

saures Blei und Jodnatrium umwandeln lässt. Diese Umwandlung beruht jedoch nicht auf einfacher Umsetzung, sondern auf Massenwirkung, denn erst bei Zusatz von nahezu 2 Molekülen SO_3Na_2 auf 1 Mol. PbJ_2 ist die Umwandlung vollständig. Zinno giebt auch an, dass durch Einwirkung von Jod auf schweflige Säure eine Flüssigkeit erhalten werde, die mit essigsauerm Blei einen weissen Niederschlag gibt. Dies ist allerdings richtig, doch beruht die Reaction nicht auf Bildung von Jodschwefelsäure, sondern darauf, dass auch Jodblei durch überschüssige schweflige Säure in der Kälte nur theilweise, in der Wärme fast vollständig in schwefligsaures Blei und freie Jodwasserstoffsäure übergeführt wird. So wurden 49.0 C.C. concentrirte wässrige, schweflige Säure mit 0.7 Grm. PbJ_2 in ein Kölbchen eingeschmolzen und 4 Tage lang sich selbst überlassen; das Filtrat enthielt dann 0,307 Grm. Jod, während in dem Jodblei 0.3857 Grm. Jod enthalten waren. Der unlösliche Rückstand war dabei fast vollständig weiss geworden. Es scheint uns diese Wirkung des schwefligsauren Natrons und der schwefligen Säure von einigem Interesse; die schweflige Säure muss jedenfalls eine grössere Affinität zu dem Blei haben als Jodwasserstoffsäure. Weitere Zahlenangaben werden wir später mittheilen. Auch die übrigen Methoden, die Zinno zur Bildung der Jodschwefelsäure angiebt, werden wir einer Prüfung unterwerfen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

272. A. Mitscherlich: Eine direkte Bestimmung der Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung.

(Eingegangen am 20. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren wurde von mir eine Methode der Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in organischen Körpern mittelst Verbrennung durch Chlor angewendet¹⁾. Durch Benutzung von Kaliumplatinchlorid statt des Chlors wurde diese Methode so verbessert, dass ausser den genannten Metalloiden auch Kohlenstoff zugleich durch eine Verbrennung bestimmt werden konnte²⁾. Es hatten diese Analysen mehrere Uebelstände, wie das unangenehme Arbeiten mit Chlor, die Entstehung von Chlorkohlenstoffen und die verhältnissmässig mühsame Ausführung. Eine Reihe von kleineren Untersuchungen, die mit diesen Arbeiten zusammenhängen, werde ich seiner Zeit veröffentlichen. Jetzt ist es mir gelungen, eine Methode ausfindig

1) Poggendorff's Annalen der Physik u. s. w. Bd. 130. S. 536. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie Jahrg. 1867.

2) Diese Berichte 1868.

zu machen, die im Allgemeinen nicht langwieriger und schwieriger ist wie die Verbrennung der organischen Körper durch Kupferoxyd, welche aber gestattet, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff vorzüglich Sauerstoff, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und wahrscheinlich auch Stickstoff durch eine Analyse direkt und genau zu bestimmen.

Um dieses auszuführen, werden die Kohlenstoffverbindungen mit Quecksilberoxyd verbrannt. Unter der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd zerlegt wird, entsteht hierbei Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägung der Kohlensäure und des Wassers wird wie gewöhnlich Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; durch Wägung des Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff festgestellt, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen derselben von der in der Kohlensäure und in dem Wasser vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der zu untersuchenden Kohlenstoffverbindung gefunden. Es wird hierbei also die Quantität Sauerstoff einer organischen Verbindung nicht durch den Verlust, sondern durch Wägungen ermittelt. Ist Chlor, Brom oder Jod in den zu untersuchenden Körpern vorhanden, so verbinden diese sich bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber und werden durch Wägung bestimmt. Schwefel und Phosphor in organischen Körpern werden beim Erhitzen mit dem genannten Oxyde in schwefel- und phosphorsaures Quecksilberoxyd übergeführt, aus dem die Menge derselben berechnet wird.

Zu einer grösseren Zahl von Verbrennungen reicht meist ein Rohr von gut gekühltem, nicht schwer schmelzbarem Glase aus. Für die Untersuchung bleibt es an beiden Seiten offen.

Das zu den Analysen gebrauchte Quecksilberoxyd ist zum Theil das chemisch reine, rothe, pulverförmige des Handels und zum Theil rothes Quecksilberoxyd in Stücken, welches man ab und zu mit dem letzteren zugleich bekommt, und welches leicht dadurch bereitet werden kann, dass man das pulverförmige mit concentrirter Salpetersäure versetzt und nachher von dieser durch Erhitzen wieder befreit.

Die atmosphärische Luft im Verbrennungsrohr, welche beim Erwärmen das metallische Quecksilber etwas oxydiren würde, wird durch Stickstoff ausgetrieben. Um diesen zweckmässig darzustellen und stets rein zu behalten, wird in einen fast ganz mit atmosphärischer Luft gefüllten Glasgasometer Stickoxyd hineingelassen, bis ein schwacher Ueberschuss desselben vorhanden ist. Dieser letztere wird beim Gebrauch des Stickstoffs durch Chromsäure und Zinnchlorür wieder vollständig entfernt.

Als Verbrennungsöfen können die gewöhnlichen benutzt werden. Die Wärme aber, welche dem Verbrennungsrohr bei diesen meist nur von unten zugeführt wird, muss mehr von den Seiten hinzutreten, damit nicht an den zu stark erhitzten Stellen Quecksilberoxyd zerlegt

wird, und damit stets die Färbung des oberen Quecksilberoxydes erkennen lässt, dass die Temperatur an keiner Stelle zu hoch ist.

Während die Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser gewogen werden, wird das Quecksilberoxyd im Verbrennungsrohr bis zur dunkelbraunen Färbung in einem Strom von trockener atmosphärischer Luft erhitzt, und die Theile der Apparate, die feucht sein könnten, werden durch gelindes Erwärmen getrocknet. Nach dem Erkalten werden die zu untersuchenden Substanzen in das Quecksilberoxyd gebracht und mit diesem innig gemengt. Eine solche Mischung ist für den Verlauf der Untersuchung von vorzüglicher Bedeutung, weil, je inniger dieselbe stattgefunden hat, desto besser die Analyse von statten geht. Nach dieser Operation wird das Verbrennungsrohr mit gereinigtem Stickstoff gefüllt und die Substanz nach Absperrung dieses Gases durch Erhitzen des Quecksilberoxydes bis beinahe zur schwärzlichen Färbung verbrannt.

Nachdem die Verbrennung vollständig erfolgt ist, werden die Gasarten durch Stickstoff aus dem Rohr gedrängt, die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure entfernt und das gebildete Quecksilber durch einen stärkeren Stickstoffstrom in ein gewogenes Rohr sublimirt und in diesem bestimmt.

Bei der Verbrennung von Nitroverbindungen entsteht Stickoxyd. Um die Menge dieses Gases zu ermitteln, wird zwischen den Absorptionsapparat für Kohlensäure und den für Wasser ein gewogener Apparat mit Chromsäure und Zinnchlorür gebracht. Aus dem aufgenommenen Stickoxyd wird dann der Sauerstoff gefunden und in Rechnung gezogen.

Wie oben angeführt, wird nach beendigter Analyse Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff bestimmt.

Bei der Analyse von chlor-, brom- oder jodhaltigen Körpern wird die Verbrennung in gleicher Weise, wie oben angegeben, ausgeführt. Nach Beendigung derselben sublimirt statt des Quecksilbers ein Gemenge der Quecksilberverbindungen der genannten Körper mit metallischem Quecksilber in das gewogene Rohr. In diesem Gemenge wird die Quantität des Chlors, Broms und Jods aus den Verbindungen mit Quecksilber, sowie die des zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoffs aus dem gesammten Quecksilber bestimmt.

Bei schwefel- und phosphorhaltigen Körpern entsteht durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd Schwefel- und Phosphorsäure, welche nach der Verbrennung aus dem Quecksilberoxyd durch Kali ausgezogen werden. Die Bestimmung der Quantität dieser Metalloide aus den Kalisalzen geschieht nach bekannten Methoden.

Nach oben angegebenem Verfahren sind aus den verschiedenen Gruppen von organischen Verbindungen eine grosse Anzahl Körper analysirt worden. Für alle hat sich dasselbe brauchbar gezeigt.

Die Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs stehen den gebräuchlichen Methoden in keiner Weise nach. Der Gesamtfehler einer Analyse darf ein halbes Procent nicht übersteigen. Der gestattete Raum erlaubt es hier leider nicht, eine ausführliche Beschreibung der Methode und eine Reihe von Analysen zu geben, durch welche erst ein Urtheil über dieselbe gefällt werden kann. In andern Zeitschriften wird das beschriebene Verfahren mit den ausgeführten Analysen demnächst ausführlich und durch Zeichnungen erläutert veröffentlicht werden.

Münden, Juli 1873.

273. C. Engler: Ueber das Anilido-Acetonitril.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer in den *Annalen der Chemie und Pharmacie* (Bd. CXLIX, S. 296) veröffentlichten Abhandlung über nitrirte und amidirte Nitrile habe ich gelegentlich auch eine kurze Notiz über die Darstellung des einfach gechlorten Acetonitrils gegeben. Die dort über diese Verbindung gemachten Angaben sind allerdings, wie Hr. L. Bisschopinck in seiner Mittheilung über die gechlorten Acetonitrile (diese *Ber.* VI, S. 731) richtig bemerkt, noch sehr unvollständig, machen aber auch keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit. Ich bemerkte damals, dass ich beabsichtigte, mit dem Monochloracetonitril weitere Versuche anzustellen, wurde aber durch andere Arbeiten an Vollendung derselben verhindert, weshalb ich jetzt, da ich in nächster Zeit mich mit diesem Gegenstande nicht befassen kann, diejenigen Resultate veröffentlichte, welche mir jene Versuche ergaben, und die ich auch schon vor längerer Zeit in einer Sitzung der Gesellschaft mündlich mitgetheilt habe.

Das Monochloracetonitril, welches ich zu den folgenden Versuchen verwandte, stellte ich durch Destillation eines Gemisches molekularer Mengen Chloracetamids und wasserfreier Phosphorsäure dar. Da bei der ersten Destillation noch Monochloracetamid mit überdestillirt, muss zur Darstellung des reinen Productes noch zweimal Phosphorsäure destillirt werden. Die von Bisschopinck über die Eigenschaften des Monochloracetonitrils gemachten Angaben stimmen mit den von mir gefundenen ziemlich gut überein; eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, vom spec. Gew. 1.193 bei 20°. Der Siedepunkt liegt nach meinen Beobachtungen bei 126—127°, während Bisschopinck 123—124° angiebt; auch ist die Flüssigkeit, entgegen der Angabe dieses Chemikers, nicht ohne Zersetzung flüchtig; bei jeder Destillation tritt etwas Salzsäure auf.