

beschriebene Weise ausführen. Häufig enthalten aber organische Stoffe noch andere Elemente, welche entweder einen wesentlichen Bestandtheil der organischen Substanz ausmachen, wie z. B. der Stickstoff und Schwefel in vielen Thierstoffen, oder welche nur damit zu einer leicht trennbaren Verbindung vereinigt sind, wie z. B. die Salze der organischen Säuren mit Metalloxyden. Um in solchen Körpern den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu bestimmen, verfährt man im Allgemeinen in der beschriebenen Weise, nur bringt man einige von der Natur des ausserdem vorhandenen Elements abhängige Veränderungen an, welche im Folgenden ausführlich beschrieben sind.

#### Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung stickstoffhaltiger organischer Körper.

Ob eine Materie Stickstoff enthält oder nicht, sieht man bei der Bestimmung des Kohlenstoffs; denn in diesem Falle gehen durch den Kaliapparat während des ganzen Verlaufs der Verbrennung Gasblasen hindurch, welche von der Kalilauge nicht absorbirt werden. Bei der Verbrennung der meisten stickstoffhaltigen Körper mit Kupferoxyd entwickelt sich der Stickstoff als Gas in unverbundenem Zustande, gemengt mit der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser; bei den Verbrennungen anderer, namentlich solcher, welche Salpetersäure oder überhaupt viel Sauerstoff enthalten, bildet sich Stickstoffoxydgas. Das Stickstoffoxydgas wird von der Kalilauge zum Theil aufgenommen und veranlasst dadurch einen Fehler in der Kohlenstoffbestimmung. Wenn man nach beendigter Verbrennung Luft durch den Apparat saugt,

so bemerkt man in diesem Falle deutlich durch den Geruch die Gegenwart von Stickoxyd.

Man thut daher gut, vor der Verbrennung sich über die An- oder Abwesenheit von Stickstoff in der zu untersuchenden Substanz Aufschluss zu verschaffen, was auf verschiedene Weise geschehen kann.

Die meisten stickstoffhaltigen Substanzen entwickeln, wenn man sie mit Kalihydrat oder Natronkalk erhitzt, Ammoniak, welches leicht durch den Geruch oder die bekannten Reagentien erkannt wird. Schmilzt man daher eine kleine Probe der Substanz mit ihrem 4—10fachen Gewicht Kalihydrat in einer Proberöhre und bemerkt dabei einen deutlichen Geruch nach Ammoniak, so ist die Substanz stickstoffhaltig. Geringe Mengen von Stickstoff (2—3 Proc.) lassen sich auf diese Weise in einer organischen Substanz nicht mehr mit Sicherheit nachweisen; solche sind aber auch auf die Bestimmung des Kohlenstoffs ohne Einfluss.

Die geringste Menge von Stickstoff in einer organischen Substanz lässt sich, nach Lassaigne, auf die Weise entdecken, dass man eine Probe davon mit einem Stückchen Kalium in einer Proberöhre zusammenschmilzt, nach dem Erkalten Wasser zusetzt und die Lösung mit etwas oxydirtem Eisenvitriol zum Kochen erhitzt. Uebersättigt man hierauf mit verdünnter Salzsäure, so zeigt ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) einen Gehalt von Stickstoff an. Bei sehr geringen Stickstoffmengen erscheint nur eine blaugrüne Färbung der Lösung.

Bei denjenigen organischen Körpern, welche Salpetersäure oder andere Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich durch Erhitzen mit Kalihydrat der Stickstoffgehalt nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Substanzen geben meistens, wenn man sie für sich erhitzt, rothe

Dämpfe aus; mengt man solche Körper mit ein wenig Kali, so tritt beim Erhitzen über der Spirituslampe Verpuffung ein.

Hat man auf eine oder die andere Weise einen Stickstoffgehalt in der zu prüfenden Substanz gefunden, so muss man bei der Verbrennung den durch die Bildung von Stickoxydgas entstehenden Fehler zu vermeiden suchen, indem man sowohl die Menge des sich bildenden Stickoxydgases möglichst verkleinert, als auch das entstandene zersetzt. Vielfache Beobachtungen haben gezeigt, dass um so weniger Stickoxydgas entsteht, je langsamer die Verbrennung vor sich geht. Bei Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd oder im Sauerstoffstrom wird ferner weit mehr Stickoxydgas gebildet, als bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Man vermeidet daher bei stickstoffhaltigen Körpern die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd und von Sauerstoffgas, und verbrennt möglichst langsam mit Kupferoxyd.

Das Stickoxydgas wird von glühendem Kupfer in der Art zersetzt, dass sich Kupferoxyd und Stickgas bildet; das bei der Verbrennung entstehende Stickoxydgas wird daher durch Ueberleiten über glühendes Kupfer zerstört. Zu diesem Zwecke wählt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper längere Verbrennungsröhren, füllt sie wie gewöhnlich mit der zu analysirenden Substanz und mit Kupferoxyd, bis auf 5 Zoll von dem vorderen Ende an, und bringt hierauf eine Lage Kupferdrehspäne oder ein dünnes, mehrfach zusammengerolltes Kupferblech in die Röhre.

Es ist wesentlich, dass die Kupferdrehspäne oder das Kupferblech eine rein metallische Oberfläche besitzen, was man dadurch erreicht, dass man sie an der Luft bis zum Schwarzwerden glüht und das hierdurch gebildete

Oxyd wieder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reducirt. Am besten giebt man den Drehspänen nach dem Glühen an der Luft durch Einpressen in eine Röhre eine cylindrische Form, so dass sie später leicht in die Verbrennungsröhre eingebracht werden können. Da das fein zertheilte metallische Kupfer viel Wasser auf seiner Oberfläche condensirt, so muss es unmittelbar aus dem heissen Luft- oder Wasserbade in die Verbrennungsröhre eingefüllt werden.

Bei der Verbrennung wird zuerst das vorn befindliche metallische Kupfer zum Glühen erhitzt und hierauf, wie gewöhnlich, weiter mit dem Erhitzen der Röhre fortgeschritten. Während der ganzen Verbrennung muss das metallische Kupfer stark glühen, weil nur in diesem Falle das Stickoxyd von dem Kupfer zersetzt wird.

Bildet sich viel Stickoxydgas, wie z. B. bei Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd, so ist es, selbst bei einer langen Schicht von Kupferdrehspänen, kaum möglich, sämtliches Stickoxyd zu zersetzen.

### Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung schwefelhaltiger organischer Körper.

Organische Körper, welche Schwefel enthalten, wie xanthogensaure Salze, Taurin etc., geben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd schweflige Säure, welche von der Kalilauge aufgenommen wird und das Gewicht derselben vermehrt.

Die Gegenwart von Schwefel in einem organischen Körper lässt sich stets mit Sicherheit ermitteln, wenn man denselben mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Salpeter schmilzt. In allen Fällen entsteht hierbei, wenn Schwefel vorhanden ist, schwefelsaures Kali, welches,