

Über eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd-Asbest.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner**.

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Mittheilung aus dem III. chemischen Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1886.)

Liebig gebührt das grosse, unvergängliche Verdienst, an die Stelle der gasometrischen, schwer ausführbaren und desshalb minder genauen Methode von Gay-Lussac und Thenard eine viel einfachere und exacte gesetzt zu haben, die für stickstofffreie wie stickstoffhaltige Substanzen anwendbar ist und gestattet, selbst die schwerst verbrennbaren Körper zu analysiren: wir meinen die Methode im Bajonnetrohr, an deren Einführung sich der Aufschwung der organischen Chemie knüpft und die selbst heute noch ihre Autorität bewahrt. Erdmann und Marchand, sowie Piria, Wöhler und vor allen Brunner¹ führten die Elementaranalysen im beiderseitig offenen Rohre im Luft- oder Sauerstoffströme aus.

Beim Arbeiten mit Gasöfen verschiedener Construction speciell beim Glaser'schen Ofen wird man von der strahlenden Wärme derart belästigt, dass man den verschiedenen Stadien der Verbrennung nur schwer folgen kann. Die Herstellung, das Trocknen des Bajonnetrohres, das Ausglühen des Kupferoxydes, das Vertheilen von Flüssigkeiten in mehrere Substanzkügelchen etc. etc. sind Operationen, die mit minutiöser Genauigkeit gemacht werden müssen, endlich ist die Zeitdauer einer solchen Verbrennung ebenfalls in Betracht zu ziehen, sie dürfte zwei Stunden ohne Vorbereitungen währen.

Kopfer hat 1878 eine Methode angegeben, welche sich auf die Anwendung von Platinasbest als Oxydationsmittel gründet.

¹ Poggend. Ann. 44.

Wenn die Destillationsproducte organischer Substanzen mit überschüssigen Sauerstoff gemengt, über schwach erhitzten Platinasbest streichen, so wird Sauerstoff von dem auf der Faser haftenden Platinschwarz condensirt, sämmtlicher Kohlenstoff zu Kohlensäure, Wasserstoff zu Wasser oxydirt, während der Stickstoff als solcher entweicht oder als Stickstoffetroxyd von dem vorgelegten auf 150—180 erhitzten Bleisuperoxyd zurückgehalten wird. Auch Halogen und schwefelhältige Substanzen können, wenn man die von Kupfer vorgeschlagenen Cautelen beobachtet, mit sehr günstigen Ergebniss analysirt werden. Zur Darstellung von Platinschwarz wird Platinchlorid nach Zusatz von Glycerin oder Traubenzucker mit Alkali gefällt und erwärmt. Nicht immer erhält man den Platinmohr als samtschwarzes Pulver, hie und da bei ganz gleichen Versuchsbedingungen resultirt ein Pulver von grauer Farbe, das sich bei Verbrennungen als weniger wirksam erweist. Die Ausbeute an Platinschwarz ist keine quantitative, es bleiben nicht unbedeutliche Mengen Platin in Lösung. Der Platinasbest darf während der Verbrennung nie zur hellen Rothgluth erhitzt werden, er wird hiebei schwammig und unwirksam, was man an seiner grauen Farbe erkennen soll. Nichtsdestoweniger kann diese Farbe täuschen, man kann mit einem oft gebrauchten grauen Platinasbest genaue Resultate erhalten. Man kann dann seine Activität durch die Analyse einer bekannten, sehr reinen Substanz controliren. Die Verbrennung niedrig siedender Flüssigkeiten begegnet bei Anwendung eines kurzen Rohres, wie es Kupfer zur Verbrennung fester Körper verwendet, Schwierigkeiten, die bei Anwendung eines längeren Rohres entfallen sollen, was wieder einen Mehrverbrauch von Platinschwarz bedingt.

Bei den oben erwähnten Methoden der Analyse im Bajonnetrohr wie im beiderseits offenen Rohre bedienten sich nach Liebig sämmtliche Chemiker des Kupferoxyds, und zwar mit Vorliebe des körnigen, durch Glühen des Nitrats erhaltenen Verbindung, welche den durchstreichenden Gasen und Dämpfen eine grössere Oberfläche darbietet. Neuerer Zeit bedient man sich auch des drahtförmigen durch Glühen von Kupferdraht mit Nitrat dargestellten Oxyds, welches das Rohr besser ausfüllt. Es war nun denkbar, dass Kupferoxyd in sehr fein vertheiltem Zustande

und mit einem faserigen in der Hitze indifferenten Körper gemengt die Fähigkeit besitzen könne, durch organische Körper leicht reducirt und von überschüssigen Sauerstoff ebenso schnell oxydirt zu werden, mit einem Worte, dass durch sehr feine Vertheilung des Oxyds eine vergrösserte Oberflächenwirkung zur Geltung kömmt. Fein vertheiltes Kupferoxyd kann durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Alkali oder durch Oxydation von sehr fein vertheiltem Kupfer mittelst Sauerstoff erhalten werden. Bei der Darstellung grösserer Mengen Kupferoxyds ist die erste Methode immer mühsam, da das Auswaschen, Trocknen grösserer Mengen Kupferoxyds eine missliche Operation ist, ausserdem erweist sich das so erhaltene Präparat stets mehr oder minder alkalihältig.

Geht man von metallischem Kupfer aus, so kann man nach Stolba¹ molekulares Kupfer darstellen, wenn man zu einer Kupfersalzlösung Ammon hinzufügt, hierauf so viel Kali oder Natronlauge, bis sich der Niederschlag löst, und schliesslich eine wässerige Traubenzuckerlösung; man kocht dann etwa 10 Minuten wobei zunächst Kupferoxydul entsteht, das dann weiter zu Metall reducirt wird. Nachdem sich dieses vollständig abgesetzt hat, wird die Lösung abgegossen und der Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, um etwaiges Oxydul zu entfernen. Schliesslich wird die Schwefelsäure durch destillirtes Wasser verdrängt.

Man kann auch mit Zinkstaub eine Kupferlösung reduciren, wenn man in die letztere so lange Zink einträgt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, worauf der überschüssige Zinkstaub durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gelöst wird.

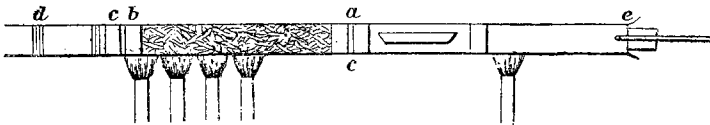
Das auf diese Weise erhaltene zinkfreie Kupfer zeigt eine schwammigere Structur als das durch Reduction mit Glucose dargestellte, es muss deshalb nach dem Trocknen im Mörser zerrieben werden und entspricht dann allen Anforderungen. Es werden 20—30 Grm. dieses Pulvers nach vorhergehendem Trocknen über Schwefelsäure mit der nöthigen Menge Seidenasbest in einem Präparatenglas geschüttelt, wobei derselbe gut an die Faser anfällt.

¹ Dingler, Polytechn. Journ. 190.

Praktisches Verfahren.

Zur Verbrennung bedient man sich, wie Kopper angegeben, eines 70 Cm. langen und 1·5—2 Cm. weiten Verbrennungsrohres. Fig. 1. Bei *a* kommt zunächst ein Pfropf aus Tressensilber, hierauf

Fig. 1.



stopft man vorsichtig unter Zuhilfenahme eines Glasstabes eine 20 Cm. lange Schicht Kupferasbest, bei *b* kommt wieder ein Pfropf aus Tressensilber circa $1\frac{1}{2}$ —2 Cm. lang, und dicht an diesen ein Pfropf aus Asbest. Man erhitzt nun die Stelle *ab* zu schwachen Rothgluth und leitet von *c* aus einen langsamen, trockenen Luftstrom durch die erhitzte Röhre. Nachdem fast alles Kupfer oxydirt, leitet man zur Vollendung der Oxydation Sauerstoff durch, bis man denselben bei *d* nachweisen kann. Man füllt, wenn das Rohr erkaltet ist, von *c* bis *d* eine 5 Cm. lange Schicht Bleisuperoxyd, das man durch Auskochen von Mennige mit Salpetersäure, Waschen und Trocknen erhalten hat, verschliesst bei *d* mit einem Asbestpfropfen. Die Stelle *cd* wird dreimal mit Messingdrahtnetz umwickelt, ebenso schützt man die Röhre bei *ab* bis zur Hälfte mit Messingdrahtnetz. Die Verbrennungsröhre ist nun bis auf ihre vollständige Entwässerung fertig.

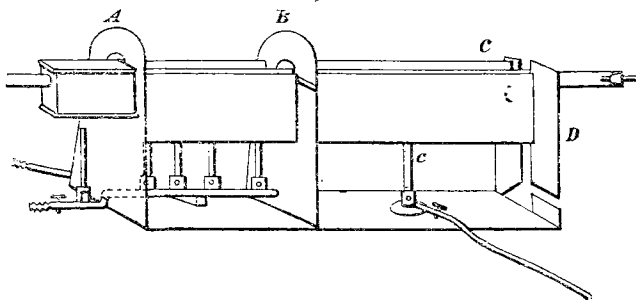
Als Verbrennungsöfen dient der von Kopper vorgeschlagene mit einigen kleinen Abänderungen.¹

Nachdem der vordere Theil des Rohres zur Rothgluth das Bleisuperoxyd auf 150—200° C. erhitzt und Sauerstoff längerer Zeit durchgeleitet worden ist, führt man die Substanz im Schiff-

¹ Die an dem Ofen angebrachten Veränderungen sind aus Fig. 2 ersichtlich; so wurde der eine Schirm sammt der dazu gehörigen Wand weggelassen. Die Wand bei *D* ist in der Weise durchgeschnitten, dass man den Brenner *c* auch ausserhalb des Ofens hinaus schieben kann, ebenso wurde die rückwärtige Wand *E* ganz weggelassen. Hat man sehr flüchtige Substanzen zu verbrennen, so hat man zu achten, dass die Röhre bei *C* nicht zu heiss wird, was namentlich bei der Einführung der Substanz wichtig ist, man ersetzt dann den Schirm bei *B* durch einen solchen von Asbest.

ehen rasch ein und nähert demselben die Kupferdrahtnetzspirale. Man erhitzt nun letztere mit Hilfe des Brenners *c*, Fig. 2, und

Fig. 2.



schreitet langsam vorwärts; schliesslich wird der betreffende Theil des Glasrohres, wo die Substanz sich befand, nochmals durchgeglüht. Feste Körper werden im Porzellanschiffchen mit Bleichromat überdeckt oder gemengt. Niedrig siedende Flüssigkeiten werden im offenen Glaskügelchen, schwer flüchtige hingegen können im Schiffchen gewogen werden, vorausgesetzt, dass dieses sich in einem gut verschliessbaren Präparatenglas befindet. Bei Cyanverbindungen, wie Schwefelcyankalium, Cyankalium, Ferrocyankalium muss die Substanz mit einem Gemenge von 1 Theil Kaliumbichromat und 10 Theile Bleichromat im Achatmörser gut gemengt werden. Die Elementaranalyse selbst der kohlenstoffreichsten Verbindungen ist nach $1\frac{1}{2}$ Stunden bequem beendigt, so dass man leicht vier Verbrennungen täglich machen kann, da nach beendigter Analyse das Rohr sofort bereit für die nächste ist etc. Wir hoffen, dass diese Methode, welche an Schärfe der Resultate jener von Liebig und Kopfer nicht nachsteht, dieselbe jedoch an Leichtigkeit und Bequemlichkeit der Ausführung vor allen an Sicherheit übertrifft, weit geringere Anschaffungskosten bedingt, sich in den grossen Laboratorien wie in der Technik einbürgern und jeder anderen vorgezogen werden wird.

Beleganalysen.

Um die grosse Verwendbarkeit unserer Methode zu constatiren, wurden Substanzen gewählt, auf deren Reindarstellung man die grösste Sorgfalt verwendet hatte, und die bei der Verbrennung das verschiedenartigste Verhalten zeigen: leicht, schwerflüchtig sind, sublimiren, Kohle ausscheiden und explodiren. Was ihre

Zusammensetzung betrifft, so enthielten dieselben ausser C, H, O Stickstoff als Amidstickstoff Nitrogruppe und $—N=N—$ ferner Halogene und Schwefel. Das Wasser wurde in einem U-förmigen Chlorecalciumrohr nach Volhard, die Kohlensäure im Liebig'schen Kugelapparat aufgefangen und gewogen.

Benzol.

Dasselbe wurde durch Glühen von Benzoesäure mit Ätzkalk in einer eisernen Retorte erhalten und destillirt. Siedepunkt $81^{\circ} C$.
0.124 Grm. gaben 0.4159 Grm. CO_2 und 0.09 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_6 H_6$
C.	92.26	92.30
H.	8.06	7.7

Chinolin.

Dasselbe wurde gereinigt, indem es in der sechsfachen Menge Alkohol gelöst und durch Zufügen von 1 Molekül Schwefelsäure in das saure Sulfat überführt wurde. Dieses wurde abgesaugt, gewaschen und durch Natronlauge zersetzt. Siedepunkt $237^{\circ} C$.
0.1528 Grm. lieferten 0.4692 Grm. CO_2 und 0.0737 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_9 H_7 N$
C.	83.74	83.72
H.	5.36	5.51

Äther.

Durch wiederholtes Schütteln mit gesättigter Kochsalz-lösung wurde das Präparat des Handels von Alkohol befreit, dann über Kalk getrocknet, destillirt, um schliesslich über Natrium wiederholt rectificirt zu werden.

0.1386 Grm. gaben 0.3293 Grm. CO_2 und 0.1691 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_4 H_{10} O$
C.	64.79	64.86
H.	13.54	13.55

Schwefelkohlenstoff.

Das käufliche Präparat wurde wiederholt über Quecksilberoxyd rectificirt.

0.1663 Grm. gaben 0.0975 Grm. CO_2 .

<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>CS₂</u>
C 15·98	15·78

Pikrinsäure.

Dieselbe wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.
0·164 Grm. gaben 0·1433 Grm. CO₂ und 0·023 Grm. H₂O.

<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>C₆H₂(NO₂)₃HO</u>
C 31·21	31·48
H 1·78	1·31

Chloral.

Chloralhydrat des Handels wurde mit concentrirter Schwefel-
säure geschüttelt, abgehoben, destillirt. Siedepunkt 98° C.

0·294 Grm. gaben 0·1736 Grm. CO₂ und 0·021 Grm. H₂O.

<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>C₂HCl₃O</u>
C 16·1	16·27
H 0·79	0·67

Jodoform

des Handels wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

0·3175 Grm. gaben 0·0405 Grm. CO₂ und 0·0168 Grm. H₂O.

<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>CHJ₃</u>
C 3·47	3·04
H 0·57	0·25

Rohrzucker.

Käuflicher Kandiszucker wurde aus Wasser umkrystallisirt
bei 100° C. getrocknet.

0·2247 Grm. gaben 0·3456 Grm. CO₂ und 0·1278 Grm. H₂O.

<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>C₁₂H₂₂O₁₁</u>
C 41·94	42·1
H 6·31	6·43

Chininsulfat.

Dasselbe wurde aus heissen Wasser krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0·1803 Grm. gaben 0·408 Grm. CO₂ und 0·1185 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
C	61·70	61·39
H	7·32	6·92

Naphtalin.

Aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich aus einer Retorte destillirt.

0·13 Grm. gaben 0·4462 Grm. CO₂ und 0·0731 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C_{10}H_8
C	93·61	93·75
H	6·24	6·25

Pyridin.

Von Kahlbaum bezogen und wiederholt destillirt. Siedepunkt. 116—117° C.

0·105 Grm. gaben 0·2918 Grm. CO₂ und 0·0634 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
C	75·8	75·9
H	6·7	6·33

Azobenzol.

Dasselbe war Kahlbaum'sches Fabricat und wurde aus Ligroin umkrystallisirt.

0·1300 Grm. gaben 0·3766 Grm. CO₂ und 0·0661 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
C	79·00	79·12
H	5·65	5·5

Diphenylamin.

Nachdem das käuflich bezogene Präparat zweimal aus Ligroin umkrystallisirt, wurde es aus einer Retorte destillirt.

0·129 Grm. gaben 0·4039 Grm. CO₂ und 0·0750 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}N$
C	85·4	85·2
H	6·45	6·5

Oxychinolin (Ortho).

Dasselbe von Meister Lucius in Höchst bezogen, wurde mit Wasserdampf wiederholt destillirt, um dann aus einer Retorte fraktionirt zu werden. (Skraup.)

0·1546 Grm. gaben 0·4224 Grm. CO_2 und 0·068 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7NO
C	74·51	74·5
H	4·93	4·8

Ferridcyankalium.

Das käufliche Salz wurde aus Wasser umkrystallisirt, bei 110 ° C. getrocknet.

0·182 Grm. gaben 0·2234 Grm. CO_2 .

	Gefunden	Berechnet für $3KCN.Fe(CN)_3$
C	22·22	21·83

Schwefelcyankalium.

Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110 ° C. getrocknet.

0·206 Grm gaben 0·0920 Grm. CO_2 .

	Gefunden	Berechnet für $CNSKa.$
C	12·18	12·37

Jodäthyl.

Über Chlorcalcium getrocknet und mit dem Linnemann'schen Kugelapparat fractionirt, zeigte es den Siedepunkt 73 ° C.

0·3146 Grm. gaben 0·1800 CO_2 und 0·1011 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für C_2H_5J
C	15·6	15·38
H	3·50	3·20

Bromäthyl.

Wurde in derselben Weise wie das vorbergehende Präparat gereinigt.

0·3436 Grm. gaben 0·2723 Grm. CO₂ und 0·1400 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₅ Br
C	21·61	22·00
H	4·52	4·61

Anthracen.

Dasselbe wurde von Kahlbaum als reines Präparat bezogen, destillirt, aus Eisessig und Essigäther wiederholt umkrystallisirt und zeigte dann, was früher nicht der Fall war, violette Fluorescenz. Schmelzpunkt war 213° C.

0·118 Grm. gaben 0·4070 Grm. CO₂ und 0·0626 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀
C	94·07	94·38
H	5·97	5·62

Anthrachinon.

Das käufliche unreine Präparat wurde durch wiederholte Sublimation gereinigt.

0·1172 Grm. gaben 0·3470 Grm. CO₂ und 0·0390 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₂
C	80·73	80·76
H	3·71	3·84

Bernsteinsäure.

Dieselbe wurde eine halbe Stunde mit concentrirter Salpetersäure gekocht und wiederholt durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

0·2012 Grm. gaben 0·3005 Grm. CO₂ und 0·0923 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für
C	40·73	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ 40·67
H	5·09	5·68

Nitrobenzol.

Das reine käufliche Präparat wurde wiederholt fractionirt.
Siedepunkt 210° C. (uncorr.)

0·1614 Grm. gaben 0·3454 Grm. CO₂ und 0·0645 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für
C	58·3	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ 58·53
H	4·33	4·07

Chinolinchloroplatinat.

Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wurde es an der Luft getrocknet.

0·2069 Grm. gaben 0·2305 Grm. CO₂ und 0·0550 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für
C	30·4	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl})_2 + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 30·7
H	2·9	2·84