

Was die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge bei der Titration anbetrifft, verweisen wir auf unsere oben erwähnte Abhandlung, welche wir in nächster Zeit ergänzen werden.

Aachen, am 12. August 1890.

443. Josef Messinger: Zur Kohlenstoffbestimmung organischer Substanzen auf nassem Wege.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure, ist von mir in diesen Berichten XXI, 2910 ausführlich beschrieben worden. Obzwar ich seitdem sowohl aus diesen Berichten, als auch aus Privatmittheilungen ersehen konnte, dass auch Andere nach meinem Verfahren befriedigende Resultate erhalten haben, war ich dennoch bemüht, die Mannichfaltigkeit der organischen Substanzen in Betracht genommen, Verbindungen verschiedener Körperklassen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

In der That stieß ich auf Substanzen, bei denen constant 0.8—1 pCt. zu wenig Kohlenstoff erhalten wurde¹⁾, also ein ganz geringer Theil des Kohlenstoffes nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenoxyd, beziehungsweise in Form von Kohlenwasserstoffen entw. Der Versuch, das entweichende Gasgemenge durch ein zweites Kölbchen von Chromsäure und Schwefelsäure streichen zu lassen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate, da das einmal gebildete Kohlenoxyd durch Chromsäure und Schwefelsäure nicht mehr zu Kohlendioxyd oxydirt wird. Es blieb nichts anderes übrig, als das Gasgemisch durch ein schwach erhitztes Röhrchen mit Kupferoxyd, welches mit Bleichromat gemischt wurde, streichen zu lassen, wobei man durchgehends gute Resultate erzielt. Es genügt eine 15 cm lange Schicht, welche von einem Dreibrenner schwach erhitzt wird. Das Verbrennungsrohr wird auf beiden Enden ausgezogen und braucht so zu sagen nie erneut zu werden, mag die Substanz ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor

¹⁾ Hr. Prof. Kjeldahl theilte mir privatim mit, dass er nach meiner Methode bei einigen Substanzen wohl den richtigen Gehalt an Kohlenstoff erhielt, bei einigen anderen nicht.

oder Halogen enthalten. Bei halogenhaltigen Substanzen kann zur grösseren Vorsicht nach dem Rohr eine kleine Waschflasche mit Jodkalilösung eingeschaltet werden, obzwar selbst bei raschen Zersetzungen kaum eine schwache Gelbfärbung der Jodkalilösung beobachtet werden konnte.

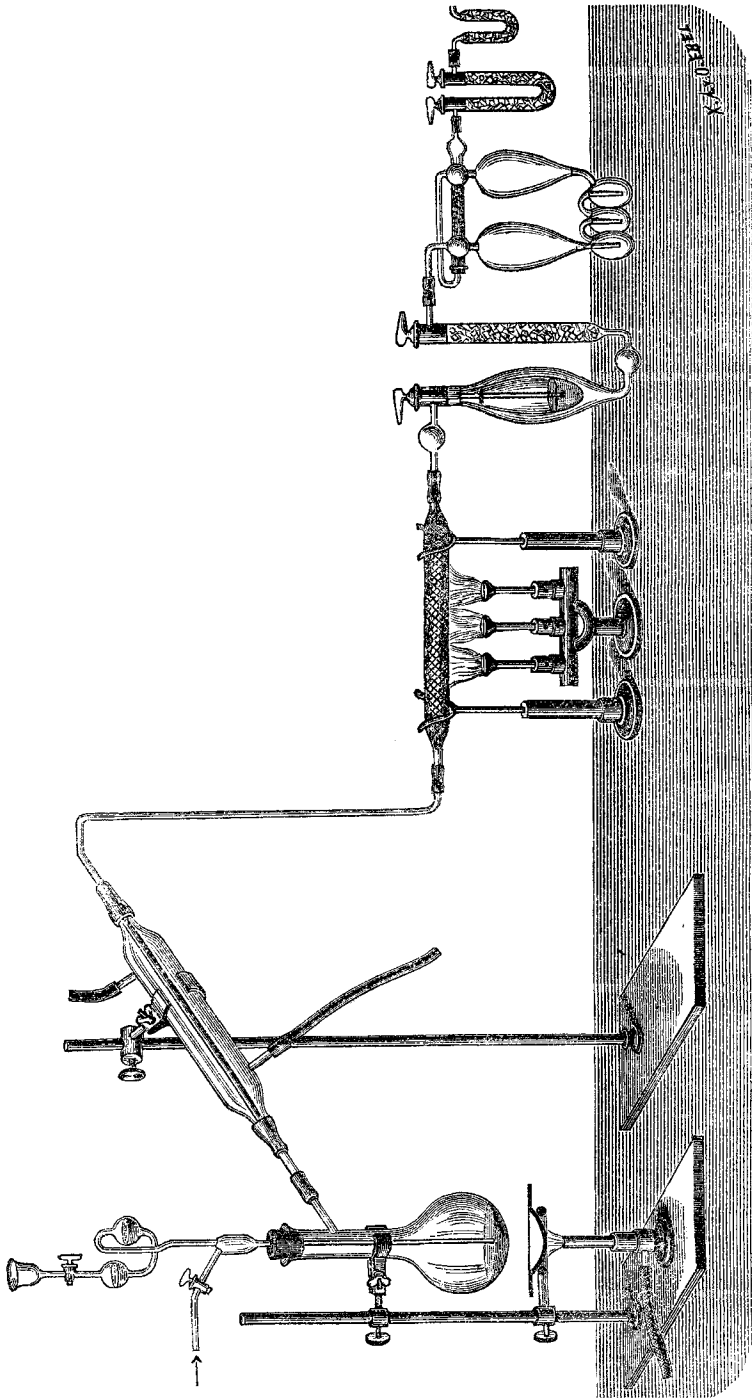
Das Kohlendioxyd wird behufs Trocknung durch ein U-Rohr geleitet, in dessen einem Schenkel concentrirte Schwefelsäure, in dem anderen glasige Phosphorsäure sich befindet. Von hier gelangt das Gas in den Kaliapparat, dessen angeschliffenes Röhrchen mit Natronkalk und glasiger Phosphorsäure gefüllt ist. Da die Gasentwicklung zuweilen eine schnellere wird, ist es nöthig noch ein gewogenes U-Röhrchen mit dem Kaliapparat zu verbinden, welches ebenfalls in der einen Hälfte mit Natronkalk, in der anderen mit glasiger Phosphorsäure gefüllt wird. Das Gas kommt also phosphorsäuretrocken in den Kaliapparat und verlässt auch phosphorsäuretrocken denselben. Am Schlusse folgt, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse ein ungewogenes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr.

Ausführung der Analyse.

Die zu untersuchende Substanz wird in einem 24 mm langen und 11 mm breiten Röhrchen¹⁾ abgewogen und wird in das 200 ccm fassende Zersetzungskölbchen, in welchem sich bereits 6—8 g Chromsäure befinden, vorsichtig hineingelassen, so dass die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kömmt. Das Zersetzungskölbchen wird, nachdem das Trichterrohr mittelst Kautschukstopfen mit demselben verbunden ist, an den schiefstehenden Kühler befestigt, der mit dem bereits erwärmten Rohr in Verbindung steht. Nun werden die gewogenen Apparate an das U-förmige Trockenrohr geschaltet und 50 ccm concentrirte Schwefelsäure zur Chromsäure fliessen gelassen. Während der ganzen Operation wird ein langsamer kohlenstofffreier Luftstrom durch den Apparat geleitet. Nun erwärmt man den Asbestteller, der sich unter dem Zersetzungskölbchen befindet, mit demselben aber nicht in directer Berührung steht, so dass nur die strahlende Wärme die Temperatur so weit erhöht, dass sich die Chromsäure²⁾ löst und die Schwefelsäure eine dunkle Färbung annimmt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Flamme ganz entfernt, da jetzt die Zersetzung der organischen Substanz beginnt. Nach etwa 20 Minuten kann das Erwärmen in oben angeführter Weise fortgesetzt

¹⁾ Nach verschiedenen Umänderungen fand ich obenangeführte Dimensionen für das Wägeröhrchen am praktischsten.

²⁾ Das von Kahlbaum als reine, krystallisirte Chromsäure bezeichnete Präparat ist hier nicht anwendbar, sondern die sogenannte »käufliche Chromsäure«, welche frei von Essigsäure und viel billiger ist.



Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen ¹⁾.

¹⁾ Cornelius Heinz in Aachen fertigt obigen Apparat ganz nach meiner Vorschrift an.

werden, nur am Schlusse der Operation, nach etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stunden, wird der Asbesteller direct unter das Zersetzungskölbchen gebracht und mit einer grösseren Flamme erwärmt.

Die ganze Operation ist sehr leicht ausführbar, bedarf keiner Aufsicht und ist man in derselben einigermaassen eingeübt, kann neben der Kohlenstoffbestimmung bequem eine andere Arbeit versehen werden, was bei der gewöhnlichen Elementaranalyse sehr schwer ist. Bei schwer verbrennbaren Substanzen, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, wo man Stickstoff und Wasserstoff zusammen bestimmen kann¹⁾, ferner dort wo die Zeit zur Beaufsichtigung einer gewöhnlichen Elementaranalyse mangelt, oder in all den Fällen, wo der Kohlenstoffgehalt allein genügenden Aufschluss über die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung giebt, ist die Methode mit Chromsäure und Schwefelsäure zu empfehlen.

Beleganalysen:

1. Cinchonidin.

I.	0.1840 g Substanz	lieferten	0.5224 g Kohlendioxyd.
II.	0.1625 g Substanz	lieferten	0.4608 g Kohlendioxyd.
	Ber. für C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O		Gefunden
			I. II.
C	77.56		77.42 77.25 pCt.

2. Dibromanthracen.

I.	0.2074 g Substanz	gaben	0.3792 g Kohlendioxyd.
II.	0.2279 g Substanz	gaben	0.4182 g Kohlendioxyd.
III.	0.2451 g Substanz	gaben	0.4485 g Kohlendioxyd.
IV.	0.2710 g Substanz	gaben	0.4970 g Kohlendioxyd.
	Ber. für C ₁₄ H ₈ Br ₂		Gefunden
			I. II. III. IV.
C	50.00		49.92 50.10 49.90 50.01 pCt.

3. Dinitrobenzol.

I.	0.1251 g Substanz	gaben	0.1974 g Kohlendioxyd.
II.	0.1307 g Substanz	gaben	0.2064 g Kohlendioxyd.
	Ber. für C ₆ H ₄ N ₂ O ₄		Gefunden
			I. II.
C	42.85		43.07 43.06 pCt.

4. Acetanilid.

I.	0.1871 g Substanz	lieferten	0.4872 g Kohlendioxyd.
II.	0.1955 g Substanz	lieferten	0.5094 g Kohlendioxyd.
	Ber. für C ₈ H ₅ NH.CO.CH ₃		Gefunden
			I. II.
C	71.11		71.03 71.06 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1694.

5. Dithymol.

0.1001 g bei 100° getrocknete Substanz ergaben 0.2950 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_2$	Gefunden
C	80.53	80.37 pCt.

6. Benzoyl ester des Dithymols.

0.1910 g Substanz lieferten 0.5649 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{34}H_{34}O_4$	Gefunden
C	80.63	80.66 pCt.

7. Acetyl ester des Dithymols.

I. 0.3272 g Substanz gaben 0.9017 g Kohlendioxyd.

II. 0.2325 g Substanz gaben 0.6422 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{24}H_{30}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.39	75.16	75.33 pCt.

8. Thymochinondioxim.

0.1891 g Substanz lieferten 0.4297 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	61.85	61.97 pCt.

9. Dinitrosocymol.

I. 0.2453 g Substanz lieferten 0.5600 g Kohlendioxyd.

II. 0.2044 g Substanz lieferten 0.4660 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	62.50	62.26	62.17 pCt.

10. Diamidocymolchlorhydrat¹⁾.

I. 0.2318 g Substanz gaben 0.4288 g Kohlendioxyd.

II. 0.3510 g Substanz gaben 0.6490 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.67	50.45	50.42 pCt.

Aachen, am 12. August 1890.

¹⁾ Die unter 8, 9 und 10 analysirten Substanzen werden demnächst beschrieben.