

Hat man die Absicht, stärkeres Feuer zu geben, d. h. den Zug zu vermehren, so wird der Ofen etwas auf die Seite geneigt und ein plattes Ziegelstück an zwei Stellen untergeschoben.

### Specielles Verfahren.

Die Verbrennungsröhre wird nöthigenfalls mit Wasser ausgewaschen und mit Papier, womit man einen Glasstab umwickelt hat, ausgetrocknet; nach dem Ausziehen und Zuschmelzen der Spitze wird sie sehr heiss gemacht, und eine lange engere Röhre bis auf das verschlossene Ende eingesteckt, Fig. 33. Indem man nun mit

Fig. 33.



dem Munde die Luft aus der engeren Röhre herauszieht, wird mit derselben der letzte Rest von Feuchtigkeit hinweggenommen. Die trockne Röhre wird mit etwas heissem Kupferoxyd zuletzt noch ausgespült, und dieses auf die Seite gethan. Damit man ein bestimmtes Maass für die Quantität hat, welche man mit der Substanz mischen will, füllt man jetzt die Röhre zu  $\frac{3}{4}$  ihrer Länge mit reinem Kupferoxyd aus dem Tiegel an, in dem es frisch geglüht wurde, wobei man vermeiden muss, es mit irgend einer fremden Materie in Berührung zu bringen; dieses Kupferoxyd ist bestimmt, mit der zu verbrennenden Substanz gemischt zu werden.

Die Mischung fester Materien geschieht meistens in einem heissen, tiefen Porzellanmörser mit glattem,

jedoch mattem Boden; der Mörser wird vorher mit reinem Kupferoxyd ausgerieben und dieses auf die Seite gethan; man schüttet die abgewogene Substanz in den Porzellanmörser und spült nun das Röhren, worin sie gewogen wurde, mit Kupferoxyd sorgfältig nach; war das Röhren mit der Substanz nur tarirt, so wird es nach dem Ausschütten derselben in den Mörser bei Seite gethan, und nach vollendeter Mischung zurückgewogen. Man vertheilt zuerst die Substanz mit wenig Kupferoxyd, mischt so innig als möglich und setzt nach und nach die ganze Quantität Kupferoxyd zu, welche man in die Verbrennungsröhre eingefüllt hatte.

Das Mischen muss mit der geringsten Anstrengung bewerkstelligt werden können; die Substanz und das Kupferoxyd müssen deshalb, die erstere vor dem Wiegen, das letztere vor dem zweiten schwächeren Ausglühen, in ein feines Pulver verwandelt werden. Enthält das Kupferoxyd harte Körner, so lässt sich die Mischung nicht innig machen; es geschieht dann häufig, dass die Pistille von denselben abspringt, wodurch Theile der Mischung aus dem Mörser herausgeschleudert werden. Wenn man bei der Mischung den Mörser auf einen Bogen von glattem weissen Papier stellt, so kann man leicht sehen, ob man etwas von der Mischung verloren hat oder nicht.

Die Mischung wird aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre gefüllt, mit der Vorsicht, dass man zuerst etwa einen halben Zoll reines Kupferoxyd auf den Boden derselben bringt; der Mörser wird mit reinem Kupferoxyd nachgerieben und ausgespült, und ausser diesem wird die Röhre bis 1 Zoll von der Mündung mit reinem Kupferoxyd aufgefüllt. Bei Fig. 34 (s. f. S.) sind die

Längen der verschiedenen Lagen von reinem Kupfer-

Fig. 34.

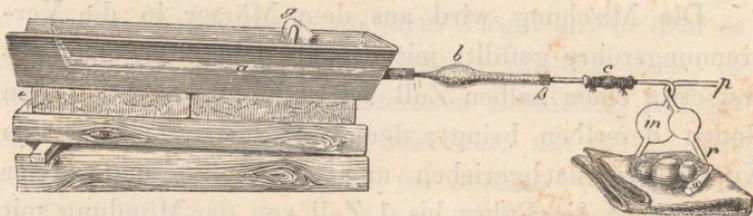


oxyd, Mischung, Nachspülung und wieder reinem Oxyd durch Striche ungefähr angedeutet.

Der Korkstöpsel, welcher die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre verbindet, wird mit einem leichten Hammer weich geklopft, wodurch er äusserst elastisch wird; nachdem das Loch hindurchgebohrt und er vollkommen zugerichtet ist, trocknet man ihn einige Stunden lang im Wasserbade, oder besser noch im Luftbade bei 120°; in höherer Temperatur getrocknet verliert der Kork seine Elasticität und wird brüchig; er muss mit einiger Mühe in die Oeffnung der Verbrennungsröhre passen, und seine weiche Beschaffenheit erlaubt die Anwendung einer gewissen Gewalt, ohne den Apparat selbst der Gefahr des Zerbrechens auszusetzen.

Die Verbrennungsröhre und Chlorcalciumröhre müssen genau horizontal oder etwas gegen den Kaliapparat geneigt gelegt werden, damit das in dem engen Theile der letzteren sich sammelnde Wasser von selbst hineinfliesst; man legt zu diesem Zweck den hinteren Theil des Ofens etwas höher, als den vorderen. Fig. 35 zeigt

Fig. 35.



die zur Verbrennung hergerichteten und zusammenge-

fügten Theile der Vorrichtung. *a* ist die Verbrennungsröhre, *b* die Chlorcalciumröhre, welche durch ein Kautschukröhrchen mit *m*, der grösseren Kugel des Kaliapparates, in Verbindung steht, *e* ist ein Ziegelstein, *f* ein daruntergeschobenes Stück Eisen, um dem Ofen eine nach dem Kaliapparate geneigte Lage zu geben.

Die Verbrennungsröhre wird, ehe sie mit der Chlorcalciumröhre verbunden wird, mehrmals flach auf einen ebenen Tisch stark aufgeklopft; man hat mit Vorsicht darauf zu achten, dass über dem Kupferoxyd ein Luft-raum vorhanden ist, welcher den gasförmigen Producten einen Ausgang gestattet; es geschieht sonst häufig, dass das Kupferoxyd hervorgeschleudert wird, oder dass sich die Röhre am hinteren Theil verstopft. Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass bei dieser Disposition die Verbrennung nicht minder vollkommen ist, selbst wenn die Substanzen noch so reich an Kohlenstoff sind.

Der vordere Theil der Verbrennungsröhre enthält reines Kupferoxyd; dieses muss zuerst in starkes Glühen gebracht werden, ehe man den Theil, welcher die Mischung enthält, mit Kohlen umgiebt.

Ehe man aber überhaupt die Verbrennung beginnt, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich versichert, ob alle Verbindungen luftdicht schliessen.

Um dies zu erfahren, zieht man vermittelst der Saugröhre, Fig. 36, mit dem Munde eine kleine Quantität

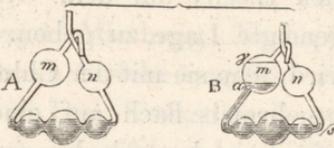
Fig. 36.



Luft aus dem zusammengefügtten Apparate heraus; eine natürliche Folge davon ist, dass bei dem Aufhören des Ziehens eine gewisse Quantität Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m* tritt. Der Stand der Flüssigkeit ist demnach darin etwa um  $1\frac{1}{2}$  Zoll höher, als in dem

entgegengesetzten Schenkel, wie dieses deutlich an Fig. 37, *B*, beobachtet werden kann, wo  $\alpha$  und  $\beta$  den Stand der Kalilauge bezeichnen. Bleibt dieser Stand

Fig. 37.



nicht eine Zeitlang unverändert, sinkt also die Kalilauge in den mittleren Theil des Apparates (Fig. 37, *A*) hinab, so dringt entweder durch das Kautschukröhrchen oder

durch den Korkstöpsel Luft in den Apparat hinein; sie müssen in diesem Falle mit besseren vertauscht werden.

Man umgibt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen; man hat, wenn die Röhre nicht feucht ist oder Knoten enthält, nie ein Zerspringen derselben zu befürchten. Ist das Kupferoxyd nicht ganz trocken, so sieht man sogleich bei der ersten Einwirkung der Wärme einen mehr oder minder bemerkbaren Beschlag an dem vorderen leeren Ende der Röhre *a*, welcher einen Zoll lang aus dem Ofen hervorragt; in diesem Falle kann man darauf rechnen, dass die Wasserstoffbestimmung etwas zu hoch ausfallen wird.

Um das Herabfallen der Kohlen zu vermeiden und um die übrigen Theile der Röhre vor der Einwirkung

Fig. 38.



des Feuers zu schützen, dient der doppelte Schirm, Fig. 35, *g* (s. S. 24); er wird aus starkem Eisenblech nach der Oeffnung des Ofens ausgeschnitten, und man giebt ihm die Form Fig. 38.

Man stellt den Schirm hinter dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre, der reines Kupferoxyd enthält, auf, und nachdem dieser Theil der Röhre rothglühend ist, wird er um  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll nach dem hinteren Theile zurückgerückt, und dieser Theil mit Feuer umgeben;

wie weit man ihn jedesmal zurückrücken muss, richtet sich nach der Schnelligkeit der Gasentwicklung. Jedemal müssen so viel glühende Kohlen auf einmal angelegt werden, dass die Röhre, ganz davon umgeben, schnell glühend werden muss. Auch wenn die Gasentwicklung anfänglich stärker ist, als man sie zu haben wünscht, darf man die einmal angelegten Kohlen nicht wieder entfernen; sie wird durch die Wegnahme derselben nur in seltenen Fällen verlangsamt, aber die Verbrennung kann dadurch unvollkommen gemacht werden; man muss die Gasentwicklung durch Erhitzen von kürzeren Stellen der Röhre zu reguliren suchen.

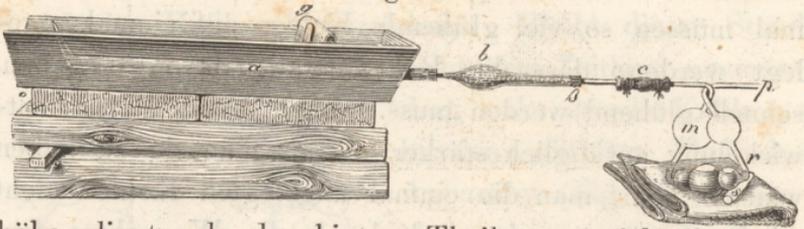
Der vordere, aus dem Ofen hervorragende, leere Theil der Verbrennungsröhre muss während des ganzen Verlaufes der Verbrennung so heiss erhalten werden, dass sich nicht die kleinste Quantität Wasser darin condensiren kann; man ist in diesem Falle vor einem Verlust an Wasser vollkommen sicher.

Die Verbrennung würde am regelmässigsten vor sich gehen, wenn man dem Glase der Verbrennungsröhre alle Wärmeleitfähigkeit benehmen könnte; dies ist nun nicht der Fall, man kann aber nicht aufmerksam genug darauf seyn, dass man jedesmal nur kurze Strecken der Verbrennungsröhre zum Glühen bringt; die Gasblasen müssen ununterbrochen, doch nicht zu rasch auf einander folgen. Wenn die Anzahl der Träger der Verbrennungsröhre zu gering ist, so biegt sich zuweilen ein Stück der Verbrennungsröhre; ein Aufblasen derselben hat man aber in keinem Falle zu befürchten, indem der Druck der Flüssigkeit, den das Gas zu überwinden hat, auf das möglicherweise weich gewordene Gas zu gering ist.

Die Stellung des Kaliapparates während der Verbrennung ist aus Fig. 39 (s. f. S.) ersichtlich. Man schiebt

unter *r* ein Stück Kork *s* unter, so dass dieser Theil etwas

Fig. 39.



höher liegt, als der hintere Theil; man giebt ihm eine weiche Unterlage, am besten eine Serviette. Wenn die ganze Verbrennungsröhre zu Ende der Operation mit glühenden Kohlen umgeben ist, erhöht man die Temperatur in der ganzen Länge des Ofens, von unten,

Fig. 40.



indem man der Luft Zutritt zu dem Roste gestattet, und von oben vermittelst des Windfächers. Sobald die Gasentwicklung schwächer wird, entfernt man das Korkstück und giebt dem Kaliapparate die horizontale Stellung Fig. 40, A.

Man sieht in diesem Zeitpunkte, ob die Verbrennung vollkommen gelungen oder fehlerhaft ist; hört die Gasentwicklung auf einmal auf, so kann man der vollkommenen Verbrennung sicher seyn; dauert sie hingegen in Pausen längere Zeit fort, so war die Mischung nicht sorgfältig genug gemacht; man kann auf einen Verlust in der Kohlenstoffbestimmung sicher rechnen.

Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, steigt die Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m*; die Einrichtung dieser Kugel entfernt jede Gefahr eines Zurücksteigens der Flüssigkeit in die Chlorcalciumröhre, und macht, dass man sich in der jetzt vorzunehmenden Operation nicht zu übereilen braucht. Wenn näm-

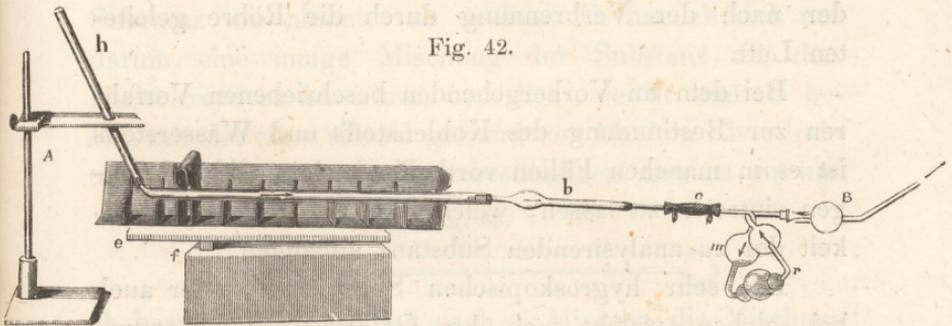
lich diese Kugel bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, hört alles weitere Steigen derselben auf, der untere Theil des Kaliapparates steht, wie bemerkt, horizontal, er ist zur Hälfte leer, und es tritt von da an Luft in die Kugel *m*, Fig. 40, *B*.  $\gamma$  deutet die Höhe an, bis zu welcher die Kalilauge steigen kann. Hat sie diesen Punkt erreicht, so steht dem Eintreten der Luft nichts mehr im Wege.

Man entfernt jetzt die Kohlen, welche den hinteren Theil der Verbrennungsröhre und die gebogene Spitze um-

geben und schneidet diese Spitze ab. Am besten geschieht dies mittelst einer kleinen Zange, Fig. 41, mit welcher man die äusserste Spitze abkneipt. Auf die offene Spitze steckt man eine passende, 15—20 Zoll lange Röhre *h*, welche durch den Halter Fig. 42, *A* getragen wird.



Fig. 42.



Die Oeffnung des Kaliapparates verbindet man durch einen kleinen ausgefeilten Korkstöpsel mit der Saugröhre (Fig. 28, s. S. 19) und zieht mit dem Munde eine gewisse Portion Luft durch den Kaliapparat, dem man die nämliche Stellung, wie während der Verbrennung, wiedergegeben hat. Alle Kohlensäure und der Wasserdampf, die in

dem Apparate zurückgeblieben sind, werden nun von dem Kali und dem Chlorcalcium absorbirt. Fig. 42 (s. S. 29) stellt den Moment des Durchziehens von Luft dar. Man fasst den Kaliapparat bei *r* mit der Linken und hebt diesen Theil ein wenig; mit der Rechten hält man die Saugröhre *B*.

Man bemerkt bei diesem Hindurchziehen der Luft bei der vollkommenen Verbrennung nicht den mindesten Geschmack, bei unvollkommener ist er mehr oder weniger brenzlich; man kann von dem letzteren nicht in allen Fällen auf eine misslungene Analyse schliessen, denn sehr oft weichen zwei Analysen nicht im geringsten von einander ab, obwohl man in der einen geschmackloses Gas erhalten hat, und in der andern nicht.

Wenn sich bei der Verbrennung sehr kohlereicher Substanzen etwas Kohle auf das reducirte Kupfer abgesetzt hat, so verbrennt diese auf Kosten des Sauerstoffs der nach der Verbrennung durch die Röhre geleiteten Luft.

Bei dem im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist es in manchen Fällen vortheilhaft einige Abänderungen eintreten zu lassen, welche von der Eigenthümlichkeit der zu analysirenden Substanz abhängen.

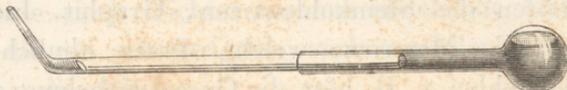
Bei sehr hygroskopischen Substanzen, oder auch bei solchen, welche man ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen darf, verfährt man in folgender Weise. Man füllt das noch fast glühend heisse Kupferoxyd in eine an einem Ende zugeschmolzene, weite Glasröhre, Fig. 43, ein, die man nach dem Abkühlen des offenen Endes mit einem Kork luftdicht verschliesst und lässt es darin vollständig erkalten. Nachdem dies geschehen, führt man die gereinigte

und getrocknete Verbrennungsröhre, wie Fig. 44 zeigt,

Fig. 43.

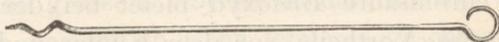


Fig. 44.



in die mit Kupferoxyd gefüllte Röhre ein und lässt eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht davon hineinfallen. Aus dem, mit der zu analysirenden Substanz gefüllten und tarirten Röhrchen schüttet man nun die zur Analyse nothwendige Menge in die Verbrennungsröhre ein, verschliesst letztere mit einem Kork und erfährt durch sofortiges Zurückwiegen des Röhrchens die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz. Man füllt hierauf in gleicher Weise wie früher etwa 5 Zoll Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, wobei man Sorge trägt, die oben haftenden Theilchen der zu analysirenden Substanz mit hinunter zu spülen. Es handelt sich nun darum, eine innige Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd zu bewirken, und dies erreicht man am besten mittelst eines einmal gewundenen blanken Eisendrahtes, Fig. 45, den man unter beständigem Drehen auf und

Fig. 45.



ab bewegt; meistens ist nach 6 Minuten die Mischung vollendet. Wenn gleich nach diesem Verfahren, welches zuerst Mitscherlich, später Erdmann, Marchand und Bunsen anwandten, keine so innige Mischung, wie im Mörser erreicht wird, so genügt dieselbe doch in vielen Fällen, besonders wenn zuletzt noch Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet wird.

Es giebt einige Materien, bei welchen eine genaue

Bestimmung des Kohlenstoffs unmöglich ist, wenn man sich zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient. Dazu gehören die Steinkohlenarten, Graphit, Indigo, Ulmin und alle Materien, welche diesen ähnlich sind. Bei Steinkohlen z. B. hört die Gasentwicklung zu Ende der Verbrennung nicht auf, sie wird wohl nach und nach langsamer, aber selbst eine Stunde nachher, wenn sehr starkes Feuer gegeben worden war, steigt die Kalilauge nicht zurück.

Die Ursache liegt unstreitig darin, dass die Verbrennung ungleich ist. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickeln sich brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Umgebung jedes einzelnen Stäubchens der Substanz reduciren, und es bleibt eine zu grosse Menge von Kohle zurück, als dass diese durch Cementation verbrennen könnte.

In allen diesen Fällen muss das gewöhnliche Verfahren der Verbrennung eine Abänderung erleiden; solche Körper verbrennt man entweder mit chromsaurem Bleioxyd oder mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

#### Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd.

Das chromsaure Bleioxyd bietet bei der Verbrennung mehrere Vortheile vor dem Kupferoxyd dar. Es ist nicht hygroskopisch und kann daher, ohne dass man eine Anziehung von Wasser zu befürchten hat, in dem gelinde erwärmten Mörser mit der organischen Substanz gemischt werden. Da es beim Glühen schmilzt, so kommt es mit der zu verbrennenden Substanz in innigere Berührung als das starre Kupferoxyd; ausserdem entwickelt es bei starker Glühhitze allmählig Sauerstoffgas, in welchem etwa abgeschiedene Kohletheilchen