrierter Lauge aufgefangene Schwefelsäure mit Tropäolin 00, das gegen Kohlensäure unempfindlich ist. Peter Claësson⁴⁷⁶) glaubt die Sauersche Methode von der Annahme ausgehend, dass sie selbst wenn man das Rohr mit Platinschwamm oder dergl. anfüllt, nicht zuverlässig sei

und aus Furcht vor gewaltsamen Explosionen, dadurch genauer und sicherer zu gestalten, dass er die Oxydation nicht mit reinem Sauerstoff, sondern in einem Gemisch von Sauerstoff, Oxyden des Stickstoffs und Salpetersäuredämpfen vornimmt; thatsächlich wird die einfache Methode ohne sichtlichen Zweck dadurch nur kompliziert und umständlich, selbst wenn man die verschiedenen von ihm vorgeschlagenen Vereinfachungen zur Entwicklung der nitrosen Dämpfe benutzt. Auf die zuerst von Liebig ausgesprochene Möglichkeit von Explosionen beim Verbrennen im Sauerstoffstrom, die so oft als Abschreckungsmittel dienen, bei richtiger Handhabung aber mit Sicherheit vermieden werden können, komme ich noch zurück. Die von Claësson befürworteten Sicherheitsmassregeln einschliesslich der zuletzt⁴⁷⁷⁾ vorgeschlagene Ersatz des Sauerstoffs durch Luft, sind in den meisten Fällen vollkommen überflüssig.

Das grösste Verdienst für die Ausbildung der Kopperschen Methode zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels ist C. Zulkowsky und C. Lepéz⁴⁷⁸⁾ zuzuerkennen, wengleich auch sie unbegreiflicher Weise auf halbem Wege stehen bleiben. Beschreibung und Begründung der von ihnen vorgeschlagenen Massnahmen und Manipulationen, besonders auch die für die eigentliche Verbrennung brauchbaren Massregeln für die Analyse flüchtiger Verbindungen, ist über jedes Lob erhaben. Es wird daher jeder, der die Verbrennung im Sauerstoffstrom beginnt, in ihrer Arbeit Anregung und Nutzen und bei Berücksichtigung der von ihnen gegebenen Ratschläge wesentliche Förderung finden. Zulkowsky und Lepéz benutzten als Sauerstoffüberträger in besonderer Weise sorgfältigst hergestellten platinirten Quarz, der bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln wirksam genug ist, um die Verbrennung sicher durchzuführen. Hiebei wird im Sauerstoff Jod in freiem Zustande, Brom zu 95 bis 99% ebenfalls frei, der Rest als Bromwasserstoff, das Chlor in noch höherem Masse als Chlorwasserstoff abgegeben. Als Absorptionsmittel kann in jedem Falle eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsperoxyd dienen, für Jod auch eine Lösung von Jodkalium, wobei dann mit Natriumhyposulfit titriert wird. Sonst wird allgemein die Absorptionsflüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt, um Ammoniak und kohlen-saures Ammon zu vertreiben und endlich das Halogen mit Silbernitrat gefällt.

Zulkowsky gibt später⁴⁷⁹⁾ an, dass man durch Verlängerung der Platinquarzschiicht auf 45 cm auch das Brom vollständig in freiem Zustande abspalten und dann titrimetrisch bestimmen könne.

Methoden zur direkten Bestimmung des Sauerstoffs und andere von den gewöhnlichen abweichende Verfahren.

Lavoisier hatte bei seinen Versuchen auf das Vorhandensein von Sauerstoff in den zu analysierenden Stoffen überhaupt keine Rücksicht genommen und ihn daher im Alkohol und in den Oelen vollständig übersehen. Auch seine unmittelbaren Nachfolger wie Saussure und Davy befolgten dasselbe unrichtige Prinzip, zwar die Menge des zur Verbrennung nötigen Sauerstoffs zu bestimmen, aber die in der Kohlensäure nicht wiedergefundene Menge dem gebildeten Wasser gut zu schreiben und daraus den Wasserstoff zu berechnen. An demselben Fehler krankte das Verfahren von Gay-Lussac und Thénard, das jedoch durch Hinzufügung der direkten Wasserbestimmung wohl der Vervollkommnung fähig gewesen wäre.

Nach dem Verfahren von Berzelius war die direkte Bestimmung des Sauerstoffs überhaupt ausgeschlossen. Erst als man zur Verwendung des Kupferoxyds übergegangen war, zeigten sich verschiedene Wege, auf denen man zur Lösung dieser Aufgabe gelangen konnte. So lässt sich nach den Verfahren von Gay-Lussac und Döbereiner, sofern man damit die direkte Bestimmung des Wassers verbindet, durch Zurtückwägen des Verbrennungrohrs die von dem Kupferoxyd abgegebene Sauerstoffmenge bestimmen und dann der Sauerstoffgehalt der verbrannten Substanz berechnen. Zu dem gleichen Zwecke anwendbar ist die schon erwähnte zuerst von Porret⁴⁸⁰⁾ angegebene Methode, durch Schwefelsäure das reduzierte Kupfer vom unveränderten Kupferoxyd zu trennen.

Eine vollkommen zuverlässige Bestimmung des Sauerstoffs gestattete die auf S. 16 beschriebene Methode von Prout; nach dem von Henry und Plisson auf S. 17 angegebene Verfahren erscheint sie wenigstens möglich, sie fügen noch eine weitere übrigens schon 1823 von Dumas und Pelletier bei der Analyse des Chinins benutzte Möglichkeit hinzu, die darin besteht, dass man nach der Verbrennung die Reduktion des noch vorhandenen Kupferoxyds mit einem bekannten Volumen Wasserstoff vollendet, oder das dabei gebildete Wasser aufsammelt und wägt. Da die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff vorausgegangen sein muss, so hat man es im Grunde auch nur mit einer indirekten Bestimmung zu thun. Liebig hat, und das mit Recht, bei seinem Verfahren auf die direkte Bestimmung des Sauerstoffs verzichtet, ja er scheint sie für so überflüssig gehalten zu haben, dass er sie nicht einmal versucht hat. Dass man ohne eine

solche Methode sehr wohl auskommen kann, lehrt die Entwicklungsgeschichte der organischen Chemie, man sieht keine Stelle, wo die fortschreitende Entwicklung durch das Fehlen einer solchen Methode gehemmt worden wäre.

Trotzdem sollen die wenigen auf die Lösung dieses Problems gerichteten Arbeiten voll anerkannt und zukünftige Forscher, wenn sie auf eine Möglichkeit der bequemen Ausführung stossen, von der Ausarbeitung nicht abgehalten werden.

Viele Jahre hindurch hat sich E. H. v. Baumhauer mit der Aufsuchung einer Methode bemüht, die anfangs nur für stickstofffreie, später auch für stickstoffhaltige Substanzen neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch die genaue Bestimmung des Sauerstoffs gestattet. Seine Versuche beginnen im Jahre 1854⁴⁸¹⁾ und werden erst 1866⁴⁸²⁾ beendet, nachdem er durch die von A. Ladenburg 1865 veröffentlichte und noch zu besprechende Methode auf das jodsäure Silber als eine Substanz aufmerksam wird, die, was bei anderen Sauerstoffwicklern nicht mit derselben Zuverlässigkeit eintritt, stets eine genau bestimmbare konstante Menge Sauerstoff abgibt. Das Prinzip der Baumhauerschen Methode beruht nämlich darauf, dass man von dem zur Verbrennung in irgend einer Form — in Kupferoxyd, Kaliumchlorat und schliesslich Silberjodat — zugeführten Sauerstoff, die Menge abzieht, die in der Kohlensäure und dem Wasser und eventuell als freier Sauerstoff wiedergefunden wird. Die dazu nötige, anfangs ziemlich komplizierte Vorrichtung erscheint zum Schluss wesentlich einfacher. Die Verbrennung wird im vollständig mit Stickstoff gefüllten Apparate mit Kupferoxyd vorgenommen und schliesslich mit Sauerstoff aus einer gewogenen Menge jodsäuren Silbers beendet, wobei auch das durch die Verbrennung reduzierte Kupferoxyd wieder oxydiert und der überschüssige Sauerstoff von einer besonderen Schicht metallischen Kupfers aufgenommen wird. Nachdem nach der Verbrennung der Apparat im Stickstoffstrom erkaltet ist, wird die jetzt zum Teil wieder oxydierte Kupferschicht mit reinem Wasserstoff reduziert und das dabei gebildete Wasser aufgefangen und gewogen, so dass man berechnen kann, wie viel von dem in dem Silberjodat enthalten gewesenen Sauerstoff zur Verbrennung verbraucht worden und wie viel in der organischen Substanz enthalten gewesen ist. Noch komplizierter wird Methode und Apparat, wenn mit der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch die des Stickstoffs verbunden werden soll, weshalb Baumhauer selbst anrät, von dieser Methode nur im Notfalle Gebrauch zu machen. Das Verfahren beruht

darauf, dass man mit einem besonderen, dem Verbrennungsrohr angehängten, in gewissem Sinne schon an die späteren Azotometer erinnernden Apparat, die Gaszunahme innerhalb des ganzen anfangs mit Stickstoff gefüllten Apparats vor und nach der Verbrennung abliest. Bei beiden Methoden ist wohl kaum zutreffend vorausgesetzt, dass Oxyde des Stickstoffs nicht gebildet werden. Obwohl die von Baumhauer gegebenen Beleganalysen genügende Genauigkeit zeigen, scheint sich ausser dem Erfinder Niemand an die Methode gewagt zu haben.

1851 hat A. Strohmeyer⁴⁸³) ein Verfahren zur direkten Bestimmung des Sauerstoffs angegeben, wobei die Substanz mit oxydulfreiem Kupferoxyd und der Hälfte seines Gewichts Soda gemischt im Verbrennungsrohre erhitzt wird. Die dann zugeschmolzene Röhre lässt man erkalten und löst das Kupfer mit einer freien Schwefelsäure enthaltenden Lösung von schwefelurem Eisenoxyd und ermittelt in einem aliquoten Teile durch Titration mit Permanganat den Eisenoxydulgehalt; ein Atom Kupfer entspricht zwei Molekeln Eisenoxydul.

E. J. Maumené⁴⁸⁴) verbrennt die mit Bleioxyd und phosphorsaurem Kalk gemischte Substanz und bestimmt Kohlensäure und Wasser wie gewöhnlich. Der Inhalt der Röhre wird danach mit dem doppelten Gewichte Bleiglätte bedeckt in einem Tiegel niedergeschmolzen und das reduzierte Blei gewogen. Zieht man die diesem Blei entsprechende Sauerstoffmenge von der in der erhaltenen Kohlensäure und dem Wasser enthaltenen ab, so erhält man den Sauerstoff der Substanz.

Wanklyn und Frank⁴⁸⁵) finden, dass organische Substanzen beim Glühen im Wasserstoffstrom einen Teil ihres Sauerstoffs als Wasser abgeben, so dass diese Reaktion wenigstens für den qualitativen Nachweis des Sauerstoffs brauchbar sein soll. H. Cretier⁴⁸⁶) hat 1874 ein Verfahren beschrieben, das zur direkten Bestimmung des Sauerstoffs, wenn nicht gar zur vollständigen Elementaranalyse dienen könne, es besteht darin, dass man die Dämpfe der organischen Verbindung oder deren Zersetzungsprodukte über glühendes Magnesiumpulver leitet, wobei sämtlicher Sauerstoff an das Magnesium tritt. Die gasförmigen, angeblich nur aus Wasserstoff und Grubengas bestehenden Produkte werden analysiert. Auf ganz neuen Prinzipien beruht die von A. Ladenburg⁴⁸⁷) 1865 angegebene, weder von ihm noch von anderen weiter verfolgte Methode, bei der die Substanz in einem gewogenen Einschlussrohre mit jodsaurem Silber und Schwefelsäure oxydiert, die Kohlensäure durch Evakuieren entfernt und durch den

Gewichtsverlust des Rohrs bestimmt wird. Der verbrauchte Sauerstoff ergibt sich aus dem abgeschiedenen Jod.

Endlich entwickelt A. Mitscherlich⁴⁸⁸⁾ in einer ganzen Reihe von Abhandlungen eine mit grossem Scharfsinn ausgearbeitete Methode, die die direkte Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel ermöglicht. Dass diese schwierige Aufgabe thatsächlich lösbar ist, beweisen die Beleganalysen, aber niemand, auch nicht die tapfersten Chemiker, haben sich je an die Wiederholung dieses Verfahrens herangewagt. Nur Kjeldahl⁴⁸⁹⁾ hat in neuerer Zeit von Mitscherlichs Methode wenigstens die Benutzung des Quecksilberoxyds an Stelle des Kupferoxyds übernommen. Um das Quecksilber im Rohr zurückzuhalten, verbrennt er unter Luftverdünnung, so dass zwar bei mässiger Temperatur der Wasser- aber kein Quecksilberdampf entweicht.

Wenn daher auch diese Methoden für die analytische Praxis kaum einen Wert besitzen, denn man dürfte mit einem Bruchteil von Geduld, Geschicklichkeit und Zeit das gleiche Ziel in einzelnen Bestimmungen erreichen, so sei doch anerkennend hervorgehoben, wie sie von neuem zum Beweise dienen, dass der moderne Chemiker auch vor den kompliziertesten Aufgaben nicht zurückzuschrecken braucht.

Im Jahre 1840 suchte J. Persoz⁴⁹⁰⁾ das alte von Henry und Plisson aufgestellte Prinzip, dass man die Bestandteile der organischen Verbindungen womöglich in Gasform oder in gasförmigen Verbindungen zu bestimmen versuchen müsse, wieder aufleben zu lassen. Er verbrannte 0,2 bis 2 g Substanz im einseitig geschlossenen Rohre mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, das in besonderer Weise pulverförmig dargestellt war. Die Gase wurden in einer Glasglocke aufgefangen, die auch ein grosses Gasvolumen mit Genauigkeit zu messen gestattet. Bestimmt man ausser den entwickelten Gasen, Kohlenstoff und eventuell Stickstoff und Schwefeldioxyd auch noch die entstandene Wassermenge und das reduzierte Quecksilber, so hat man alle Daten zur Berechnung der die Verbindung zusammensetzenden Elemente, nämlich Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Die Analyse der aufgefangenen Gase geschieht in aliquoten Teilen eudiometrisch nach bekannten Methoden, für die Absorption des Schwefeldioxyds dient eine Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure.

Berzelius⁴⁹¹⁾ hielt das neue Verfahren, das von anderer Seite nicht weiter geprüft worden ist, für interessant genug, es in seinem Jahresberichte einer genauen Besprechung und Kritik zu unterziehen.

Dass man im Zeitalter der Elektrizität auch den elektrischen Strom für die Zwecke der Elementaranalyse herangezogen hat, ist selbstverständlich. Es ist das von Levoir⁴⁹²⁾ und von J. Oser⁴⁹³⁾ in ziemlich ähnlicher Weise versucht worden. Die Verbrennung geschieht in beiden Fällen, indem man die Substanz mit einem durch den Strom glühend gemachten Platindraht im Luft- oder Sauerstoffstrom eventuell unter Zuhilfenahme von Kupferoxyd erhitzt und verbrennt. Die Methode von Oser gestattet auch gleichzeitig die Bestimmung der Verbrennungswärme.

Schluss.

Wendet man den Blick rückwärts und stellt man die Frage, sind die Methoden zur Bestimmung der Elemente in den organischen Verbindungen vollkommen oder sind sie und gegebenen Falles in welcher Richtung noch einer Verbesserung fähig, so wird man um die Antwort keinen Augenblick verlegen sein. Es ist unzweifelhaft, dass man für jeden nur irgendwie denkbaren Fall unter den beschriebenen Verfahren stets eins oder mehrere finden wird, womit man unter allen Umständen zum Ziele gelangen kann, so dass thatsächlich die Analyse irgend einer organischen Verbindung noch niemals am Fehlen einer geeigneten Methode gescheitert ist, ja noch mehr, dass man die Bestimmungen mit jeder nur wünschenswerten Genauigkeit ausführen kann, so dass die organische Elementaranalyse vor den besten Methoden der anorganischen Analyse kaum zurückzutreten braucht. Anders aber lautet die Antwort, wenn man die Frage so stellt, ob die brauchbarsten Methoden auch immer die einfachsten, ob man nicht auf kürzerem Wege zum gleichen Ziele gelangen könne, zumal ob nicht eine Methode möglich sei, die für alle Fälle gleich brauchbar und wenn möglich alle in den organischen Verbindungen vorkommenden Elemente mit Ausnahme des Sauerstoffs, auf dessen direkte Bestimmung man ohnehin zu verzichten gewöhnt ist, in einer Operation bestimmen könne.

Eine für alle Fälle brauchbare Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs besitzen wir thatsächlich; es ist trotz allen entgegengesetzten Behauptungen diejenige von Kopfer; es gibt keine Substanz, die sich nicht mit voller Sicherheit und Zuverlässigkeit danach verbrennen lässt, wenn man es nur richtig anfängt. Das gleiche gilt zur Bestimmung des Stickstoffs, was nicht bestritten wird, von der Methode Dumas'. Für die Bestimmung der Halogene und des Schwefels lässt sich dagegen die Frage nicht bejahen.

Noch weniger tröstlich lautet die Antwort, wenn man die Frage auf die gleichzeitige Bestimmung aller in Betracht kommenden Elemente ausdehnt. In dieser Beziehung haben wir im letzten halben Jahrhundert eher einen Rück- als einen Fortschritt zu verzeichnen. Denn wenn die alten Chemiker, wie wir gesehen haben, nach ihren wenn auch nur unvollkommenen Methoden wenigstens noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einer Operation zu bestimmen vermochten, hat man diese Bestimmungen seit Liebig vollkommen voneinander getrennt, nur wenige Verfahren machen davon eine lobenswerte Ausnahme, wenn sie auch sämtlich, sei es wegen zu grosser Umständlichkeit oder nicht hinreichender Genauigkeit nicht alles leisten, was von einer allgemein brauchbaren Methode verlangt werden muss.

So hat C. G. Wheeler⁴⁹⁴⁾ 1865 eine solche Methode beschrieben, die darin besteht, dass zunächst aus Kaliumchlorat im hinteren Teile des Rohrs entwickelter Sauerstoff die Luft aus dem Rohre verdrängt, dann wird dieser Sauerstoff, um die beim Erhitzen noch eintretende Oxydation des vorgelegten Kupfers zu verhindern, wieder durch Erhitzen einer gewogenen Menge oxalsauren Bleis entfernt, die dabei gebildete, von dem Kaliapparat aufgenommene Kohlensäure ist in Rechnung zu ziehen, die eigentliche Verbrennung geschieht dann mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer. Zum Schluss wird aus dem Rest des chloresauren Kalis Sauerstoff entwickelt und damit das im Rohre enthaltene Gas in die Absorptionsapparate und in das daran sich anschliessende Bunsensche Quecksilbergasometer gedrängt; der Stickstoffgehalt des erhaltenen Gasvolums wird auf eudiometrischem Wege ermittelt.

1868 hat Schlösing⁴⁹⁵⁾ in ähnlicher Weise verfahren, an Stelle des oxalsauren benutzt er kohlen-saures Blei. Der Sauerstoff wird aus einer kleinen angehängten Retorte aus Kaliumchlorat entwickelt und aus dem erhaltenen Gasgemisch mit ammoniakalischer Salmiaklösung und metallischem Kupfer entfernt.

F. Frerichs⁴⁹⁶⁾ verbrennt 1877 sehr wenig Substanz, etwa 0,08 g im luftleer gepumpten und dann zugeschmolzenen Rohre mit Quecksilberoxyd durch Erhitzen bis zur schwachen Rotglut. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, Stickstoff und der überschüssige Sauerstoff werden mit der Quecksilberluftpumpe in ein Eudiometerrohr gebracht und analysiert, das gebildete Wasser in einem zwischengeschalteten Phosphorsäurerohr festgehalten. Zum Schluss wird durch starkes Erhitzen das Quecksilberoxyd vollständig zersetzt und der so entwickelte Sauerstoff besonders aufgefangen und gemessen.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und Kupferpulver im mit der Töplerschen Quecksilberluftpumpe luftleer gemachten Rohre nimmt 1878 W. Hempel⁴⁹⁷⁾ vor, das Wasser wird von einem Chlorcalciumrohr, das vorn mit einem kleinen Gaszählapparat versehen ist, die Kohlensäure von einem Natronkalkrohr aufgenommen. Die nicht zu vernachlässigende Gashaut, die auf der grossen Oberfläche der pulverförmigen Körper verdichtet ist, wird vor Beginn der Verbrennung durch Sauerstoff, den man im hinteren Teile des Rohrs aus chlor-saurem Kalium in einem Platinschiffchen entwickelt, abgestreift. Durch neues Auspumpen und gleichzeitiges Erhitzen eines Teils des Kupferpulvers wird das Rohr genügend gasleer. Der die Röhre und Absorptionsapparate erfüllende Stickstoff wird nach der Verbrennung in eine graduierte Röhre übergepumpt und nachdem dies geschehen und die Messröhre entfernt ist, etwa im Verbrennungsrohr abgeschiedener Kohlenstoff durch neu aus dem Kaliumchlorat zu entwickelnden Sauerstoff verbrannt und die Kohlensäure durch Sauerstoff und schliesslich Luft in den Absorptionsapparat gebracht. Die namentlich für explosive Körper geeignete Methode soll nur dieselbe Zeit in Anspruch nehmen wie die einfache Dumassche.

Interessant ist, wie sich Hempel bei sehr flüchtigen Verbindungen zu helfen weiss. Diese werden in kleinen langgeschwänzten Glaskügelchen, die mit einer leicht schmelzenden Metallegierung geschlossen sind, ins Rohr gebracht und nach dem Evakuieren durch schwaches Erwärmen geöffnet.

Die von E. Pflüger⁴⁹⁸⁾ unter Mitwirkung von D. Finkler und F. Oppenheim 1879 beschriebene, in einem sehr komplizierten Apparate auszuführende Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoff, wobei die Verbrennung im luftverdünnten Raume mit der Gintlschen Mischung, Kaliumbichromat und Kupferoxyd vorgenommen, Kohlensäure und Stickstoff gemessen und Wasser gewogen wird, hat selbst den Erfindern nur mangelhafte Resultate gegeben.

V. Meyer und P. Jannasch⁴⁹⁹⁾ haben mit Sauerstoff, der aus Kaliumpermanganat und wenig Kaliumbichromat, um Absorption von Kohlensäure zu hindern, im hinteren Teile des Rohrs entwickelt wurde, die Luft verdrängt, dann mit Kupferoxyd oder Bleichromat verbrannt, Kohlensäure und Wasserdampf durch zum Schluss neu entwickelten Sauerstoff in den Absorptionsapparat gedrängt und schliesslich aus dem erhaltenen Gasgemisch den Sauerstoff nach v. d. Pfordten mit Chromchlortür entfernt. Die Bildung von Oxyden des Stickstoffs soll

dadurch vermieden werden, dass in verdünnter Sauerstoffatmosphäre verbrannt wird und diese wieder dadurch hervorgerufen werden, dass die vorderen Kupferspiralen beim Erhitzen Sauerstoff aufnehmen. Die zum Teil ganz gut stimmenden Beleganalysen dürften nicht zum Geringsten dem bekannten experimentellen Geschick der Autoren zu danken sein, so dass man thatsächlich, wie diese auch selbst meinen, nur in Ausnahmefällen zu diesem Verfahren greifen wird. Das Verfahren ist 1894 von H. Malfatti⁵⁰⁰⁾ noch weiter kompliziert, aber nicht verbessert worden.

F. Klingemann⁵⁰¹⁾ kehrt 1893 zu einem zuerst von Frankland und Armstrong⁵⁰²⁾ 1869 für die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff in der organischen Substanz des Wassers benützten Verfahren zurück, wonach im luftleeren Raume mit Kupferoxyd verbrannt, Kohlensäure, Stickstoff und eventuell Stickoxyd gasanalytisch bestimmt werden; von der direkten Bestimmung des Wassers, womit nach der Meinung des Verfassers eine besondere Erschwerung des Verfahrens verbunden sein würde, wird abgesehen. Das Verfahren steht in dieser Beziehung dem schon beschriebenen von Fritsch nahe, so dass es selbst dann, wenn es genauer wäre, nur geringen Vorteil böte, weil auf die Bestimmung des Wasserstoffs unter keinen Umständen verzichtet werden darf.

Die Lösung des Problems, alle in organischen Verbindungen vorkommende Elemente in einer Operation zu bestimmen, ist, wie wir gesehen haben, nur einmal trotzdem mit Erfolg von A. Mitscherlich versucht worden. Die Umständlichkeit seines Verfahrens schliesst jedoch jede allgemeine Anwendung aus.

Kohlenstoff und Schwefel gleichzeitig zu bestimmen, hat L. Prunier⁵⁰³⁾ versucht durch Verbrennung mit Permanganat und Kupferoxyd, Auffangen der Produkte in einer Chamäleonlösung und Bestimmung der beiden Elemente in je einer Hälfte dieser Lösung zusammen mit dem wässerigen Auszuge des Rohrinhalts. Nach Holland⁵⁰⁴⁾ ist das Verfahren jedoch ungenau, weil Kupferoxyd hartnäckig Schwefelsäure zurückhält.

Wenn man Schwefel und Halogen enthaltende Substanzen mit Platinmohr nach Kupfer oder mit platinierterm Quarz nach Zulkowsky und Lepéz im Sauerstoffstrom verbrennt, so entweichen der Schwefel als Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure, die Halogene entweder frei oder in Gestalt ihrer Wasserstoffverbindungen. Es handelt sich daher nur darum, dafür brauchbare und sichere Absorptionsmittel zu finden. Kupfers Platinasbest ist wenigstens für

Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse.

die Schwefelbestimmung unbrauchbar, weil der Asbest, wie man von A. Grittner⁵⁰⁵⁾ weiss, Schwefelsäure zurtückhält.

Dieser Uebelstand ist bei Anwendung von reinem Platin oder Platinquarz nach Zulkowsky und Lepéz nicht vorhanden. Es kommt also nur auf die richtigen Absorptionsmittel und deren richtige Verwendung an. Was man darüber in der Litteratur findet, ist wenig Erfolg versprechend. Zwar weiss man und man benutzt es auch, dass Silber Halogen festhält, aber dass dies quantitativ geschehe und zur quantitativen Bestimmung benutzt werden könne, wird wenigstens bei der Verbrennung mit Kupferoxyd von K. Kraut⁵⁰⁶⁾ bestritten, nur bei Jod sei es möglich, doch auch hier unthunlich, da das Jodsilber schmelze und sich am Glase verteile. W. H. Perkin⁵⁰⁷⁾ will bei ähnlichen Versuchen die Beobachtung gemacht haben, dass die Resultate bei Anwendung verschiedener Glassorten variieren. Dagegen hat man im Bleisuperoxyd ein ausgezeichnetes Mittel zur Absorption der Schwefel- und schwefligen Säure, nur geht man von der irrigen Meinung aus, dass zur sicheren Absorption eine verhältnismässig lange, das ganze Verbrennungsrohr ausfüllende Schicht nötig sei. Zwar hat H. Schwarz⁵⁰⁸⁾ 1882 bewiesen, dass man zur Absorption des Broms mit zwei nur wenig Soda enthaltenden Platinschiffchen auskomme, ja dass das zweite Schiffchen nur wenig an Gewicht zunehme, und dass man daher dieses Verfahren unter Berücksichtigung der entweichenden Kohlensäure und des frei werdenden Sauerstoffs sogar zur quantitativen Bestimmung des Broms brauchen könne; aber diese Beobachtung ist unbeachtet geblieben. Man kann sich jedoch sehr leicht überzeugen, dass diese rasche und vollkommene Absorption durch eine verhältnismässig geringfügige Menge einer in einem Schiffchen liegenden, das Rohr also durchaus nicht ausfüllenden Schicht eines Absorptionsmittels nicht nur für den von Schwarz angeführten Fall der Absorption der Schwefel- und schwefligen Säure durch Soda, sondern auch für viele andere Absorptionsmittel giltig ist. So werden von den für die Elementaranalyse in Betracht kommenden Substanzen Schwefelsäure und die Halogene durch molekulares Silber, schweflige, salpetrige und Salpetersäure durch Bleisuperoxyd zurtückgehalten. Hierauf habe ich vor etwa 2 Jahren⁵⁰⁹⁾ eine Methode gegründet, die die gleichzeitige Bestimmung der hauptsächlichsten Elemente in organischen Verbindungen gestattet und die seit der ersten Zeit ihrer Veröffentlichung noch weitere Vereinfachung und Verbesserung erfahren hat.

Ehe ich jedoch auf die Methode selbst eingehe, die im wesent-

lichen nichts anderes ist, als eine Erweiterung und Ergänzung der Kopferschen im weitesten Sinne, ist, es notwendig, die Vorwürfe, die dieser gemacht werden, etwas näher darauf zu prüfen, ob sie begründet sind oder nicht. Diese Vorwürfe beziehen sich darauf, dass bei flüchtigen Verbindungen die Gefahr von gewaltsamen Verpuffungen, bei schwer flüchtigen die Gefahr der unvollkommenen Verbrennung vorliege, sei es, dass sich unverbrennliche Kohle abscheide oder schwer verbrennbare Gase gebildet würden, die unter Umständen der Verbrennung ganz entgehen.

Die Mythe von der Unverbrennbarkeit der Kohle in vollständig trockenem Sauerstoff stammt bekanntlich von Dubrunfaut, ist jedoch schon 1871 von Dumas⁵¹⁰⁾ eingehend widerlegt worden. In der Sitzung der Chemical Society vom 19. März 1885 hat jedoch von neuem Baker⁵¹¹⁾ über Versuche berichtet, wonach es selbst bei Weissglut nicht gelinge, Kohle in vollständig trockener Luft zu verbrennen. In der dieser Mitteilung sich anschliessenden Diskussion einigen sich die versammelten Fachgenossen schliesslich auf den Satz, dass sich trockene Luft mit völlig reinen und trockenen Substanzen weniger leicht verbinde, als wenn eine geringe Menge Feuchtigkeit zugegen sei. Von einem Kohlenwasserstoff, der im offenen Rohre im Sauerstoffstrom nicht verbrannt werden konnte, berichten Zincke und Breuer⁵¹²⁾. Umgekehrt schreibt Gissmann⁵¹³⁾, dass er gerade sehr schwer verbrennliche Substanzen mit eisenfreiem Bergkrystall gemischt im Sauerstoffstrom mit einem Bunsenbrenner verbrannt habe. Eine Unverbrennlichkeit abgeschiedener Kohle habe ich niemals, weder im Kopferschen Ofen, noch im einfachen Verbrennungsrohr, je beobachten können, sie geht vielmehr stets mit überraschender Leichtigkeit und Geschwindigkeit vor sich, nur wenn die organische Substanz Spuren schmelzbarer anorganischer Stoffe enthält, wie es z. B. bei Eiweissverbindungen häufig der Fall ist, bleiben kleine unverbrennliche Partikelchen zurück. Hier gelingt aber die Verbrennung sofort, wenn man nach beendeter Operation das Schiffchen aus dem Rohr nimmt und direkt in der Flamme erhitzt, was darauf hindeutet, dass unter diesen Umständen doch der Wasserdampf eine Rolle spiele. Uebrigens handelte es sich dabei stets um fast unwägbarere Spuren, so dass es sich nicht einmal verlohnte, eine entsprechende Korrektur anzubringen. Étard⁵¹⁴⁾ hat beobachtet, dass sich zwischen dem Boden des Schiffchens und dem Glasrohr abgeschiedene Kohle der Verbrennung entziehen könne, er hilft dem durch einen kleinen Rost ab, worauf das Schiffchen gestellt wird; übrigens ist diese Gefahr nicht gross, denn

überall wohin die Substanz und die Kohle, da kann auch schliesslich der Sauerstoff gelangen. Zur Abhilfe genügen auch drei oder vier kleine Erhöhungen am Boden des Schiffchens. W. Demel⁵¹⁵⁾ empfiehlt schwer verbrennliche Substanzen mit etwas ausgeglühtem Platinschwamm zu bestreuen.

Weit grösser als die Gefahr, dass unverbrannte Kohle zurtückbleiben könne, ist die, dass unverbrannte Gase entweichen. Dieser Fall muss immer eintreten, wenn der zugeführte Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nicht ausreicht und die Möglichkeit, dass dies geschehe, ist um so grösser, wenn man mit Platinschwarz oder Platinquarz und nicht mit Kupferoxyd oder Kupferoxydasbest, die doch immer einen erheblichen Vorrat von Sauerstoff aufgestapelt enthalten, die Verbrennung bewirkt. Trotzdem ist diese Gefahr leicht zu vermeiden, es gehört dazu nur, Sauerstoffmenge und Vergasung der Substanz so miteinander abzustimmen, dass der erste stets im Ueberschuss vorhanden ist, eine experimentell in allen Fällen leicht durchführbare Notwendigkeit. Nur wenn man ohne Sauerstoffüberträger zu verbrennen versucht, stösst man auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Zwar will D. Loiseau Zucker und, wie schon erwähnt, Gissmann schwer verbrennliche Substanzen, wie Chrysen, Chrysochinon mit Sauerstoff allein verbrannt haben, das ist jedoch sehr unwahrscheinlich und sicher würden sie unverbrannte Gase gefunden haben, wenn sie nur lege artis darauf geprüft hätten. Schon Kupfer hat sich vergeblich bemüht, Zucker im Rohr mit Sauerstoff allein zu verbrennen, und ich habe diesen Versuch mit stickstofffreien und stickstoffhaltigen Substanzen oft und immer mit dem gleichen Resultate wiederholt. Lässt man dabei die aus dem Brennrohr austretenden Gase durch eine Lösung von Palladiumchlorür treten, so tritt stets Reduktion ein. Mit Hilfe zwischengeschalteten Blutes liess sich nachweisen, dass diese Reduktion nicht durch Kohlenoxyd bewirkt wird. Umgekehrt tritt stets vollständige Oxydation ein, wenn man die Verbrennung mit einem Sauerstoffüberträger, wozu sich am besten Platinmohr, Platinquarz oder Palladiumquarz eignet, bewirkt, doch gelingt die völlige Verbrennung auch durch ein Stück zusammengerollter Platingaze oder dünnen Platinblechs, wenn man nur genügend Sauerstoff zuführt, Beweis, dass die Wirkung des Platins weit weniger durch den von dem Metall absorbierten Sauerstoff, wie man gewöhnlich annimmt, denn die von einem Stückchen Platinblech absorbierte Sauerstoffmenge ist ausserordentlich gering, etwa das 63- bis 77fache Volumen⁵¹⁶⁾, sondern darauf beruht, dass Platin, Palladium u. s. w.

die Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische erniedrigen, das ist auch der Grund, weshalb man bei diesen wirklichen Sauerstoffüberträgern mit so geringen Mengen und daher mit einem einzelnen Brenner zum Erhitzen auskommt, während man bei Anwendung von Kupferoxyd oder Kupferoxydasbest eine längere Schicht, mehrere Brenner und höhere Temperatur nötig hat.

Die Erniedrigung der Entzündungstemperatur und die dadurch gebotene Möglichkeit in fast allen Fällen durch entsprechende Zufuhr überschüssigen Sauerstoffs, der dann als Verdünnungsmittel dient, die Verbrennungstemperatur so niedrig zu halten, dass eine Fortpflanzung der Verbrennung nicht eintritt, sondern dass diese nur an dem erhitzten Platin vor sich geht, gibt den besten Schutz vor den so viel gefürchteten Explosionen. Nur wenn die Entzündungstemperatur sehr niedrig liegt, d. h. weit unterhalb der Temperatur des glühenden Platins, dann ist jede Mühe, Explosion zu vermeiden, überhaupt vergeblich, ohne dass man deshalb an der Möglichkeit, solche Substanzen ohne Gefahr zu verbrennen, zu verzweifeln brauchte. Diese Substanzen sind jedoch ganz vereinzelt, mit Sicherheit anführen lässt sich ausser Gasen wie Grubengas, Acetylen, die nicht in Frage kommen, eigentlich nur eine, das ist der Schwefelkohlenstoff. Die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs kann im Mittel nach den in der Litteratur vorhandenen Angaben zu 150° angenommen werden; wollte man einem brennenden Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff zur Verdünnung so viel Sauerstoff zufügen, dass die durch das Verdünnungsmittel absorbierte Wärme die Temperatur so weit erniedrigt, dass die Fortpflanzung der Verbrennung gehemmt würde, also unter 150° , so wären dazu unter Berücksichtigung der Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs und der spezifischen Wärmen der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Schwefeldioxyd und des Sauerstoffs, für etwa 0,2 g Schwefelkohlenstoff über 26 l Sauerstoff nötig und man gebrauchte, unter der Annahme, dass man im Durchschnitt etwa 25 ccm Sauerstoff in der Minute in das Verbrennungsrohr einführen kann, für die Verbrennung allein mehr als 10 Stunden. Der Schwefelkohlenstoff steht aber ganz vereinzelt da, es dürfte keine zweite Substanz existieren — leider findet man in der Litteratur keine Angaben über die Entzündungstemperaturen von Gemischen hier in Frage kommender Dämpfe und Sauerstoff —, bei der die Explosion unvermeidlich eintreten muss, aber auch dann lässt sich die Verbrennung gefahrlos durchführen. Es kann sich hier immer nur um ganz flüchtige Substanzen handeln, nimmt man die Verflüchtigung

ausserhalb des Verbrennungsrohrs vor und führt man nach Zulkowsky und Lepéz⁵¹⁷⁾ oder G. Perrin⁵¹⁸⁾ in das hintere Ende des Rohrs durch den doppelt durchbohrten Stopfen einmal reinen Sauerstoff, durch die zweite Durchbohrung Sauerstoff, der mit den Dämpfen der zu verbrennenden Substanz beladen ist, so lässt sich Sauerstoff- und Substanzzufuhr in jeder nur wünschenswerten Weise aufs feinste regulieren. Um die Substanz allmählich mit dem Sauerstoff fortzuführen, benutzt man entweder nach Brunner⁵¹⁹⁾ ein U-Rohr, worin die Substanz, von Löschpapier aufgesaugt, enthalten ist, oder ein Kugelrohr nach Dudley⁵²⁰⁾, oder irgend eine andere beliebige Vorrichtung, z. B. ein mit Glaswolle beschicktes U-Rohr, worin die die Substanz enthaltende Glaskugel erst im geeigneten Moment zerdrückt wird. Schliesslich kann durch Einstellen in warmes Wasser die Substanz vollständig verflüchtigt werden. Bringt man endlich den zur vollständigen Verbrennung nötigen Platinquarz möglichst in das hintere Ende des Rohrs und füllt man den dann noch vorhandenen Raum mit Quarzpulver oder Glaswolle aus, dann werden die unvermeidlichen Verpuffungen so schwach, dass sie von einer regelmässigen Verbrennung kaum zu unterscheiden sind. Ich wiederhole jedoch, dass mir für diese scheinbar umständlichen Veranstaltungen bisher nur eine Substanz, nämlich der Schwefelkohlenstoff, begegnet ist, der im übrigen dieselben, wenn nicht noch umständlichere Vorsichtsmassregeln verlangt, wenn man ihn nach einer der gewöhnlichen Methoden verbrennen will. Für andere weniger flüchtige Substanzen, deren Entzündungstemperatur höher liegt, dürfte man unter allen Umständen mit den von Kassner⁵²¹⁾ gegebenen Vorsichtsmassregeln auskommen, der die in Glaskügelchen wie gewöhnlich abgewogene Substanz im hinteren, stumpfwinklig aufwärts gebogenen Rohr allmählich verflüchtigt. Auch Dobriner⁵²²⁾ empfiehlt eine für manche Fälle brauchbare Vorrichtung. Sind die Substanzen weniger flüchtig, so kann man sie in der offenen Kugel, auf einem Porzellanschiffchen liegend, in das gewöhnliche gerade Verbrennungsrohr einführen und durch vorsichtiges Erwärmen allmählich verflüchtigen. Diese allmähliche Verflüchtigung ist sowohl bei der Kopferschen wie bei der von mir angegebenen Methode die einzig schwierige und nur durch die Erfahrung zu erlernende Aufgabe; sie ist leicht, man möchte fast sagen ein Kinderspiel, bei Substanzen, die sich unter Abgabe leicht flüchtiger Produkte allmählich zersetzen, wie z. B. Zucker, Stärke oder Eiweiss — nicht umsonst lässt man daher auch bei der gewöhnlichen Verbrennung die Manipulationen an dem leicht zu ver-

brennenden Zucker erlernen —, sie wird schwierig und verlangt Vorsicht bei leicht und unzersetzt flüchtigen Substanzen von hohem Molekulargewicht, z. B. dem Naphtalin, weil diese im Gaszustande, im kleinen Raume, eine grosse Menge Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und daher nur mit einem grossen Ueberschuss von Sauerstoff vollständig verbrannt werden können.

Bei solchen Substanzen ist die zuerst von F. Blau⁵²³) und jüngst von F. Haber und S. Grinsberg⁵²⁴) für die Elementaranalyse von Kohlen vorgeschlagene Einrichtung, die Verflüchtigung durch allmähliches Verschieben des Schiffchens nach dem glühenden Teile des Rohrs hin, was aber eine umständliche und nicht immer sicher funktionierende Vorrichtung erfordert, zu empfehlen, aber nur dann, wenn man einen Verbrennungssofen benutzt. Verbrennt man in einem einfachen, in einer eisernen Rinne liegenden Verbrennungsrohr, dann ist sie vollständig überflüssig, denn es gibt keine leichter und sicherer zu regulierende Verflüchtigung, als die durch eine ganz kleine, von der Substanz entfernt genug stehende Bunsenflamme, die je nach Bedarf vorgertückt, zurückgeschoben oder ganz beseitigt werden kann.

In meinen früheren Veröffentlichungen habe ich die von mir benutzten einfachen Vorrichtungen genau beschrieben, so dass ich die Beschreibung hier nicht zu wiederholen brauche, zumal sie aus den beigegeführten Abbildungen, die die Einrichtungen wiedergeben wie sie im Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg benutzt werden, genügend verständlich sind. Ich will jetzt nur ergänzend hinzufügen, dass ich nicht mehr Platinmohr anwende, der nicht lange haltbar und kostspielig ist, sondern Platin- oder Palladiumquarz. Deren Darstellung geschieht weit einfacher als es Zulkowsky und Lepéz für ihren platinierten Quarz beschreiben. Etwa erbsengrosse Quarzstücke, durch starkes Glühen und plötzliches Abschrecken in kaltem Wasser porös gemacht, werden in eine etwa 10%ige Lösung reinen Platinchlorids oder Palladiumchlorürs gelegt, bis sie sich damit vollgesaugt haben, dann in einem Porzellantiegel zunächst auf dem Wasserbade, dann über der freien Flamme getrocknet und schliesslich bis zur völligen Zersetzung geglüht. Man erhält so grauschwarze Stücke, die mit einer dünnen Schicht Platin oder Palladium überzogen und durchsetzt sind; von ihrer Wirksamkeit kann man sich leicht überzeugen, wenn man ein Stück in der Bunsenflamme bis zum Glühen erhitzt, den Gasschlauch einen Moment zusammendrückt und nun das nicht mehr brennende Gas gegen den heissen Quarz strömen lässt; der Quarz

muss dann, wenn auch im Tageslichte kaum wahrnehmbar, weiter glühen. Von diesem Platinquarz wird eine das Rohr etwa 5 cm lang vollständig ausfüllende Schicht an die passende Stelle gebracht und hier gleich von Anfang an mit nur einem Teclübrenner, statt der früheren zwei, zum Glühen erhitzt. Nach dem hinteren Ende des Rohrs zu fügt man vorteilhaft eine kleine Schicht reinen Quarzes, was den Gang der Verflüchtigung und Verbrennung zu beobachten oft erleichtert. An Stelle der früher von mir beschriebenen Silberschiffchen verwende ich jetzt gewöhnliche mit molekularem Silber gefüllte Porzellanschiffchen, die tadellos Chlor wie Schwefelsäure absorbieren, so dass das zweite Schiffchen meist nur einige Milligramme zunimmt. Die Anwendung der Porzellanschiffchen hat den grossen Vorteil, dass das molekulare Silber zu den etwa notwendigen weiteren Bestimmungen herausgenommen werden kann und dass man das unbequeme Ausziehen der ganzen Schiffchen mit Flüssigkeiten vermeidet, ausserdem ist bei Halogenbestimmungen das lästige Schmelzen des Halogensilbers und das Anbacken an das Glasrohr und dadurch bedingter Verlust ausgeschlossen. Man kann ferner bei stickstoffhaltigen Substanzen die Schiffchen ohne Sorge stärker erhitzen und so die Bildung von Silbernitrat, was, wie wir noch sehen werden, sehr von Vorteil ist, ganz vermeiden. Kraut⁵²⁵), der beim Verbrennen mit Kupferoxyd wenigstens die Bestimmung des Jods durch Absorption mit Silber für möglich hielt, hat wegen der Verteilung des geschmolzenen Jodsilbers am Glasrohre die Versuche nicht fortgesetzt. Zur Bestimmung von Schwefel oder Halogen allein genügt bei stickstofffreien Substanzen die Gewichtszunahme der Schiffchen; ist die verbrannte Substanz stickstoffhaltig gewesen, so ziehe ich jetzt vor Schwefel und Halogen gewichtsanalytisch zu bestimmen, der Art, dass bei Schwefel das molekulare Silber mit Wasser, das Bleisuperoxyd mit Natriumbicarbonatlösung nach H. Rose ausgezogen wird und die mit Salzsäure angesäuerten Auszüge, nachdem vom Chlorsilber abfiltriert ist, vereinigt mit Chlorbaryum gefällt werden. Die Spuren von Salpetersäure, die vorhanden sein könnten, beeinträchtigen die Genauigkeit dieser Bestimmung nicht.

Bei Halogenbestimmungen wird das molekulare Silber mit verdünnter Cyankaliumlösung in der Kälte ausgezogen und im Auszuge das Halogen mit Salpetersäure als Halogensilber gefällt; das Verfahren, das früher Schwierigkeiten gemacht hatte, gelingt stets bei Anwendung reiner Reagentien.

Sind Halogen und Schwefel gleichzeitig vorhanden, so wird,

gleichgiltig ob die Substanz stickstoffhaltig ist oder nicht, das molekulare Silber erst mit Wasser, dann mit Cyankaliumlösung erschöpft, die wässrige Lösung wird mit dem Natriumbicarbonatauszuge des Bleisuperoxyds vereinigt und damit, wie oben beschrieben, weiter verfahren, ebenso mit der Cyankaliumlösung. Die früher empfohlene Bestimmung des in dem Silberschiffchen gebildeten Silbernitrats durch vorsichtiges Erhitzen und des Bleisulfats im Bleisuperoxyd durch Ausziehen mit 33%igem Alkohol ist nicht weniger umständlich und bleibt doch an Genauigkeit zurück.

Wie aus der Abbildung Fig. 13 hervorgeht, verwende ich jetzt auch für die Absorption der Kohlensäure nicht mehr Kalilauge, sondern bin auch dafür zu festen Absorptionsmitteln übergegangen, nämlich zu zwei mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen U-Röhren, wovon die erste,

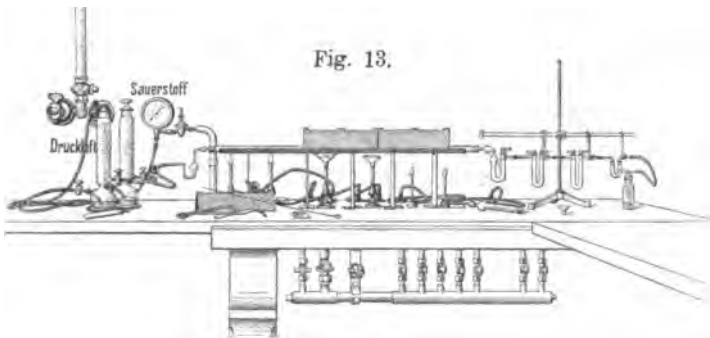


Fig. 13.

Verbrennung nach Dennstedt.

die jedesmal frisch gefüllt werden muss, mit Natronkalk, die zweite, die für eine grosse Zahl von Verbrennungen ausreicht, zu $\frac{3}{4}$ mit Stücken von Aetzkali, zu $\frac{1}{4}$ mit Chlorcalcium gefüllt ist.

Durch diese Anordnung ist der Uebelstand, einen lebhaften Gasstrom durch eine Flüssigkeit treiben zu müssen, weggefallen und dadurch ein lebhafteres Tempo der Verbrennung ermöglicht. Die Schnelligkeit der Verbrennung ist am meisten durch die Art, d. h. die sichere Wirkung der Absorptionsapparate bedingt und viel weniger von den sonstigen Einrichtungen abhängig, so dass man dem Lobe vieler Methoden, die eine besondere Schnelligkeit der Ausführung versprechen, wenn nicht gleichzeitig für besonders kräftige Absorptionsapparate gesorgt ist, mit Misstrauen entgegentreten muss. F. Blau⁵²⁶⁾, der mit der von ihm angegebenen Vorrichtung zum Verschieben des Schiffchens mit beispielloser Geschwindigkeit verbrennt, benutzt ebenfalls nur feste Absorptionsmittel. Uebrigens kommt es auf die Ersparnis von einigen

Viertelstunden bei der eigentlichen Verbrennung überhaupt nicht an, denn Vorbereitungen und Wägungen nehmen einen grossen Teil der Zeit in Anspruch; viel wichtiger ist es, die Operationen so einzurichten, dass sie nicht dauernd von dem Experimentator beobachtet werden müssen, dieser sich vielmehr auch noch anderen Arbeiten hingeben kann.

Will man trotz alledem zur Absorption der Kohlensäure Kalilauge anwenden, so ist der Liebigsche Kugelapparat dazu am wenigsten geeignet; der starke Gasstrom reisst zu viel Feuchtigkeit mit fort, so dass fast nach jeder Verbrennung das angehängte Kaliröhrchen neu beschickt werden muss. Besser ist der Delislesche⁵²⁷⁾ Apparat oder der von Bender und Hobein. Es muss dann aber an die alte Liebigsche Beobachtung erinnert werden, dass der Kaliapparat, wenn man ihn unmittelbar nach beendeter Verbrennung auf die Wagschale bringt, während der ersten Viertelstunde oft um mehr als 5 mg zunimmt, durch die höhere Temperatur und die Verdichtung von Wasserdampf bei der Abkühlung. Nach Stenhouse⁵²⁸⁾ soll diese Gewichtszunahme sogar nach 3 bis 4 Stunden noch nicht beendet sein. Dem schliesst sich später J. Löwe⁵²⁹⁾ an, der allerdings eine sehr konzentrierte Kalilauge 1:1 wegen des Schäumens anwendet. Der von Regnault⁵³⁰⁾ vorgeschlagene Kunstgriff, einen zweiten Kaliapparat gleicher Grösse auf die andere Wagschale zu bringen, ist nicht immer genügend. Bei festen Absorptionsmitteln ist dieser Uebelstand weit weniger bemerkbar.

Auch über das Trocknen des bei der Verbrennung im Sauerstoff nötigen lebhaften Luft- und Sauerstoffstroms sei eine kurze Bemerkung hinzugefügt. Gewöhnlich benutzt man für diesen Zweck sehr umfangreiche und oft komplizierte Trockenapparate. Die Vorsicht wird hier nach meiner Meinung übertrieben. Natürlich ist gegen die Wirksamkeit dieser Vorrichtungen nichts einzuwenden und sind sie einmal zusammengestellt, so können sie lange Zeit gute Dienste leisten. Vergewärtigt man sich aber, dass nach der Verbrennung das ganze gebildete Wasser von einem verhältnismässig kleinen Chlorcalciumrohr sicher zurückgehalten wird, so ist klar, dass auch auf der anderen Seite des Rohrs dasselbe Trockenmittel genügen muss. Berücksichtigt man aber, dass die zur Verbrennung dienenden Gase gewöhnlich in Gasometern über Wasser aufbewahrt werden, und daher eine grosse Menge Feuchtigkeit enthalten, so ist es vorteilhafter, um eines häufigen Erneuerns der Trockenmittel überhoben zu sein, einen nicht zu kleinen Apparat anzuwenden. Ich verwende für diesen Zweck Trockentürme,

die in dem als Fuss dienenden Gefäss konzentrierte Schwefelsäure enthalten, die selbst bei lebhaftem Gasstrom den grössten Teil der Feuchtigkeit aufnimmt. Das Gas steigt nunmehr durch ein aufrecht stehendes, in der Einschnürung eingeriebenes Glasrohr aufwärts und tritt von da abwärts zuerst durch eine Schicht Natronkalk und dann Chlorcalcium. Die ganze sehr wenig Platz einnehmende Vorrichtung, wie sie sich aus der Abbildung ergibt, erfüllt vollkommen ihren Zweck. Ein ganz ähnlicher Apparat ist schon von Anderlini⁵³¹⁾ empfohlen worden.

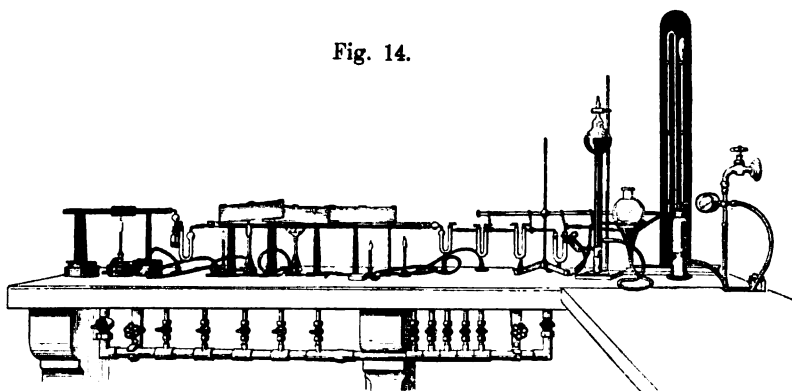
Wendet man das von mir beschriebene Verfahren an, so ist, und ich halte das für einen ganz besonderen Vorteil, ein Verbrennungsofen vollständig entbehrlich. Da man aber für die Dumassche Stickstoffbestimmung ihn doch nötig haben würde, so hielt ich es schon aus diesem Grunde für wichtig, auch die Bestimmung des Stickstoffs gleichzeitig mit der Bestimmung der anderen Elemente zu kombinieren. Dass die Aufgabe lösbar ist, geht mit Sicherheit aus den früheren Arbeiten zumal der von Jannasch und Viktor Meyer hervor. Die Lösung ist denn auch thatsächlich gelungen, wenn auch das Verfahren noch nicht so durchgearbeitet und durchprobiert ist, dass ich es für alle Fälle als absolut zuverlässig empfehlen möchte. Ich zweifle aber nicht daran, dass sich auch hier die etwa noch vorhandenen Schwierigkeiten beseitigen lassen.

Das Verfahren, bei dessen Ausarbeitung ich mich der rastlosen Geduld und des experimentellen Geschicks des wissenschaftlichen Hilfsarbeiters am Chemischen Staats-Laboratorium, des Herrn F. Hassler, zu erfreuen hatte, sei in folgendem kurz beschrieben.

Für das Verfahren ist Grundbedingung eine leicht regulierbare Quelle von reinem Sauerstoff und ein zuverlässig und schnell wirkendes Absorptionsmittel für dieses Gas. Es ist so ziemlich alles durchprobiert worden, was als Sauerstoffentwickler bekannt ist, schliesslich hat sich als allein brauchbar das schon von Jannasch und Viktor Meyer zu demselben Zweck benutzte gut getrocknete Kaliumpermanganat erwiesen. Der Sauerstoff wird in einem besonderen, etwas weiteren, auf zwei eisernen Stützen ruhenden Rohre aus schwer schmelzbarem Glase mit Hilfe eines klein brennenden Bunsenbrenners in sehr lebhaftem aber regelmässigem Strom entwickelt. Das Rohr wird an der Stelle, wo es erhitzt wird, mit einem Stückchen Drahtnetz umwickelt, das mit der Flamme vorwärts gerückt wird. Da man für eine Verbrennung höchstens 4 bis 5 l Sauerstoff gebraucht, so genügen 70 bis 80 g Kaliumpermanganat. Der Sauerstoff geht — die

beigefügte Abbildung Fig. 14 zeigt die ganze Einrichtung — zuerst durch eine ganz kleine, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche, die schon zur Regulierung des Sauerstoffstroms unentbehrlich ist, und dann durch ein halb mit Natronkalk, halb mit Chlorcalcium beschicktes U-Rohr. Die Substanz befindet sich im Platin- oder Porzellanschiffchen, flüchtige Verbindungen in einer Glaskugel, die erst nach Verdrängung der Luft und wenn der Platinquarz glüht mit einem durch den hinteren Stopfen gehenden Glasstabe zerdrückt wird. Vor dem Platinquarz befinden sich die gewogenen Absorptionsschiffchen, an das Rohr schliessen sich die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure, sämtlich U-Röhren, daran zum Schutz gegen zurückdiffundierende Feuchtigkeit ein U-Rohr mit Chlorcalcium. Hinter

Fig. 14.



Stickstoffbestimmung nach Dennstedt.

diesem U-Rohre gabelt sich das Gasentbindungsrohr, beide Gabelungen mit Quetschhähnen verschliessbar. Die eine führt zum Azotometer, die andere zu einem Quecksilberbarometer und durch eine etwa $\frac{1}{2}$ l fassende Schutzflasche oder einem Turm zu einer gut wirkenden Wasserluftpumpe. Zum Aufsammeln des Gases, Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff dient ein Schiffches Azotometer ohne Teilung, das am oberen Ende zu einer etwa 250 ccm fassenden Kugel aufgeblasen ist. Das Zuleitungsrohrchen ist in besonderer Weise geknickt, so dass ein Tropfen Quecksilber den Verschluss bewirkt.

Als Absorptionsflüssigkeit dient eine alkalische Lösung von Pyrogallol. Während der Verbrennung ist durch zeitweises Umschütteln dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit niemals vollständig aus der Kugel verdrängt werde. Zur Verdrängung der Luft aus dem ganzen Apparate wird zuerst bei abgESPerrtem Azotometer möglichst luftleer gepumpt

und nachdem der Quetschhahn zur Pumpe geschlossen ist, durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumpermanganats, vom hinteren Ende des Rohrs beginnend, Sauerstoff bis zu einigen Millimetern Ueberdruck, am Barometer abzulesen, entwickelt. Dann entfernt man die Flamme, öffnet vorsichtig den Quetschhahn zur Pumpe und pumpt zum zweiten Male das Rohr aus. Dasselbe Verfahren wird zum dritten Male wiederholt. Lässt man darauf nach etwa 10 Minuten einen lebhaften Sauerstoffstrom durch das Azotometer gehen, wobei es nur zum kleinsten Teile mit der Pyrogalluslösung gefüllt ist, so ist das Rohr genügend luftleer, d. h. ebenso frei von Stickstoff, wie man das bei der Dumasschen Methode mit Hilfe von Kohlensäure aus Natriumbicarbonat erreicht. Leitet man nämlich 4 bis 5 l Sauerstoff durch das Rohr, so behält man stets etwa 0,2 bis 0,5 ccm unabsorbierbaren Gasrest, d. h. dieselbe Gasmenge, die auch bei der Dumasschen Methode stets zurückbleibt. Dieser Fehler wird hier wie dort dadurch ausgeglichen, dass es unmöglich ist, auch nach der Verbrennung den Stickstoff vollständig aus dem Rohre und den Apparaten zu verdrängen.

Die Absorption des Sauerstoffs ist im Azotometer niemals vollständig, ausserdem wird durch die Oxydation der Pyrogallussäure Kohlenoxyd gebildet. Man drückt daher das gewonnene Gas nach beendeter Verbrennung in eine Hempelsche mit Pyrogalluslösung beschickte Absorptionspipette, schüttelt um, wodurch die Absorption in wenigen Minuten beendet ist, führt das Gas in eine Hempelsche Messburette und von dort zur Absorption des Kohlenoxyds in eine mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllte Absorptionspipette und von hier nach erfolgter Absorption, am besten lässt man über Nacht stehen, zurück in die Messburette, worin nun abgelesen wird.

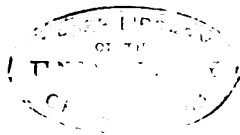
Das gewonnene Gas repräsentiert nicht den gesamten Stickstoff, sondern ein kleiner Teil davon findet sich in den Absorptionsschiffchen, zwei Silber- und zwei Bleisuperoxydschiffchen. Ist ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff nur noch Stickstoff vorhanden gewesen, so lässt sich aus der Gewichtszunahme der Schiffchen der Stickstoff direkt berechnen, Zunahme der Silberschiffchen als NO_2 , der der Bleisuperoxydschiffchen als NO_2 . Sind die Silberschiffchen hoch genug erhitzt gewesen, so zeigen sie keine Gewichtszunahme, sie können daher für diesen Fall ganz entbehrt werden. Waren in der Substanz auch Halogen und Schwefel vorhanden, so werden diese in der beschriebenen Weise aus den Absorptionsschiffchen gelöst und quantitativ bestimmt, wobei aber jetzt die Schwefelsäure aus dem Silber und dem Bleisuperoxyd gesondert bestimmt werden muss.

Zieht man das gefundene Halogen und die im Silber gefundene Schwefelsäure als SO_4 von der Gewichtszunahme der Silberschiffchen, die gefundene Schwefelsäure aus dem Bleisuperoxyd als SO_2 von den Bleisuperoxydschiffchen ab, so erhält man den zurückgehaltenen Stickstoff als NO_3 im Silber, als NO_2 im Bleisuperoxyd.

Wer die Beschreibung des Verfahrens zum ersten Male liest, wird ob seiner Umständlichkeit entsetzt zurückweichen, wer es praktisch durchführt, wird sich jedoch überzeugen, dass sich die einzelnen Operationen, natürlich ein gewisses Mass experimentellen Geschicks vorausgesetzt, glatt und sicher durchführen lassen. Ueber die Ersparnis an Zeit und Arbeit, gegenüber den sonst üblichen Sonderbestimmungen, brauche ich nichts hinzuzufügen, sie liegt auf der Hand.

Mehr noch als bei der gewöhnlichen Verbrennung ist hier auf sorgsamste Durchführung aller Vorsichtsmassregeln und auf die Beobachtung aller Regeln der quantitativen Analyse Obacht zu geben; es sei in dieser Beziehung an die hier wie bei jeder Analyse zutreffenden, leider so oft vergessenen Worte Liebigs erinnert: „Man schmeichle sich nicht, zu einem genauen Resultate zu gelangen, wenn irgend etwas versäumt worden ist, was es sichern kann, alle sonst auf die Arbeit verwandte Mühe und Zeit sind verloren, wenn man eine der angegebenen Vorsichtsmassregeln auszuführen unterlässt.“

Ich schliesse mit Berzelius Worten: „Bei der Wahl der Operationsmethoden etwas auf den Umstand zu gründen, dass sie von weniger geschickten Händen ausführbar seien, ist eine vollkommene Unrichtigkeit. . . Die Hauptsache bleibt stets, dass die Methode von geschickter Hand ausgeführt, ein richtiges Resultat gibt.“



Litteraturnachweise.

- ¹⁾ Mem. de l'academ. 1784, 593. S. a. Crell, Chem. Ann. 1790, I, 518.
²⁾ Oeuvres de Lavoisier T. III, 773. ³⁾ Crell, Chem. Ann. I, 1794, 493. ⁴⁾ Schweigg. Journ. 25, 1819. ⁵⁾ Schweigg. Journ. 29. ⁶⁾ Ann. ch. phys. 62, 225. ⁷⁾ Ber. 22, 171. ⁸⁾ Ann. ch. phys. 2 S. 1, 16. ⁹⁾ Compt. rend. 114, 317 u. 115, 201.
¹⁰⁾ Ber. 30, 202. ¹¹⁾ Ber. 30, 605. ¹²⁾ Ber. 30, 380. ¹³⁾ Berzelius, Lehrb. d. Ch. 1837, 28. ¹⁴⁾ Gilberts Ann. 37, 401. ¹⁵⁾ Soc. de Phys. et de Hist., Genf 1824.
¹⁶⁾ Zeitschr. anal. Ch. 5, 269. ¹⁷⁾ Journ. de pharm. 1822, 580. ¹⁸⁾ Trommsdorf, Neues Journ. d. Pharm. I, 1, 130. ¹⁹⁾ Briefwechsel S. 22. ²⁰⁾ Ann. de chim. 95, 184 u. 96, 53. ²¹⁾ Schweigg. Journ. 17, 369 u. Trommsdorf, Neues Journ. d. Pharm. II, 1, 356. ²²⁾ Journ. de pharm. 20, 129. ²³⁾ Philosophical Transact. 1822, P. II. ²⁴⁾ Schweigg. Journ. 29, 487. ²⁵⁾ Schweigg. Journ. 17, 297.
²⁶⁾ Schweigg. Journ. 40, 25. ²⁷⁾ Ann. ch. phys. 10, 20. ²⁸⁾ Ann. ch. phys. 47, 427. ²⁹⁾ Jahresbericht 1832, 213. ³⁰⁾ Wöhler u. Liebig, Poggend. Ann. 1832, 330. ³¹⁾ Centralbl. 1838, 340. ³²⁾ J. pr. Ch. 13, 510. ³³⁾ Zeitschr. anal. Ch. 15, 157. ³⁴⁾ J. pr. Ch. 67, 153. ³⁵⁾ Chem. News 44, 65. ³⁶⁾ Schweigg. Journ. 1831, 440. ³⁷⁾ Centralbl. 1838, 774. ³⁸⁾ Ann. d. Pharm. 23, 60. ³⁹⁾ Centralbl. 1837, 626. ⁴⁰⁾ Ann. 95, 204. ⁴¹⁾ Zeitschr. anal. Ch. 7, 302. ⁴²⁾ Am. Chem. Journ. 12, 226. ⁴³⁾ Ann. 139, 70. ⁴⁴⁾ Ber. 24, 1971. ⁴⁵⁾ Ann. 90, 21. ⁴⁶⁾ Poggend. Ann. 103, 142. ⁴⁷⁾ Ber. 4, 1. ⁴⁸⁾ Zeitschr. anal. Ch. 9, 392. ⁴⁹⁾ Ber. 25, 2723.
⁵⁰⁾ Ann. 284, 233. ⁵¹⁾ J. pr. Ch. 100, 251. ⁵²⁾ Chem. Ztg. 22, 474. ⁵³⁾ Bull. Paris 47, 94. ⁵⁴⁾ Journ. de pharm. 1822, 580. ⁵⁵⁾ Chem. Ztg. 14, 233. ⁵⁶⁾ Zeitschr. anal. Ch. 11, 403. ⁵⁷⁾ Zeitschr. anal. Ch. 4, 177. ⁵⁸⁾ Compt. rend. 74, 137.
⁵⁹⁾ Jahresber. 1858, 588. ⁶⁰⁾ Zeitschr. anal. Ch. 21, 545. ⁶¹⁾ Arch. Pharm. 1846, 27. ⁶²⁾ Zeitschr. anal. Ch. 23, 515. ⁶³⁾ J. pr. Ch. 13, 506. ⁶⁴⁾ Zeitschr. anal. Ch. 23, 345. ⁶⁵⁾ Zeitschr. anal. Ch. 5, 32. ⁶⁶⁾ Compt. rend. 74, 137. ⁶⁷⁾ Zeitschr. anal. Ch. 9, 394. ⁶⁸⁾ Poggend. Ann. 34, 325. ⁶⁹⁾ Ber. 3, 287. ⁷⁰⁾ Chem. Ztg. 18, 1006. ⁷¹⁾ Ber. 24, 271. ⁷²⁾ Gazz. chim. 24, 151. ⁷³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 292. ⁷⁴⁾ Ber. 9, 174. ⁷⁵⁾ Jahresber. 1858, 589. ⁷⁶⁾ Wien. Monatsh. 10, 357.
⁷⁷⁾ Ann. 285, 385. ⁷⁸⁾ Poggend. Ann. 3, 455. ⁷⁹⁾ Arch. d. Ap.-Vers. v. Brandes 1824, 41. ⁸⁰⁾ Compt. rend. 16, 387. ⁸¹⁾ Ber. 12, 2318 u. 13, 384. ⁸²⁾ Ber. 17, 1178. ⁸³⁾ Ber. 11, 1692. ⁸⁴⁾ Centralbl. 1856, 912. ⁸⁵⁾ Wien. Monatsh. 11, 15.
⁸⁶⁾ Ann. ch. phys. 5, 290. ⁸⁷⁾ Trommsdorf, N. Journ. 1818, II, 1, 358. ⁸⁸⁾ Journ. de pharm. 1822, 580. ⁸⁹⁾ Poggend. Ann. 26, 330. ⁹⁰⁾ Ann. ch. phys. 24, 163.
⁹¹⁾ Poggend. Ann. 17, 391. ⁹²⁾ Fresenius, Quant. Anal. II, 52. ⁹³⁾ Zeitschr. f. Chem. 9, 606. ⁹⁴⁾ Ber. 25, 804. ⁹⁵⁾ Centralbl. 1898, II, 792. ⁹⁶⁾ Journ. d. pharm. 1830, 249. ⁹⁷⁾ Poggend. Ann. 18, 357. ⁹⁸⁾ Ann. 23, 169. ⁹⁹⁾ J. pr. Ch. 15, 449.
¹⁰⁰⁾ Ann. ch. phys. 1831, II, 198. ¹⁰¹⁾ J. B. 1833, 195. ¹⁰²⁾ Poggend. Ann. 17, 391. ¹⁰³⁾ Chem. News 18, 1. ¹⁰⁴⁾ Compt. rend. 20, 1437. ¹⁰⁵⁾ J. pr. Ch. 37, 150. ¹⁰⁶⁾ Zeitschr. anal. Ch. 9, 270. ¹⁰⁷⁾ Ber. 1880, 1096. ¹⁰⁸⁾ Medicin. Jahrb. 1880. ¹⁰⁹⁾ Chem. Soc. J. 37, 500. ¹¹⁰⁾ J. pr. Ch. 14, 206. ¹¹¹⁾ Zeitschr. anal. Ch. 11, 206. ¹¹²⁾ Zeitschr. anal. Ch. 8, 489. ¹¹³⁾ Ber. 13, 1096. ¹¹⁴⁾ Wien. Monatsh. 4, 731. ¹¹⁵⁾ Wien. Monatsh. 13, 277. ¹¹⁶⁾ J. pr. Ch. 14, 213. ¹¹⁷⁾ Zeitschr. anal. Ch. 7, 430. ¹¹⁸⁾ Zeitschr. anal. Ch. 21, 63. ¹¹⁹⁾ Landw. Vers. Stat. 31, 207.
¹²⁰⁾ Ber. 18, 1441. ¹²¹⁾ Rec. trav. Chim. 1, 92. ¹²²⁾ Wien. Monatsh. 13, 279.
¹²³⁾ J. pr. Ch. 41, 177. ¹²⁴⁾ Ann. 78, 242. ¹²⁵⁾ Ann. 60, 112. ¹²⁶⁾ Compt. rend.

48, 53. ¹³⁷) Compt. rend. 118, 71. ¹³⁸) J. B. 1876, 966. ¹³⁹) Zeitschr. anal. Ch. 18, 601. ¹⁴⁰) Ber. 11, 306. ¹⁴¹) Zeitschr. anal. Ch. 18, 301. ¹⁴²) Wien. Monatsh. 18, 40. ¹⁴³) Zeitschr. anal. Ch. 17, 414. ¹⁴⁴) Ber. 15, 1139. ¹⁴⁵) Ber. 13, 1341. ¹⁴⁶) Wien. Monatsh. 18, 40. ¹⁴⁷) Ann. 108, 46. ¹⁴⁸) J. pr. Ch. 76, 480. ¹⁴⁹) Ann. 109, 301. ¹⁵⁰) J. pr. Ch. 8, 391. ¹⁵¹) Zeitschr. anal. Ch. 5, 67. ¹⁵²) Centralbl. 1880, 443. ¹⁵³) Zeitschr. anal. Ch. 7, 430. ¹⁵⁴) Zeitschr. anal. Ch. 24, 57. ¹⁵⁵) Ann. 182, 296. ¹⁵⁶) Centralbl. 1882, 696. ¹⁵⁷) Ber. 18, 883. ¹⁵⁸) Centralbl. 1880, 443. ¹⁵⁹) Ber. 18, 771. ¹⁶⁰) Zeitschr. anal. Ch. 19, 452. ¹⁶¹) J. pr. Ch. 24, 444. ¹⁶²) Bull. soc. chim. (2) 25, 498. ¹⁶³) Ber. 13, 1341. ¹⁶⁴) Ber. 17, 1347. ¹⁶⁵) Zeitschr. anal. ch. 25, 371. ¹⁶⁶) Chem. News. 78, 97. ¹⁶⁷) Ber. 27, 2263. ¹⁶⁸) Ber. 30, 3123. ¹⁶⁹) Zeitschr. anal. Ch. 22, 23. ¹⁷⁰) Chem. Ztg. 1896, 219. ¹⁷¹) Centralbl. 1898, I, 61. ¹⁷²) Centralbl. 1852, 113. ¹⁷³) Ann. 95, 63. ¹⁷⁴) Am. chem. Journ. 2, 27. ¹⁷⁵) Chem. Ztg. 1884, 1767. ¹⁷⁶) Chem. News 58, 76. ¹⁷⁷) Wiener Monatsh. 18, 277. ¹⁷⁸) Landw. Vers. Stat. 24, 35. ¹⁷⁹) Ann. ch. phys. 78, 137. ¹⁸⁰) Berzelius Jahresber. 1842, 159. ¹⁸¹) Ann. 89, 257. ¹⁸²) Centralbl. 1841, 528. ¹⁸³) Compt. rend. 24, 552. ¹⁸⁴) Compt. rend. 24, 807. ¹⁸⁵) Compt. rend. 24, 686. ¹⁸⁶) Centralbl. 1848, 685. ¹⁸⁷) J. B. 1860, 628. ¹⁸⁸) Ann. 184, 371. ¹⁸⁹) Centralbl. 1875, 553. ¹⁹⁰) Centralbl. 1876, 552. ¹⁹¹) Chem. Ztg. 8, 1741. ¹⁹²) Ber. 16, 3074. ¹⁹³) Chem. Ztg. 1885, 1612. ¹⁹⁴) Chem. News. 48, 301. ¹⁹⁵) Zeitschr. anal. Ch. 21, 584. ¹⁹⁶) Chem. Ztg. 9, 711. ¹⁹⁷) Zeitschr. anal. Ch. 21, 585. ¹⁹⁸) Arch. pharm. (3) 20, 924. ¹⁹⁹) Ber. 14, 1119. ²⁰⁰) Zeitschr. anal. Ch. 23, 43. ²⁰¹) J. B. 1881, 1195. ²⁰²) Chem. News 61, 231. ²⁰³) Ann. 169, 69. ²⁰⁴) Compt. rend. 100, 1445. ²⁰⁵) Ann. 176, 232. ²⁰⁶) Ber. 16, 2546. ²⁰⁷) Ber. 24 R, 920. ²⁰⁸) Ber. 18, 806. ²⁰⁹) Compt. rend. 100, 1445. ²¹⁰) Zeitschr. anal. Ch. 3, 155. ²¹¹) Centralbl. 1880, 536. ²¹²) D. R. P. 17002 Ber. 15, 546. ²¹³) Ber. 16, 1111. ²¹⁴) Ber. 17 R, 239. ²¹⁵) Chem. Ztg. 1884, 432. ²¹⁶) Chem. Ztg. 1894, 1816. ²¹⁷) Ann. 66, 314. ²¹⁸) Ann. 99, 198. ²¹⁹) Arch. Pharm. 50, 317. ²²⁰) Pharm. Centralbl. 1851, 671. ²²¹) Chem. News. 2, 280. ²²²) J. pr. Ch. 27, 34. ²²³) J. pr. Ch. 28, 300. ²²⁴) Centralbl. 1843, 80. ²²⁵) Poggend. Ann. 8, 455. ²²⁶) Centralbl. 1861, 44. ²²⁷) Ber. 6, 536. ²²⁸) Ann. 118, 161. ²²⁹) Ber. 12, 781. ²³⁰) Zeitschr. anal. Ch. 12, 354. ²³¹) Zeitschr. anal. Ch. 13, 460; J. B. 1873, 915. ²³²) Pharm. J. Trans. (3) 3, 328. ²³³) Compt. rend. 80, 960. ²³⁴) Ann. 181, 103. ²³⁵) Landw. Vers. Stat. 24, 21. ²³⁶) Chem. Ztg. 1880, 385. ²³⁷) Am. Chem. Journ. 9, 311. ²³⁸) Am Chem. Journ. 10, 113. ²³⁹) Zeitschr. f. Biolog. 7, 166. ²⁴⁰) Bull. soc. chim. 4, 480. ²⁴¹) Ber. 13, 2241. ²⁴²) Chem. Ztg. 8, 324. ²⁴³) Zeitschr. anal. Ch. 16, 414. ²⁴⁴) Am. Chem. Journ. 10, 262. ²⁴⁵) Wien. Monatsh. 11, 120. ²⁴⁶) Zeitschr. anal. Ch. 14, 333. ²⁴⁷) Centralbl. 1872, 169. ²⁴⁸) Ann. 66, 134. ²⁴⁹) Flüg. Arch. 16, 293. ²⁵⁰) Ann. 184, 380. ²⁵¹) Bull. soc. chim. 50, 198. ²⁵²) Zeitschr. anal. Ch. 3, 155. ²⁵³) Compt. rend. 64, 62. ²⁵⁴) Ann. 125, 293. ²⁵⁵) Centralbl. 1861, 657 u. 833. ²⁵⁶) Chem. Ztg. 14, 269. ²⁵⁷) Arch. Pharm. 1874, 55. ²⁵⁸) Chem. News 45, 38. ²⁵⁹) Rep. anal. Ch. 1883, 71. ²⁶⁰) Rep. anal. Ch. 1883, 1. ²⁶¹) Landw. Vers. Stat. 46, 1. ²⁶²) J. B. 1868, 295. ²⁶³) Philos. Mag. (5) 3, 382. ²⁶⁴) Ber. 10, 1936. ²⁶⁵) Ber. 11, 1558. ²⁶⁶) Ber. 16, 2692. ²⁶⁷) Zeitschr. anal. Ch. 22, 366. ²⁶⁸) Wien. Monatsh. 6, 63. ²⁶⁹) J. B. 1888, 2562 u. G. Lunge Zeitschr. angew. Ch. 1888, 661. ²⁷⁰) Chem. Ztg. 1685, 286 u. 502. ²⁷¹) Bull. soc. chim. 13, 636. ²⁷²) Zeitschr. anal. Ch. 31, 525. ²⁷³) Chem. Ztg. 1888, 1317. ²⁷⁴) Zeitschr. anal. Ch. 34, 169. ²⁷⁵) Ber. 18 R, 199. ²⁷⁶) Centralbl. 1892, II, 182; Zeitschr. anal. Ch. 32, 238. ²⁷⁷) Pharm. Centralh. 37, 9. ²⁷⁸) Zeitschr. anal. Ch. 28, 188. ²⁷⁹) Journ. chem. Soc. 1895, I, 811. ²⁸⁰) Zeitschr. anal. Ch. 31, 525. ²⁸¹) Chem.

Ztg. 20 R, 5. ²⁷²) Bull. Paris 15, 806. ²⁷³) Centralbl. 1886, 375 u. 1887, 284.
²⁷⁴) Rec. d. Trav. chim. 14, 217. ²⁷⁵) Compt. rend. 120, 152. ²⁷⁶) Compt. rend.
108, 59. ²⁷⁷) Compt. rend. 108, 181. ²⁷⁸) Heffter, Hollrung u. Morgen, Zeitschr.
anal. Ch. 23, 553. ²⁷⁹) J. B. 1888, 2611. ²⁸⁰) Sjollema, Chem. Ztg. 21, 740.
²⁸¹) Zeitschr. anal. Ch. 24, 388. ²⁸²) Zeitschr. anal. Ch. 25, 155. ²⁸³) Rep. anal.
Ch. 1885, 232. ²⁸⁴) Centralbl. 1896, I, 1079. ²⁸⁵) Centralbl. 1886, 375. ²⁸⁶) Chem.
Ztg. 18, 1998. ²⁸⁷) J. B. 1889, 2428. ²⁸⁸) Chem. Ztg. 12, 217. ²⁸⁹) Arch. de
Pharm. 3, 1. ²⁹⁰) Chem. Ztg. 14, 1223. ²⁹¹) Centralbl. 1886, 161. ²⁹²) Centralbl.
1886, 433. ²⁹³) Zeitschr. anal. Ch. 28, 625. ²⁹⁴) Ber. 25 R, 803. ²⁹⁵) Landw.
Vers. Stat. 34, 311. ²⁹⁶) Zeitschr. anal. Ch. 35, 216. ²⁹⁷) Ber. 27, 609 u. 1633.
²⁹⁸) Chem. Ztg. 1884, 432. ²⁹⁹) Schweigg. Jahrb. 1826, 326. ³⁰⁰) Journ. de
Pharm. 1822, 367. ³⁰¹) Dingl. pol. J. 168, 49. ³⁰²) Ann. 138, 266. ³⁰³) Zeitschr.
f. Ch. 1869, 664. ³⁰⁴) Ber. 9, 456. ³⁰⁵) Zeitschr. anal. Ch. 8, 51. ³⁰⁶) Ber. 9,
875. ³⁰⁷) Ber. 12, 2318. ³⁰⁸) Ber. 13, 205. ³⁰⁹) Zeitschr. anal. Ch. 32, 163.
³¹⁰) Ber. 22 R, 604. ³¹¹) Zeitschr. anal. Ch. 4, 137. ³¹²) Pharm. Centralh. 14,
10. ³¹³) Chem. Ztg. 19, 902. ³¹⁴) Schützenberger, Traité de Chim. 4, 1885, p. 30.
³¹⁵) Ber. 5, 620. ³¹⁶) Ber. 23, 3664. ³¹⁷) Journ. de pharm. 1830, 249. ³¹⁸) Journ.
de pharm. 20, 59. ³¹⁹) Zeitschr. f. pr. Ch. 1, 458. ³²⁰) Journ. f. Chem. u. Pharm.
57, 170. ³²¹) Arch. Pharm. 52, 67. ³²²) B. Schulze, Landw. Vers. Stat. 28, 161.
³²³) Zeitschr. anal. Ch. 24, 614. ³²⁴) Zeitschr. physiol. Ch. 9, 273. ³²⁵) Virchows
Arch. 60, 328. ³²⁶) Centralbl. 1864, 671. ³²⁷) J. pr. Ch. 18, 128. ³²⁸) J. pr.
Ch. 64, 230. ³²⁹) Ann. 61, 370. ³³⁰) J. pr. Ch. 106, 444. ³³¹) Ber. 27 R, 804.
³³²) Compt. rend. 1853, 835. ³³³) J. pr. Ch. 61, 135. ³³⁴) Bull. Acc. roy. de
Belgique 23, 827. ³³⁵) Ber. 11, 1187. ³³⁶) Bull. soc. chim. 32, 50. ³³⁷) Handwörterb.
1. Aufl., S. 205. ³³⁸) Ann. 102, 77. ³³⁹) Chem. Ztg. 17, 99. ³⁴⁰) Chem. Ztg. 17, 245.
³⁴¹) Zeitschr. anal. Ch. 9, 271. ³⁴²) Poggend. Ann. 71, 145. ³⁴³) Ann. 145, 25. ³⁴⁴) Zeit-
schr. anal. Ch. 7, 302. ³⁴⁵) Ann. 76, 88. ³⁴⁶) J. pr. Ch. 71, 175 u. Ann. 108, 378.
³⁴⁷) Wiener Monatsh. 11, 15. ³⁴⁸) Ber. 23 R, 254. ³⁴⁹) Chem. Ztg. 1890, 269.
³⁵⁰) Zeitschr. anal. Ch. 31, 158. ³⁵¹) Zeitschr. anal. Ch. 34, 39. ³⁵²) Journ. chem.
Soc. 1893, I, 1079. ³⁵³) Ber. 25 R, 918. ³⁵⁴) Arch. Pharm. 232, 222. ³⁵⁵) Ber.
28, 427. ³⁵⁶) Chem. Ztg. 1895, 2040. ³⁵⁷) Ann. Suppl. I, 341 (1861). ³⁵⁸) Ann.
ch. phys. V 2, 208. ³⁵⁹) Erdmann, J. pr. Ch. 19, 326. ³⁶⁰) F. Sestini, Zeitschr.
anal. Ch. 4, 51 u. Brügelmann, ebenda 15, 5. ³⁶¹) Zeitschr. anal. Ch. 4, 202.
³⁶²) Rec. trav. chim. 1. 156. ³⁶³) Ann. 101, 344. ³⁶⁴) Ber. 8, 770. ³⁶⁵) Ber. 10,
290. ³⁶⁶) Lezioni di chim. org. 1857, 153. ³⁶⁷) Ann. 195, 293. ³⁶⁸) Ann. 190, 40.
³⁶⁹) Ann. 190, 1. ³⁷⁰) Chem. Ztg. 19, 1143. ³⁷¹) Ann. 116, 1. ³⁷²) Ann. 136,
129. ³⁷³) Ber. 3, 697. ³⁷⁴) Zeitschr. Chem. u. Pharm. 1864, 538. ³⁷⁵) Ann. 203,
237. ³⁷⁶) Centralbl. 1886, 894. ³⁷⁷) Gazz. chim. 21, 163. ³⁷⁸) Ann. 116, 19.
³⁷⁹) Ann. 160, 205. ³⁸⁰) Ann. 146, 301. ³⁸¹) Ann. 190, 37. ³⁸²) Ann. 235, 340.
³⁸³) Chem. News 71, 103. ³⁸⁴) Ann. 223, 184. ³⁸⁵) Journ. pharm. 20, 59.
³⁸⁶) Arch. pharm. 1854, 2. ³⁸⁷) Ann. 116, 28. ³⁸⁸) Ber. 1884, 1576. ³⁸⁹) Zeitschr.
anal. Ch. 28, 58. ³⁹⁰) Zeitschr. anal. Ch. 2, 242. ³⁹¹) Jahresber. 1862, 558.
³⁹²) J. pr. Ch. 108, 268. ³⁹³) J. pr. Ch. 25, 141. ³⁹⁴) Chem. Ztg. 1887, 156.
³⁹⁵) Centralbl. 1874, 439. ³⁹⁶) Compt. rend. 98, 1520. ³⁹⁷) Chem. Gaz. 1849, 245.
³⁹⁸) Ann. 56, 113. ³⁹⁹) Jahresber. 1847/48, 943. ⁴⁰⁰) Poggend. 95, 379. ⁴⁰¹) Ber.
21, 2910. ⁴⁰²) Rep. d. anal. Ch. 6, 631. ⁴⁰³) Quant. Anal. 3. Aufl., S. 239.
⁴⁰⁴) Chem. soc. 1888, I, 889. ⁴⁰⁵) Ber. 23, 2756. ⁴⁰⁶) Ber. 22, 1694. ⁴⁰⁷) Ann.
294, 97. ⁴⁰⁸) Centralbl. 1897, II, 389. ⁴⁰⁹) Arch. f. Hygiene 14, 364. ⁴¹⁰) Zeitschr.

anal. Ch. 81, 214. ⁴¹¹⁾ Ber. 11, 1835. ⁴¹²⁾ Centralbl. 1893, II, 891. ⁴¹³⁾ Centralbl. 1897, II, 1199. ⁴¹⁴⁾ Ann. 278, 151. ⁴¹⁵⁾ Poggend. Ann. 26, 497 u. 84, 325. ⁴¹⁶⁾ Poggend. Ann. 44, 139. ⁴¹⁷⁾ J. pr. Ch. 17, 98. ⁴¹⁸⁾ Poggend. 48, 66. ⁴¹⁹⁾ Centralbl. 12, 209. ⁴²⁰⁾ Jahresber. 1840, 339. ⁴²¹⁾ J. pr. Ch. 27, 129. ⁴²²⁾ J. pr. Ch. 87, 146. ⁴²³⁾ Compt. rend. 11, 287 u. 991; Ann. 38, 141. ⁴²⁴⁾ Compt. rend. 11, 287. ⁴²⁵⁾ Ann. 88, 195. ⁴²⁶⁾ Centralbl. 1841, 307. ⁴²⁷⁾ Ann. ch. phys. III 19, 359. ⁴²⁸⁾ Jahresber. 7, 739. ⁴²⁹⁾ Cimento 5, 321. ⁴³⁰⁾ Ann. 195, 293. ⁴³¹⁾ Ann. 90, 235. ⁴³²⁾ Zeitschr. anal. Ch. 2, 413. ⁴³³⁾ Compt. rend. 56, 446. ⁴³⁴⁾ Zeitschr. anal. Ch. 8, 272. ⁴³⁵⁾ Zeitschr. anal. Ch. 5, 169. ⁴³⁶⁾ Ann. Suppl. 7, 213. ⁴³⁷⁾ Chem. News 51, 277 u. 71, 143. ⁴³⁸⁾ Ber. 9, 1377; Zeitschr. anal. Ch. 17, 1. ⁴³⁹⁾ Wien. Monatsh. 7, 9. ⁴⁴⁰⁾ Chem. Ztg. 1897, 654. ⁴⁴¹⁾ Ann. 228, 301. ⁴⁴²⁾ Ann. 197, 77. ⁴⁴³⁾ Chem. News. 77, 215. ⁴⁴⁴⁾ Ber. 21, 3172. ⁴⁴⁵⁾ Journ. Pharm. 1830, 249. ⁴⁴⁶⁾ Zeitschr. anal. Ch. 8, 83. ⁴⁴⁷⁾ J. pr. Ch. 104, 232. ⁴⁴⁸⁾ Wien. Monatsh. 18, 78. ⁴⁴⁹⁾ Ber. 18, 581. ⁴⁵⁰⁾ Compt. rend. 1842, I, 645. ⁴⁵¹⁾ Cimento 1, 13. ⁴⁵²⁾ Jahresber. 1864. ⁴⁵³⁾ Bull. soc. chim. II, 414. ⁴⁵⁴⁾ Ann. 166, 13. ⁴⁵⁵⁾ Ber. 18, 1641. ⁴⁵⁶⁾ Ber. 22 R, 71. ⁴⁵⁷⁾ Zeitschr. anal. Ch. 28, 79. ⁴⁵⁸⁾ Gazz. chim. 1898, 247. ⁴⁵⁹⁾ Compt. rend. 114, 317. ⁴⁶⁰⁾ Compt. rend. 111, 6. ⁴⁶¹⁾ Ber. 80, 202. ⁴⁶²⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1892, 393. ⁴⁶³⁾ Sill. Am. J. (3) 4, 90. ⁴⁶⁴⁾ Poggend. Ann 71, 145. ⁴⁶⁵⁾ Jahrb. d. Hambg. wissenschaftl. Anst. 12 u. Zeitschr. anal. Ch. 35, 1. ⁴⁶⁶⁾ Poggend. Ann. 85, 424. ⁴⁶⁷⁾ Ann. 76, 88. ⁴⁶⁸⁾ Jahresber. 1865, 733. ⁴⁶⁹⁾ Zeitschr. anal. Ch. 12, 32 u. 176. ⁴⁷⁰⁾ Chem. News 46, 217. ⁴⁷¹⁾ Zeitschr. anal. Ch. 15, 1 u. 16, 1 u. 24. ⁴⁷²⁾ Ber. 10, 1131. ⁴⁷³⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1893, 576. ⁴⁷⁴⁾ Centralbl. 1880, 537. ⁴⁷⁵⁾ Ber. 28 R, 180. ⁴⁷⁶⁾ Zeitschr. anal. Ch. 22, 177 u. 26, 371. ⁴⁷⁷⁾ Ber. 20, 3065. ⁴⁷⁸⁾ Wien. Monatsh. 5, 537. ⁴⁷⁹⁾ Wien. Monatsh. 6, 447. ⁴⁸⁰⁾ Schweigg. Journ. 17, 297. ⁴⁸¹⁾ Ann. 90, 228; Jahresber. 1855, 768. ⁴⁸²⁾ Zeitschr. anal. Ch. 5, 141. ⁴⁸³⁾ Ann. 117, 247. ⁴⁸⁴⁾ J. pr. Ch. 88, 185. ⁴⁸⁵⁾ Jahresber. 1863, 700. ⁴⁸⁶⁾ Zeitschr. anal. Ch. 18, 1. ⁴⁸⁷⁾ Ann. 185, 1. ⁴⁸⁸⁾ Ber. 1, 45; 6, 1000; 7, 1527; Zeitschr. anal. Ch. 6, 136; 7, 272; 15, 371. ⁴⁸⁹⁾ Zeitschr. anal. Ch. 81, 214. ⁴⁹⁰⁾ Ann. ch. phys. 75, 5. ⁴⁹¹⁾ Jahresber. 1839, 261. ⁴⁹²⁾ Zeitschr. anal. Ch. 28, 624. ⁴⁹³⁾ Wien. Monatsh. 11, 486. ⁴⁹⁴⁾ J. pr. Ch. 96, 239. ⁴⁹⁵⁾ Compt. rend. 65, 957. ⁴⁹⁶⁾ Ber. 10, 26. ⁴⁹⁷⁾ Zeitschr. anal. Ch. 17, 409. ⁴⁹⁸⁾ Centralbl. 1878, 741 u. 1879, 218. ⁴⁹⁹⁾ Ann. 288, 375. ⁵⁰⁰⁾ Zeitschr. anal. Ch. 82, 760. ⁵⁰¹⁾ Ann. 275, 92. ⁵⁰²⁾ Zeitschr. anal. Ch. 8, 485. ⁵⁰³⁾ Compt. rend. 109, 904. ⁵⁰⁴⁾ Chem. Ztg. 1893, 130. ⁵⁰⁵⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1892, 170. ⁵⁰⁶⁾ Zeitschr. anal. Ch. 2, 242. ⁵⁰⁷⁾ Dingl. Pol. J. 286, 302. ⁵⁰⁸⁾ Wien. Monatsh. 8, 739. ⁵⁰⁹⁾ Zeitschr. angew. Ch. 1897, 462; Ber. 80, 1590 u. 2861. ⁵¹⁰⁾ Compt. rend. 78, 1395 u. 74, 125. ⁵¹¹⁾ Chem. Ztg. 1885, 452. ⁵¹²⁾ Ann. 226, 25. ⁵¹³⁾ Ber. 12, 1891. ⁵¹⁴⁾ Ann. ch. phys. 22, 265. ⁵¹⁵⁾ Ber. 15, 604. ⁵¹⁶⁾ Wien. Monatsh. 18, 44; G. Neumann. ⁵¹⁷⁾ Wien. Monatsh. 5, 537. ⁵¹⁸⁾ Ber. 27 R, 423. ⁵¹⁹⁾ Poggend. Ann. 44, 138. ⁵²⁰⁾ Ber. 21, 3172. ⁵²¹⁾ Zeitschr. anal. Ch. 26, 588. ⁵²²⁾ Zeitschr. anal. Ch. 84, 244. ⁵²³⁾ Wien. Monatsh. 10, 357. ⁵²⁴⁾ Zeitschr. angew. Ch. 86, 557. ⁵²⁵⁾ Zeitschr. anal. Ch. 2, 242. ⁵²⁶⁾ Wien. Monatsh. 10, 357. ⁵²⁷⁾ Ber. 24, 271. ⁵²⁸⁾ Brief an Liebig v. 23./4. 1841. ⁵²⁹⁾ Zeitschr. anal. Ch. 9, 216. ⁵³⁰⁾ Handwörterb. Suppl. 189. ⁵³¹⁾ Gazz. chim. 24, 150.



Namen-Verzeichnis.

- Abilgaard 8.
Ahrens, C. 87.
Alexander, J. H. 79.
Allen, Alfred H. 86.
Anderlini 28. 107.
André 87.
Angeli, A. 68.
Anschütz 83.
Arago 78.
Arendt 45.
Armstrong 97.
Arnold, C. 45. 54.
Asbóth, v. 56. 64. 65.
Atwater, W. O. 48. 49.
Bailhacker, G. 54.
Baker 99.
Ball, E. M. 48.
Baumhauer, v. 24. 91. 92.
Beilstein 60. 70. 83.
Bender 26. 28. 106.
Bérard 30.
Berthsen 37.
Berthelot 7. 8. 48. 87.
Berthollet 6. 43.
Berzelius 8. 10. 11. 12. 14. 16. 17. 19.
20. 21. 22. 23. 33. 35. 36. 43. 76. 77.
78. 82. 90. 94. 110.
Bettel, W. 51. 52.
Beudant 63.
Bevan 72.
Bineau 44.
Bischof 15.
Blau, F. 29. 37. 42. 103. 105.
Bleier 41.
Bobbierre, A. 48.
Bodländer, G. 41.
Bolas 65.
Bolley, P. A. 71.
Bouis, J. 44.
Boussingault 77.
Boye, E. 45.
Breuer 99.
Brügelmann 63. 88.
Brunner 27. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77.
102.
Buchau, A. 45.
Bunce, J. B. 47.
Bungener, H. 51.
Bunsen 8. 33. 40. 59. 62. 66. 69. 88.
95.
Burckhardt, J. B. 66.
Burton, W. M. 89.
Bussy 10. 26. 30.
Calberla 84.
Carius 58. 66. 67. 68. 69. 70.
Carr 41.
Cavendish 1.
Chapmann 52.
Chaubry, Gaultier de 85.
Chausse, H. 53.
Chenel, L. 57.
Claesson, P. 28. 89.
Clark 64.
Classen 65. 72.
Cloëz, S. 64. 80. 85.
Cooper 52. 73.
Cretier, H. 92.
Cross 72.
Czeczotka, G. 52.
Dabney 45.
Dafert 53. 57.
Daguin 63.
Dam, van 54.
Davy 6. 7. 90.
Debus, H. 64. 88.
Delachanal, B. 63.
Delbrück 38.
Delépine 54.
Delisle 28. 106.
Demel, W. 100.
Denigès, M. G. 53.
Dibbits 22.
Dobbie, J. J. 84.
Dobriner 103.
Döbereiner 12. 13. 23. 30. 32. 37. 74. 90.
Donath, E. 29. 64.
Dorp, van 37. 52.
Dreyfus, E. 52.
Dubrunfaut 99.
Dudley, Wm. L. 84. 102.
Dumas 13. 17. 25. 26. 27. 29. 32. 33.
35. 36. 38. 39. 41. 42. 43. 47. 48. 50.
57. 58. 77. 78. 90. 95. 96. 99. 107. 109.
Dunstan 41.
Dupré 41.
Dyer, B. 54.
Edinger, Alb. 64.
Eiloart 42.
Emich, F. 60. 84.
Engelbrecht, A. 55.
Erdmann 22. 36. 37. 39. 77. 79.
Erlenmeyer 24. 60.
Etard 100.
Fahlberg, C. 63.
Fairley 44.

- Faraday 29. 47.
Feez, W. 66.
Finkler, D. 96.
Fischer, Ferd. 88.
Flavart 46.
Fleissner 83.
Förster, O. 57.
Fourcroy 5.
Fownes 47.
Frank 92.
Frankland 34. 37. 97.
Frentzel, J. 8.
Frerichs, F. 96.
Fresenius, H. 26.
Fresenius, R. 24. 26. 27. 59. 80.
Freydl, Julian 49.
Fries, L. 51.
Fritsch, P. 73. 97.
Fuchs 25.
G
Gamblee 52.
Gassend 48.
Gattermann 40.
Gay-Lussac 9. 12. 13. 23. 29. 30. 32. 34.
43. 74. 90.
Gehrenbeck, Cl. 73.
Geissler 28.
Geppert 8.
Geuther, A. 88.
Gibbs 37.
Gintl, W. F. 23. 63. 97.
Gissmann 99. 100.
Gladding, S. 40.
Glaser 25. 27. 81. 83.
Goldberg, A. 45.
Gorup-Bésanez, v. 70.
Gottlieb 38.
Graebe 29.
Graeger 26.
Grande, E. 41.
Graves, E. E. 87.
Gray, Thomas 34.
Grete, E. A. 52.
Griess, P. 67.
Grinsberg 103.
Grittner, A. 98.
Grouven, H. 46.
Groves 36. 38. 41. 65.
Gruber, O. v. 63.
Guareschi, J. 41.
Gugnet, E. 64.
Gunning 54. 55.
Gustavson, G. 65.
Gyard, A. 45.
H
Haber, F. 103.
Hake 38.
Hamburger, H. J. 65.
Hammersten 62.
Hannin 55.
Hassler, F. 107.
Hawes, G. W. 71.
Heintz, W. 25. 41. 63. 67. 87. 88.
Hempel, W. 7. 8. 38. 41. 64. 87. 96. 109.
Henderson, J. 68.
Henninger, 56.
Henry 16. 18. 34. 35. 36. 61. 62. 69. 84.
90. 93.
Herff, B. v. 45.
Hess 22. 23. 27. 77. 78.
Hett 24.
Heydenhayn, H. 73.
Hobein 26. 28. 106.
Hobson 63.
Hoehnel, M. 64.
Höland, R. 63. 98.
Hofmann, A. W. 24. 25. 49. 79.
Holland, Ph. 36.
Hoogewerff, S. 37. 52.
Hopkins, Cyril G. 55.
Hornberger 48.
Hôte, L' 54.
Houzeau 45.
Hufschmidt, F. 37.
I
Iles, M. W. 63.
Ilinski 41.
J
Jacobsen 29. 59.
Jannasch 97. 107.
Jenkins 42.
Jodlbauer 56.
Johnson, G. St. 42.
Johnson, S. W. 42. 45. 71.
Jowett 41.
K
Kaiser 62.
Kassner 102.
Kekulé 65. 69. 83.
Kerner, G. 65.
Kessler, L. 48.
Kjeldahl 46. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58.
73. 93.
Kipp 37.
Kissling, R. 45. 49.
Klingemann 97.
Klobukowski, W. 66.
Knop 48. 56.
Kochs, W. 67.
König, J. 51.
Kolbe 63.
Koninck, L. de 28. 46. 63.
Kopfer 81. 82. 83. 84. 85. 89. 95. 98.
99. 100. 103.
Kopp, E. 66.
Kraut, K. 70. 98. 104.
Kreusler, U. 28. 37. 42. 46. 48. 55.
Kroecker 7.
Kronbach 29.
Krop 45.
Krüger, Martin 57.
Küster, F. W. 67. 68.
Kuhlberg 70.
Kurbatow 83.
Kyll 28.

Ladenburg, A. 91. 93.
Lander, A. 84.
Landolt 46.
Lapicque 56.
Lassaigne 29.
Laurent, A. 78.
Lautemann 39.
Lavoisier 1. 3. 4. 6. 7. 8. 18. 20. 74. 78.
86. 90.
Leduc, A. 38.
Lehmann 55.
Lenz, W. 64.
Leonard 54.
Lepéz, C. 89. 98. 102. 103.
Levoir 94.
Liebermann, C. 48.
Liebig 12. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23.
25. 26. 27. 28. 30. 31. 32. 33. 34. 35.
36. 37. 39. 42. 43. 62. 69. 70. 73. 75.
76. 77. 78. 81. 82. 89. 95. 106. 110.
Liechti, P. 53.
Lietzenmayer, O. 38.
Limpricht 39.
Lindemann 63.
Linnemann 68.
Lippmann 83.
Liubawin 71.
Löwe, J. 26. 106.
Löwig 62.
Loges, G. 44.
Loiseau, D. 100.
Longchamps 44.
Longl, A. 87.
Ludwig 36. 40.

Märcker 46. 49.
Magnus 24.
Makris, C. 44. 48. 49.
Malfatti, H. 97.
Marais 74.
Marcet, F. 9.
Marchand 22. 26. 36. 37. 77. 79.
Marsh, Ch. W. 60.
Mathesius 27.
Matignon 87.
Maumené, E. J. 92.
Mayer, W. 23.
Meillère, G. 68.
Meldola, R. 53.
Melsens 36. 38.
Mène, Ch. 50. 80.
Menil, du 29. 62.
Mermes, A. 63.
Messinger, Joseph 64. 72. 73. 74.
Meyer, Victor 70. 97. 107.
Michelotti 5. 6.
Mitchel, John 44.
Mitscherlich, A. 93. 97.
Mitscherlich, E. 22. 23. 28. 75. 77.
Mixer, W. G. 87. 88.
Mohr 46.
Morfit, Campbell 79.

Morgen 58.
Moritz, E. R. 53.
Motten 63.
Müller, Alex. 25.
Mulder 26. 28. 35. 47. 48. 62. 65.
Musso 49.

Naschold 39.
Neubauer, C. 65.
Neumann, G. 38. 39.
Nihoul, Ed. 63.
Nöllner, C. 46.
Nölting, E. 60.
Nowack 48.

Okada, K. 73.
Oppenheim, F. 96.
Oser, J. 94.
Otto, R. 63.
Overbeck, O. 69.

Panow 56.
Pastrovich, P. 86.
Payen 78.
Pearson, A. H. 63.
Péligot 44. 88.
Pelletier 29. 32. 90.
Peltzer 68.
Perkin, W. H. 84. 98.
Perrin, G. 102.
Perrot 38.
Persoz, J. 93.
Petersen 48.
Pfeiffer, Th. 51. 55.
Pflüger, 38. 96.
Pfordten, v. d. 97.
Phelps, J. K. 74.
Piria 27. 66. 79. 81. 85.
Piuggari, M. 51.
Planche 58.
Plantamours 43.
Plimpson, R. T. 87.
Plisson, A. 16. 18. 34. 35. 36. 61. 84. 90. 93.
Porret 14. 90.
Posth, W. 29.
Prehn 48.
Price, D. 62.
Prout 14. 15. 16. 23. 74. 75. 90.
Prunier, L. 97.

Quantin 48. 49.

Raikow, N. P. 60.
Ramsay, W. 45.
Rathke 48.
Redtenbacher 62.
Regnault 106.
Reichardt 39.
Reinitzer 39. 40.
Reiset 47.
Reitmaier, O. 45. 55.
Richardson 23. 35. 70.
Rindell 55.
Ritthausen 25. 38. 48. 49. 71.

Rivière, G. 54.
Rivot 63.
Robiquet 58.
Rochleder, F. 25.
Rogers, M. W. 72.
Rogers, R. E. 72.
Roode, R. de 23. 71.
Rose, H. 46. 77. 81. 104.
Roulin 25.
Rube 45.
Ruffle, John 45.
Russell 62. 66.

Salkowski, C. 62.
Salkowski, H. 48.
Sauer, A. 88. 89.
Saugeron, M. 56.
Sausure 5. 6. 7. 74. 75. 90.
Schaller, C. 85.
Schiff, H. 37. 40. 41. 66. 79. 108.
Schiff, S. 26.
Schlicht, A. 64.
Schlösing 95.
Schmidt, E. 46.
Schmidt, M. v. 88.
Schmidt, R. 40.
Schmitz 28.
Schönherr 56.
Schönn 59.
Schott 67.
Schraube, C. 66.
Schrötter 39.
Schützenberger, P. 71.
Schulze, Fr. 10. 51.
Schulze, K. E. 65.
Schuyten, M. C. 66.
Schwarz 40. 86. 98. 99.
Scovell 57.
Seccerbak 56.
Seegen 46. 48. 50.
Selmi 29.
Serullas 17.
Settegast 49.
Siewert 51.
Simpson 36. 42.
Smith, J. H. 56.
Sondén, K. 41.
Sonnenschein 22. 24. 41.
Spica, P. 59.
Sprengel 37. 40.
Stadler, O. 70.
Städel, W. 40.
Stass 43. 77. 78.
Staub 38.
Stein, W. 84.
Steins, W. 27.
Stenhouse 106.
Stock, W. F. Keating 53.

Strecker 48. 69.
Strohmeyer, A. 92.
Stutzer, A. 45. 55.
Sullivans, James O. 34.
Swarts, Fred. 25.

Than, C. v. 6.
Thénard 9. 12. 23. 29. 30. 32. 90.
Thibault 44.
Thibierge 58.
Thiele 74.
Thomas, A. 48.
Thoms 60.
Thorp 34.
Thudichum 38.
Thurmann, H. 51.
Töppler 96.
Trautmann, F. 60.
Tschirikow, A. 88.

Ulsch, R. 54. 56.
Ure, Andrew 13. 14. 15.

Varrentrapp 42. 43. 44. 46. 47. 49. 50.
56. 58.
Vauquelin 61.
Violette, C. 55.
Völcker, A. 71.
Vohl 59.
Volhard 25. 26. 45. 49. 66. 68.

Waage, A. 37.
Wagner, P. 44.
Wagner, Richard L. 51. 64.
Walckers, J. 47.
Walker, J. 68.
Wanklyn 52. 73. 92.
Warren, C. M. 80. 81. 83.
Warren, Thomas F. Bruce 81.
Weidel, H. 88.
Weidenbusch 62.
Weith 59.
Weyl 38.
Wheeler, C. G. 95.
White, J. T. 22.
Wilfarth 53. 56.
Will 42. 43. 44. 45. 46. 47. 49. 50. 56.
58. 87.
Winkler, A. 24. 26. 27.
Wislicenus, J. 86.
Wöhler 12. 31. 43. 69.
Woods, C. D. 48.
Wrampelmayer 53.
Wyndham 41.

Zeise 23. 58. 59. 61. 88.
Zincke 99.
Zsigmondy, R. 70.
Zulkowsky 36. 37. 40. 89. 90. 98. 102. 103.
Zuntz, N. 8.



**THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW**

**AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN
THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY
WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH
DAY AND TO \$1.00 ON THE SEVENTH DAY
OVERDUE.**

AUG 18 1941

LD 21-100m-7,'40 (6936s)

Dennstedt. 80696
Organischen Elementar-
analyse.

DD240
D4

Jan. 19'14. Burt. JAN 26 1914
FEB 19 1915 *James* FEB 16 1915
FEB 24 1919 *Stewart* AUG 9 1920
AUG 18 1941 *James* AUG 18 1941

YD 04900

DD240
D4
80696

25m-5, '13

