

von Analyse, in welcher eine grössere Genauigkeit erreicht werden kann.

### Wasserstoff.

Der einzige Fehler, mit welchem die beschriebene Methode hinsichtlich der Bestimmung des Wasserstoffs behaftet ist, rührt von dem Wassergehalt der Luft her, welche man nach der Verbrennung durch den Apparat streichen lässt, in der Absicht, um die Kohlensäure hinauszutreiben.

Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass die Quantität des Wassers, welche von dem Chlorcalcium aus der Luft aufgenommen wird, für 200 Cubikcentimeter Luft nie über 5 oder 6 Milligrm. beträgt; dies macht mithin 0,55 bis 0,66 Milligrm. Wasserstoff aus. Dieser Ueberschuss vertheilt sich nun auf 3 bis 500 Milligrm. Substanz, er ist gleich gross für eine Substanz, welche viel oder wenig Wasserstoff enthält. Ist die verbrannte Materie reich an Wasserstoff und ist ihr Atomgewicht klein, so wird in dem nämlichen Verhältniss dieser Fehler kleiner, als 1 Aeq. Wasserstoff; in diesem Falle ist man über die Anzahl der Atome des Wasserstoffs nicht in Ungewissheit. Ein Beispiel wird dies deutlich machen:

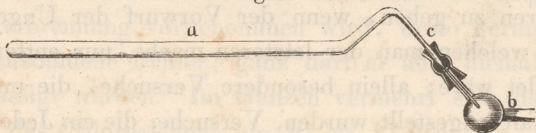
100 Theile Aceton (Essiggeist) liefern im Mittel 94,23 Wasser, nach der Theorie sollte man 93,10 Wasser erhalten, die Analyse gab also 1,1 Wasser oder 0,13 Proc. Wasserstoff im Ueberschuss. Das Atomgewicht des Essiggeistes ist nun 29; wenn man diese Quantität verbrannt hätte, so würde man im Ganzen 0,038 Wasserstoff zu viel erhalten haben; da nun das Aequivalent Wasserstoff 1 wiegt, so sieht man, dass der Fehler weit

unter einem Aequivalent beträgt, und dass er mithin vernachlässigt werden muss, um so mehr, indem man die Ursache des Fehlers und die Grenzen, in welche er eingeschlossen ist, kennt.

Wenn man nach der eben beschriebenen Methode verfährt, hat man also unter allen Umständen einen Ueberschuss von Wasserstoff in der Analyse zu erwarten, welcher nur 0,1 bis 0,2 Proc. Wasserstoff beträgt; man hat also nur dann die Bestimmung des Wasserstoffs für genau zu halten, wenn dieser Ueberschuss nicht grösser ist als 0,2 Proc.

Berzelius und dessen Schüler ziehen die Verbindungsweise der Verbrennungsröhre mit der Chlorcalcium-

Fig. 59.



röhre, welche Fig. 59 abgebildet ist, der Anwendung eines trocknen Korkstöpsels vor, aber man bewirkt hierdurch bedeutende Schwierigkeiten in der Ausführung, ohne irgend einen Vorzug. Die ausgezogene Spitze ist nämlich sehr dünn und zerbrechlich, die unbedeutendste Erschütterung des Apparates macht, dass sie abbricht und dass man Zeit und Mühe verloren geben muss.

Wenn die Spitze der Verbrennungsröhre nicht tief in die Kugel der Chlorcalciumröhre hineinreicht, so ist es häufig der Fall, dass sich ein Tropfen Wasser zwischen den Wänden beider Röhren hinaufzieht, und man findet bei dem Abbinden das Kautschukröhrchen inwendig nass, was natürlich eine Verwerfung der Wasserstoffbestimmung zur Folge hat.

Das Abschneiden der Spitze, das Hinwegnehmen der Kautschukröhre, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, Glühen der Spitze etc., alles dieses sind ausführbare Operationen, aber sie sind von der Art, dass man Unfällen ausgesetzt ist.

Der Grund, warum Berzelius und die Anhänger dieser Verbindungsmethode einen so unnöthigen Aufwand von Mühe und Geschicklichkeit in Anspruch nehmen, ist nun angeblich die hygroskopische Eigenschaft des Korkes, welcher, so behauptet man, das aus der Luft aufgenommene Wasser bei dem Erhitzen in der Verbrennungsröhre abgibt.

Es ist keine Frage, dass wir uns entschliessen müssten, dieser Verbindungsröhre den Vorzug vor der einfacheren zu geben, wenn der Vorwurf der Ungenauigkeit, welchen man der letzteren macht, nur entfernt begründet wäre; allein besondere Versuche, die mit aller Sorgfalt angestellt wurden, Versuche, die ein Jeder, dem es darum zu thun ist, sich über diesen Punkt Gewissheit zu verschaffen, leicht wiederholen kann, haben bewiesen, dass, wenn der Kork in einem Luftbad bei  $120^{\circ}$  getrocknet und sodann mit trocknen Fingern in die Verbrennungsröhre eingepasst wird, dass dieser Kork beim Erhitzen der Verbrennungsröhre, während man trockne Luft durch den ganzen Apparat sehr langsam streichen lässt, kein Wasser abgibt; denn das Gewicht der Chlorcalciumröhre ändert sich nicht um 1 Milligramm.

Die Erfahrung eines jeden Tages beweist, dass die Wasserstoffbestimmungen, nach der Verbindungsmethode von Berzelius angestellt, nicht im Entferntesten genauer sind; man kann sogar in den meisten Fällen behaupten, dass sie weniger scharfe Resultate geben.

Wir sind, und dies muss ganz besonders hier her-

vorgehoben werden, gegen die Verbindungsmethode von Berzelius, weil nach derselben die organische Analyse in den meisten Händen die Genauigkeit und Zuverlässigkeit verliert, die man ihr nach der beschriebenen Methode geben kann, und weil sie dem Arbeiten mit dem Apparate die Einfachheit nimmt und ihn nur einer verhältnissmässig kleineren Anzahl von Experimentatoren zugänglich macht.

Die Wasserstoffbestimmung wird ungenau, wenn man eine Chlorverbindung verbrennt und sich hierbei zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; das sich bildende Kupferchlorür verflüchtigt sich mit der Kohlensäure und den Wasserdämpfen, setzt sich in der Chlorcalciumröhre ab und vermehrt das Gewicht derselben. Je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto geringer ist der entstandene Fehler, ganz darf er aber niemals vernachlässigt werden. Im Ganzen vermehrt sich das Gewicht des Chlorcalciums um 10 bis 15 Milligrm.

Ganz besonders muss man bei dieser Art von Körpern auf die Mässigung des Luftstromes nach der Beendigung der Verbrennung bedacht seyn; wenn die durch den Kaliapparat durchgehenden Luftblasen einigermassen schnell einander folgen, so sieht man das Kupferchlorür in weissen Dämpfen selbst durch die Kalilauge hindurchgehen, und man empfindet im Munde den ekelhaften metallischen Geschmack der Kupfersalze.

Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd kann dieser Fehler völlig vermieden werden.

Die Chlorcalciumröhren müssen, wenn man sie nicht verlieren will, sogleich nach dem Gebrauche entleert werden; geschieht dies nicht, so krystallisirt die concentrirte Auflösung des Chlorcalciums in dem Wasser, was

sich bei der Verbrennung gebildet hat, und die Kugel der Röhre wird dadurch gesprengt.

### Bestimmung des Stickstoffs.

Bei Analysen stickstoffhaltiger Körper wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben worden, ausgemittelt, und die Bestimmung des Stickstoffs ist alsdann der Gegenstand eines besonderen Versuches, in welchem auf die anderen Bestandtheile keine Rücksicht genommen wird.

Als Regel bei den Stickstoffbestimmungen hat man Folgendes zu beachten: Je inniger und sorgfältiger die Mischung mit Kupferoxyd gemacht ist, und je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto sicherer ist man vor einer Einmischung von Stickoxydgas. Um nur einen Massstab zu geben, wie man zu verfahren hat, soll hier bemerkt werden, dass die Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz doppelt so viel Zeit in Anspruch nimmt, als die Verbrennung einer stickstofffreien erfordert.

Die Verfahrensweisen, welche man in der Stickstoffbestimmung zu befolgen hat, sind verschieden und mehr oder weniger einfach, je nach der Quantität des Stickstoffs, welcher in der Substanz enthalten ist.

Jeder Stickstoffbestimmung muss die qualitative Analyse des Gasgemenges vorhergehen, welches sich bei der Verbrennung der Substanz entwickelt; die Kenntniss des relativen Volumenverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure reicht in den meisten Fällen hin, um den Stickstoffgehalt darnach zu berechnen, und die Anwendung eines besonderen Verfahrens ist in diesem Falle völlig überflüssig. Der Apparat, welcher dazu dient, ist höchst