

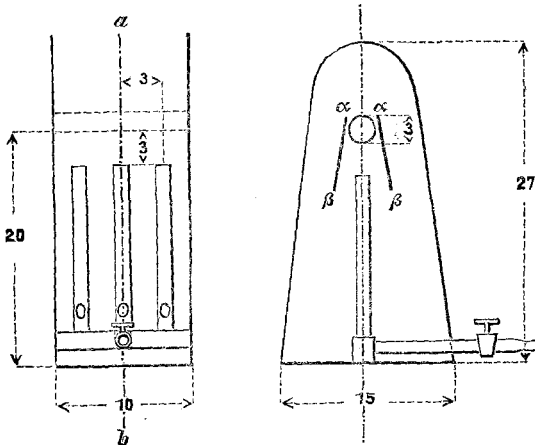
362. Ferdinand Kopfer: Ueber die Anwendung des Platins bei der Elementaranalyse.

(Eingegangen am 2. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die bekannte Tendenz des Platins, Gase, insbesondere Sauerstoffgas auf seiner Oberfläche in grösserer Menge zu verdichten, wodurch es äusserst energische Verbrennungserscheinungen hervorzurufen geeignet ist, veranlassten mich, die Anwendung dieses Metalls bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen zu versuchen.

Nachdem ich schon vor einiger Zeit mehrere, in dieser Richtung angestellte Versuche veröffentlicht¹⁾, ist es mir neuerdings gelungen, das dort beschriebene Verfahren bedeutend zu vereinfachen und demselben, zunächst allerdings nur für Körper, welche neben Kohlenstoff

Fig. 1.



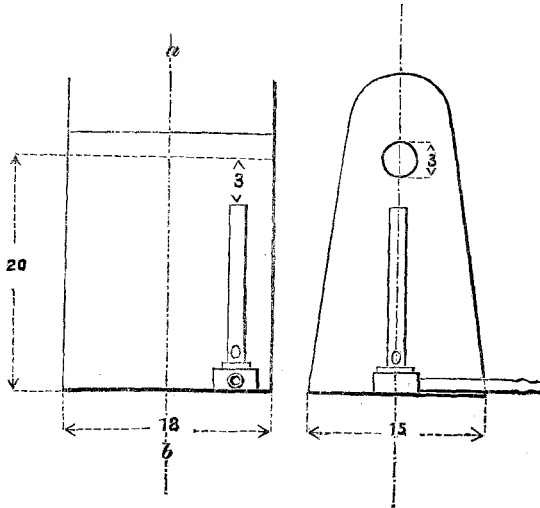
höchstens noch Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, eine Sicherheit zu geben, welche ihm entschieden den Vorzug vor der alten Methode mit Kupferoxyd zuspricht. Ob sich mein Verfahren so modificiren lässt, dass es die Elementaranalyse von Kohlenstoffverbindungen ermöglicht, welche Chlor, Brom, Schwefel, Stickstoff oder andere Elemente enthalten, darüber werde ich später berichten.

Die Verbrennungen geschehen im Sauerstoffstrom. Als Verbrennungsofen dienen 2 Kästen aus Eisenblech. Der eine derselben (Fig. 1) enthält 3 Bunsen'sche Brenner auf einem gemeinschaftlichen Fusse.

¹⁾ On the use of platin in the ultimate Analysis of Carbon compounds by F. Kopfer, Journ. of chem. Soc., May 1876.

Die Flammen werden durch einen Schornstein, wie dies in Fig. 1 durch die Striche $\alpha\beta$ angedeutet ist, vor äusserem Zug geschützt. In dem anderen Kasten (Fig. 2) befindet sich ein beweglicher Brenner

Fig. 2.

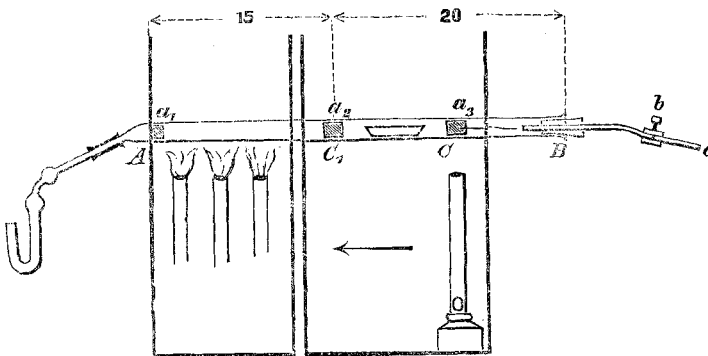


mit vierkantigem Fusse, der sich in einem Schlitten vorwärts und rückwärts schieben lässt. Alles Ubrige wird aus den Figuren klar. Die Dimensionen sind in Centimetern angegeben.

I. Analyse fester Körper, welche nicht unzersetzt flüchtig sind.

Hierbei bedient man sich einer Verbrennungsröhre von etwa 35 Cm. Länge; ihr innerer Durchmesser betrage 1.3 Cm. Die Röhre

Fig. 3.



ist bei A (Fig. 3), wo das gewogene Chlorcalciumrohr mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch angepasst wird, zu einer Spitze

ausgezogen. Bei *B* tritt der Sauerstoffstrom ein; a_1 , a_2 und a_3 sind Asbestpropfen, welche der Reinlichkeit halber mit Platinblech umwickelt sind; a_3 soll ein Wegschleudern kleiner Kohletheilchen während der Verbrennung verhindern. Zwischen a_1 und a_2 befinden sich 5 Gramm Platinschwarz, welches man mit einer genügenden Menge von wolligem Asbest gemischt hat¹⁾, so dass die Verbrennungsröhre ihrem ganzen Querschnitte nach damit angefüllt ist. Der Raum zwischen a_2 und a_3 ist zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit der zu analysirenden Substanz bestimmt. Von aussen ist die Röhre zwischen a_1 und a_2 3- bis 4 mal mit Eisendrahtnetz umwickelt. Der andere Theil der Röhre liegt nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz, so dass man den Gang der Verbrennung mit dem Auge verfolgen kann. Durch diese Vorrichtungen schützt man die Verbrennungsröhre vor zu starker Hitze und ist in den Stand gesetzt, mit einer und derselben Röhre eine grössere Anzahl Analysen auszuführen.

Bei Anstellung der Analyse werden die beiden, als Verbrennungsofen dienenden Kasten dicht an einander gerückt, wie dies in Fig. 3 durch die dicken Striche angedeutet ist. Die Röhre, welche vorher im trockenen Luftstrom erhitzt worden und in demselben erkaltet war, wird an der Seite *B* durch den Schraubenquetschhahn *b*, an der Seite *A* mit einem Glasstopfen vollständig verschlossen und so an die Waage gebracht. Hier entfernt man den Stopfen *B*, nimmt den Asbestpfropf a_3 und das Glüschiffchen heraus, giebt a_3 wieder in die Röhre und verstopft bei *B*, während man das Abwägen der analysirenden Substanz vornimmt. Ist dies geschehen, so öffnet man bei *B*, nimmt a_3 heraus, führt das Schiffchen ein, schiebt a_3 nach und verstopft wieder. Dann bringt man die Röhre im Verbrennungsofen in die richtige Lage und verbindet den Gummischlauch *c* mit dem Wasch- und Trocken-Apparat, welchen der Sauerstoffstrom zu passiren hat, bevor er durch *B* in die Röhre eintritt. Dieser Apparat besteht aus einer etwa 60 Cm. langen, 3 Cm. weiten Glasröhre, die, mit Chlorcalcium gefüllt, auf der einen Seite mit der Verbrennungsröhre, auf der anderen mittelbar durch Kalikugeln mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung gebracht werden kann. Die Röhre wird in aufrechter Stellung gehalten und sind die Kalikugeln am oberen Ende vermittelt eines durchbohrten Korks und Siegellack luftdicht eingepasst. Mit Hülfe dieser Vorrichtung lässt sich die Geschwindigkeit des Gasstroms während der Verbrennung durch den Schraubenquetschhahn *b* sehr bequem reguliren.

Nachdem man bei *A* die gewogenen Absorptionsapparate angepasst und sich überzeugt hat, dass alle Verbindungen luftdicht schliessen,

¹⁾ Am besten bereitet man sich diese Mischung, indem man den fein zerschnittenen Asbest mit den 5 Gr. Platinschwarz in ein Präparatenglas bringt, den eingeschlienen Glasstopfen aufsetzt und nun tüchtig umschüttelt.

fängt man an einen nicht zu langsamen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen zu lassen, so etwa, dass in der Secunde 2 bis 3 Gasblasen die Kalikugeln des Waschapparates verlassen. Hierauf zündet man die 3 Brenner bei *A* an, wobei man die Flammen so regulirt, dass ihre Höhe nicht mehr als 4 Cm. beträgt. Die so erzielte Hitze genügt vollständig in allen Fällen. Dann beginnt man, von *C* ausgehend, die Substanz zu erhitzen. Man giebt eine tüchtige Flamme, die noch etwa 2 Cm. über den oberen Rand der Röhre hinausschlägt und schiebt den Brenner nach und nach in der Richtung des Pfeils fort, bis er sich schliesslich bei C_1 befindet. Zuerst schmilzt die Substanz, dann findet Zersetzung statt, die Masse färbt sich dunkler, Kohle wird abgeschieden unter Freiwerden von dicken Dämpfen, die zum grossen Theil in dem kälteren Theile C_1 der Röhre wieder verdichtet werden. Endlich verbrennt die abgeschiedene Kohle unter Funkensprühen. Nun wird der Sauerstoff im Apparat wieder durch Luft ersetzt, indem man den Sauerstoffbehälter verschliesst und die Kalikugeln des Waschapparates mit einem Luft enthaltenden Gasometer in Verbindung setzt. Schliesslich dreht man das Leuchtgas ab, lässt im Luftstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Verbrennungsröhre bei *A* mit einem Glasstopfen. Dieselbe ist nun wieder vollständig in demselben Zustande wie vor dem Versuch und eine neue Analyse kann sofort vorgenommen werden.

Nach diesem Verfahren habe ich Zucker und Zimmtsäurestyryläther analysirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

1) Zucker.

0.2769 Gr. Zucker geben 0.4270 Gr. Kohlensäure u. 0.1636 Gr. Wasser
 0.2536 - - - 0.4004 - - - 0.1719 - -

Man hat also für die procentische Zusammensetzung des Zuckers:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	42.06	42.13	42.1
Wasserstoff	6.51	6.63	6.43
Sauerstoff	51.43	51.24	51.47
	100.00	100.00	100.00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte eine Stunde. Die Zeit ist gerechnet vom Anzünden der Brenner bei *A* bis zum Abnehmen der Absorptionsapparate.

2) Zimmtsäurestyryläther oder Styracin $\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_9H_9 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O$

0.2666 Gr. Styracin geben 0.8000 Gr. Kohlensäure u. 0.1451 Gr. Wasser
 0.2230 - - - 0.6676 - - - 0.1181 - -
 0.2028 - - - 0.6071 - - - 0.1076 - -

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Styrcins:

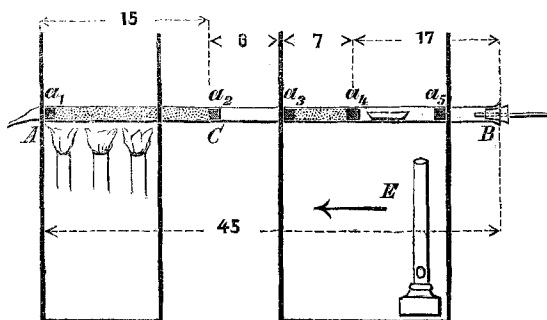
	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	81.84	81.65	81.72	81.82
Wasserstoff	6.05	5.88	5.89	6.06
Sauerstoff	12.11	12.47	12.39	12.12.
	100.00	100.00	100.00	100.00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde. Die Zeit ist gerechnet wie oben.

II. Analyse von Flüssigkeiten und von unzersetzt flüchtigen festen Körpern.

Für diese Kohlenstoffverbindungen scheint die oben beschriebene Verbrennungsröhre nicht auszureichen. Mehrere Versuche mit Naphthalin ergaben ganz unbrauchbare Resultate. Man kann die Temperatur bei C_1 nicht genügend mässigen und deshalb geht die Verflüchtigung

Fig. 4.



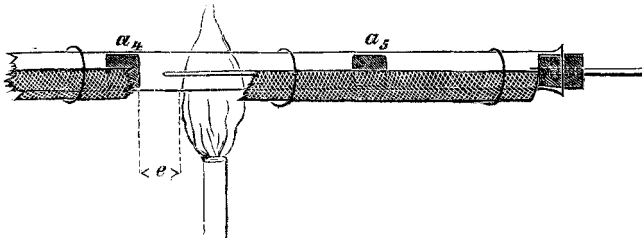
der Substanz so rasch von Statten, dass das Platin an einigen Stellen in heftiges Glühen geräth und ein beträchtlicher Theil der Substanz unzersetzt durch die Röhre destillirt.

Sehr genaue Resultate erhält man dagegen, wenn man sich einer Verbrennungsröhre bedient, wie sie in Fig. 4 dargestellt ist. a_1 , a_2 , a_3 , a_4 und a_5 sind Asbestpfropfen, mit Platinblech umwickelt. Der Raum zwischen a_1 und a_2 wird geradeso wie oben von 5 Gr. Platinschwarz, das man mit Asbest gemischt hat, vollständig ausgefüllt. Zwischen a_2 und a_3 ist die Röhre leer, dagegen befindet sich zwischen a_3 und a_4 eine Mischung von 3 Gr. Platinschwarz mit der genügenden Menge wolligen Asbestes. Dann folgt die Stelle für das Glübschiffchen oder das Glasröhrchen mit der zu analysirenden Substanz und schliesslich der Asbestpfropf a_5 . Die Stellung der Kästen ist in der Figur

durch dicke Striche angedeutet. Von aussen ist die Verbrennungsröhre von a_1 bis a_2 mit 3 bis 4fachem Drahtnetz umkleidet, während der übrige Theil derselben in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz liegt. Die Dimensionen sind in der Figur, in Centimetern ausgedrückt, angegeben.

Ist die zu analysirende Substanz ein fester Körper, wie z. B. Naphtalin, so wird dieselbe wie oben im Porzellanschiffchen abgewogen, ist sie dagegen eine Flüssigkeit, so bedient man sich hierzu eines Glasröhrchens welches am einen Ende zugeschmolzen, am anderen aber zu einer Spitze ausgezogen ist. — Man wiegt dasselbe zuerst leer, erwärmt es und taucht die Spitze in die Flüssigkeit ein, lässt etwas davon aufsaugen, schmilzt die Spitze zu und wiegt wieder. Dann bricht man die Spitze ab und führt das Röhrchen, die Oeffnung nach den Absorptionsapparaten gerichtet, in die Verbrennungsröhre ein, schiebt den Propf a_3 nach und verstopft die Röhre bei B . Hierauf bringt man die Verbrennungsröhre in die richtige Lage, wie in Fig. 4 angedeutet, passt die gewogenen Absorptionsapparate an und fängt an einen regelmässigen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen

Fig. 5.



zu lassen. Nun zündet man die 3 Brenner bei A an, wobei man dafür sorgt, dass die Höhe der Flammen nicht mehr wie 4 Cm. beträgt. Von E ausgehend, erhitze man nun die Substanz und schreitet in der Richtung des Pfeils fort bis der Brenner unter der Mitte des Porzellanschiffchens oder Glasröhrchens steht. Die Substanz verflüchtigt sich unzersetzt und wird in dem Raum zwischen a_3 und a_4 wieder condensirt und vollständig von dem Platin-Asbest aufgesogen. Diese Operation dauert etwa 10 Minuten. Ist Alles aus dem Schiffchen oder der Röhrchen verschwunden, so giebt man, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, dem einzelnen Brenner für die nächsten 40 Minuten eine ganz bestimmte Stellung. Bei der Analyse des Naphtalins stelle ich denselben so, dass die Entfernung e (Fig. 5) des äusseren Flammenrandes von dem Pfropf a_4 etwa 0.5 Cm. beträgt. Für Toluol ist $e = 1.5$ Cm., für Xylol $e = 1$ Cm. u. dgl. Die Flamme darf ungefähr 2 Cm. über den oberen Rand der Verbrennungsröhre hinaus-schlagen.

Nachdem diese 40 Minuten verflossen, ist die Verbrennung gewöhnlich beendet und man kann den einzelnen Brenner in der Richtung des Pfeils weiterschieben, um etwa in dem kälteren Theil *C* der Röhre verdichtetes Wasser nach dem Chlorcalciumrohr zu schaffen. Zu gleicher Zeit wechselt man die Gasometer und lässt nun wieder Luft durch die Apparate streichen. Schliesslich dreht man das Leuchtgas ab lässt im Luftstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Verbrennungsröhre bei *A* mit einem Glasstopfen.

Nach diesem, von dem unter I. geschilderten wenig verschiedenen, Verfahren habe ich Naphtalin, Toluol und Xylol analysirt und dabei folgende Resultate erhalten.

1) Naphtalin $C_{10}H_8$.

0.1569 Gr. Naphtalin geben 0.5384 Gr. Kohlensäure u. 0.0882 Gr. Wasser
 0.1833 " " " 0.6301 " " " 0.1018 " "
 0.1641 " " " 0.5633 " " " 0.0928 " "

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Naphtalins:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	93.58	93.70	93.63	93.75
Wasserstoff	6.23	6.17	6.28	6.25
	99.82	99.87	99.90	100.00

Diese Versuche dauern je $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Zeit ist gerechnet wie oben.

2) Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$

0.1842 Gr. Toluol geben 0.6161 Gr. Kohlensäure und 0.1413 Gr. Wasser
 0.2519 " " " 0.8411 " " " 0.1952 " "
 0.2402 " " " 0.8020 " " " 0.1872 " "

Man hat also für die procentische Zusammensetzung des Toluols:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	90.22	91.07	91.06	91.30
Wasserstoff	8.54	8.61	8.66	8.70
	99.76	99.67	99.72	100.00

Die erste dieser Verbrennungen dauerte $1\frac{1}{4}$, die beiden letzten $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Zeit ist berechnet wie oben.

3) Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$.

0.2194 Gr. Xylol geben 0.7248 Gr. Kohlensäure u. 0.1924 Gr. Wasser,
 0.2554 - - - 0.8419 - - - 0.2266 - - -
 0.2238 - - - 0.7388 - - - 0.1976 - - -

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Xylols:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	90.1	89.9	90.08	90.57
Wasserstoff	9.7	9.86	9.81	9.43
	99.8	99.76	99.89	100.00

Jede dieser Verbrennungen dauerte $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Zeit ist gerechnet wie oben.

Obgleich hier die gefundenen Zahlen den berechneten nicht genügend nahe kommen, so ist dies nicht etwa einer Mangelhaftigkeit der Methode, sondern vielmehr der offenbaren Unreinheit der angewandten Substanz zuzuschreiben, denn die durch die Versuche erhaltenen Zahlen stimmen unter sich sehr genau und ihre Summe ist nahezu 100, welches letztere nicht der Fall sein könnte, wäre die Oxydation eine unvollständige gewesen.

Am besten bedient man sich in allen Fällen einer Verbrennungsröhre, wie sie unter II (Fig. 4) beschrieben ist. Man hat dann nicht nöthig, den Gang der Verbrennung sorgfältig zu beobachten, was unbedingt erforderlich ist, wenn man einen Körper wie z. B. Styracin mittelst der in Fig. 3 dargestellten Verbrennungsröhre analysirt. Bei Anwendung der längeren Röhre kann man beliebig rasch die flüchtigen Zersetzungsprodukte einer solchen Substanz abdestilliren. Dieselben verdichten sich zwischen a_3 und a_4 (Fig. 4) und dann giebt man dem einzelnen Breuner, je nach der Beschaffenheit der angewandten Substanz, eine feste Stellung und überlässt den ganzen Apparat eine Zeit lang sich selbst. Die hierbei erzielten Resultate lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wie dies oben zu Genüge dargethan ist.

Dass es wirklich das Platin ist, welches die vollständige Oxydation bewirkt, wurde dadurch nachgewiesen, dass Zucker einmal in einer leeren Röhre, ein anderesmal in einer mit reinen Asbest, anstatt mit der Platinmischung beschickten Röhre in der gleichen Weise wie unter I beschrieben, der Verbrennung unterworfen wurde. Die Flüssigkeit in den Kalikugeln färbten sich rothgelb und wenn dann die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate als Wasser und Kohlen-säure in Rechnung gezogen wurden, stellte sich heraus, dass der gefundene Kohlenstoffgehalt bedeutende Abweichungen von der berechneten Zahl zeigte. Da nun Zucker ein sehr sauerstoffreicher Körper ist, so steht zu erwarten, dass sich die so zu erhaltenden Resultate noch ungünstiger gestalten für Substanzen, welche mehr Kohlenstoff enthalten, insbesondere für Kohlenwasserstoffe. Es ist also unzweifelhaft das Platin, welches vermöge seiner Tendenz Sauerstoff auf sein

Oberfläche zu verdichten, die vollständige Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen bewirkt.

Nun bleibt noch übrig, die verschiedenen Vorzüge des beschriebenen Verfahrens vor der alten Liebig'schen Methode und der Glaser'schen Modification derselben hervorzuheben. Es sind dies folgende:

- 1) Gasersparniss.
- 2) Bedeutende Ersparniss an Glasröhren. Es war mir möglich in einer und derselben Röhre 17 Verbrennungen, in einer anderen, die ich noch im Gebrauch habe, 8 derselben vorzunehmen.
- 3) Der Gang der Verbrennung lässt sich mit dem Auge verfolgen.
- 4) Vermeidung des theuren Verbrennungsofens. Die beiden beschriebenen Eisenblechkästen kosten mit dem Brennern etwa 20 Mark.
- 5) Eine nur einmalige Anschaffung von höchstens 8 Gr. Platinschwarz und 5 Gr. Platinblech, welches den Stopfen a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 als äussere Hülle dient, ermöglicht die Ausführung unzähliger Verbrennungen. Die Oberflächenwirkung des Platinschwarz, welches sich allerdings mit der Zeit in Platinschwamm verwandelt, bleibt immer energisch genug, um eine vollständige Oxydation der zu analysirenden Kohlenstoffverbindungen zu vermitteln.

Vor der alten Liebig'schen Methode hat mein Verfahren ausserdem noch den Vorzug, dass die Verbrennungsröhre nach dem Versuch in ganz denselben Zustande ist wie vorher, man also die jedesmalige frische Beschickung der Röhre vermeidet.

Universitäts-Laboratorium zu Giessen, 24. Aug. 1876.

363. G. Kühnemann: Ueber die organischen Bestandtheile der Gerste und des Malzes.

(Eingegangen am 4. Sept.; verlesen in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.)

Das von mir in der Gerste nachgewiesene Sinistrin verschwindet grösstentheils bei der Keimung derselben; man kann aber nach dem Würzekochen dasselbe bemerken, wenn die gekeimte Gerste, resp. das Darmmalz nicht vollkommen regelmässig gekeimt hatte, oder, wie es oft vorkommt, hieranter zerbrochene und nicht keimungsfähige Körner enthalten sind. Es entsteht dann bei dem Erkalten der Würze eine ziemlich starke schwebende Trübung und scheidet sich Sinistrin nebst anderen Substanzen aus. Ein Theil des Sinistrins bleibt jedoch gelöst und bringt sowohl bei der Vergärung der Würze Störung hervor als auch im fertigen Biere schwebende Trübungen. Das Sinistrin hat nämlich die Eigenschaft, sich im heissen Wasser, wenn auch nicht in sehr grosser Menge, blank aufzulösen, scheidet