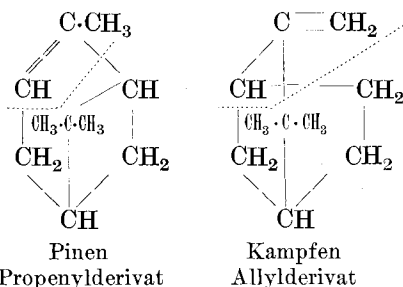


angegebenen Weise verschieden zu Mercuriacetat verhalten; folgende Formulierung der beiden Terpene gibt dafür die Erklärung:



Ein originelles Verfahren zur Reduktion von Phenolen wurde fast gleichzeitig von Brunel⁴⁸⁾ und von Sabatier und Senderens⁴⁹⁾ bekannt gegeben. Es beruht darauf, daß die Dämpfe der Phenole, mit Wasserstoffgas gemischt, über fein verteiltes auf 170–175° bzw. 220 bis 230° erhitztes Nickel geleitet wird. Aus Phenol wurde Hexahydrophenol (Cyklohexanol), aus Thymol und Carvakrol die entsprechenden hydrierten Phenole erhalten. Die Ausbeuten wurden als gute bezeichnet.

Schimmel u. Co.⁵⁰⁾ versuchten, das bekannte Verfahren von Schryver zur Bestimmung von Phenolen (Umsetzung der wasser- und alkoholfreien Öle mit Natriumamid und Titration des entwickelten NH₃) zur Bestimmung von Alkoholen in ätherischen Ölen zu verwerten; doch ergab sich aus den zahlreichen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen, daß Öle, die die Terpenalkohole Geraniol, Linalool, Terpeneol oder andere Alkohole enthielten, hierfür Zahlen lieferten, die 25 bis 96% zu hoch waren. Öle, die außer indifferenten Bestandteilen nur Phenole enthielten, gaben richtige oder wenigstens annähernd richtige Werte für den Phenolgehalt. Demnach scheint das Natriumamid energischer auf die Alkohole einzuwirken, und unter vermehrter Bildung von NH₃ ein Zerfall der Alkohole stattzufinden.

(Schluß folgt.)

Über vereinfachte Elementaranalyse und ihre Verwendung für technische Zwecke¹⁾.

Von Prof. Dr. M. DENNSTEDT-Hamburg.

Als ich vor nunmehr 8 Jahren auf der in Hamburg tagenden Hauptversammlung

⁴⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **137**, 1268 (1903).

⁴⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **137**, 1025 (1903).

⁵⁰⁾ Bericht Oktober 1904, 133.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bremen am 17. /6. 1905.

des Vereins Deutscher Chemiker zum ersten Male die vereinfachte Methode der Elementaranalyse vorführte, hatte ich einige Zweifel, ob das Verfahren gerade für Ihre Kreise ein besonderes Interesse habe, ich war innerlich sogar überzeugt, daß die Methode den rein wissenschaftlich arbeitenden Chemikern von größerer Bedeutung sein müsse.

Zu meiner Freude habe ich mich in dieser Annahme geirrt, gerade bei den „angewandten“ Chemikern habe ich größeren Anklang gefunden, und zahlreiche Zuschriften und Anfragen haben mich belehrt, daß eine einfachere, weniger kostspielige Methode der Elementaranalyse in Ihrem Kreise geradezu als Bedürfnis empfunden wird.

Von berufener technischer Seite ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Elementaranalyse nicht nur für die letzte und endgültige Untersuchung neu entdeckter Substanzen, sondern vielmehr als Hilfsmittel zur Kontrolle von Roh- und Zwischenmaterialien wichtig erscheint.

Von solchen Analysen will ich hier absehen, da sie in der Ausführung mit den rein wissenschaftlichen zusammenfallen, ich will mich vielmehr auf die rein technischen Analysen beschränken, von denen die der Kohlen, der Mineralöle die wichtigsten sind. Zum Schluß will ich auch auf ihre Anwendung für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit, zumal im Vergleich mit der Lunge sehen Methode etwas näher eingehen.

Die Methode selbst setze ich als bekannt voraus²⁾, die verschiedenen einfachen Apparate habe ich hier aufgestellt, Ihnen Analysen vorzuführen, davon habe ich Abstand genommen, da die zur Verfügung stehende Zeit dazu nicht ausreicht.

Sie sehen hier ein einfaches Gestell, links die doppelte Sauerstoffzufuhr in zwei verschiedenen Modifikationen, die eine ganz enorme Beschleunigung der Analyse gestattet und für alle Substanzen beliebiger chemischer und physikalischer Beschaffenheit brauchbar ist.

Ferner einen Doppelofen, beschickt zur Verbrennung von Steinkohlen, die etwas schwerfällige doppelte Sauerstoffzuleitung ist ersetzt durch beiderseits offene Einsatzröhren, so daß der Hauptanteil des Sauerstoffs nicht über die Substanz, sondern außen vorbeiströmt. Für die meisten Substanzen genügt jedoch ein einfaches, hinten geschlossenes Einsatzrohr.

Für Laboratorien, die nicht über Leuchtgas verfügen, genügen sehr wohl die Bar-

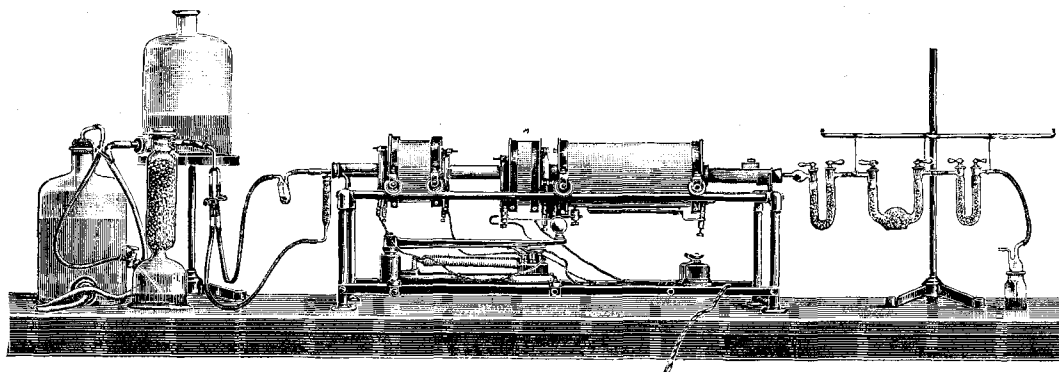
²⁾ Siehe Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1903, Otto Meißners Verlag; vgl. auch diese Z. **17**, 30 (1904).

thelischen Spiritusbrenner. Ist Strom vorhanden, so wird man einen elektrischen Ofen von Heräus bevorzugen. Auf meine Bitte hat Herr Heräus seinen bekannten Verbrennungsofen auch für die vereinfachte Methode modifiziert. Der hintere Heizkörper ist unverändert geblieben, der vordere in zwei Stücke zerlegt, der eine kürzere dient zur Erhitzung der Kontaksubstanz — wir benutzen jetzt ausschließlich ein Stück zusammengerolltes Platinblech — dem größeren Teil wird nur so viel Strom zugeführt, daß das Verbrennungsrohr gerade auf 300° erhitzt wird, was, wie Sie gleich sehen werden, für die gleichzeitige Schwefelbestimmung von besonderer Wichtigkeit ist. Der vorderste, freiliegende Teil des Rohrs muß so weit erwärmt werden, daß sich dort kein Wasser kondensieren kann, dazu dient ein halbkreisförmiges Nickelrohr, das sich aus dem Heizkörper entsprechend herausziehen läßt und

brennt, die einfachen, hinten geschlossenen Einsatzröhren, man vermeidet dadurch vollständig die von Charitschkoff bemängelte Explosionsmöglichkeit. Die Vergasung läßt sich, zumal bei leicht siedenden Ölen, noch regelmäßiger gestalten, wenn man die Flüssigkeit von gereinigter, ausgeglühter Kieselgur aufsaugen läßt, man kann dann die Verbrennung bei einiger Übung außerordentlich beschleunigen und in kurzer Zeit so große Mengen verbrennen, daß auch bei schwefelarmen Ölen die Schwefelbestimmung durchaus sicher gelingt.

Die wichtigste Anwendung der Elementaranalyse für technische Zwecke ist die für Kohlen, besonders für Steinkohlen.

Meines Wissens hat Bunte darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Platin als Kontaksubstanz das Methan niemals vollständig verbrennt, und daher die Zahlen für Kohlenstoff



die Wärme genügend nach vorn leitet. Das Arbeiten mit diesem Ofen ist bequem und besonders sauber, der Stromverbrauch minimal. Die Abbildung zeigt den elektrischen Ofen mit doppelter Sauerstoffzuführung und sämtlichen Nebenapparaten, von links nach rechts: Sauerstoffflaschen, Trockenturm, dahinter teilt sich der Gasstrom; der eine Teil geht durch einen kleinen, mit Schwefelsäure gefüllten Blasenähler in die innere Kapillare des Einsatzrohrs über die Substanz, der andere Teil geht durch ein kurzes Chlorcalciumrohr direkt in das Verbrennungsrohr und trifft an dem glühenden Platinblech mit den Zersetzungsgasen der Substanz zusammen. Rechts sieht man die bekannten Absorptionsapparate.

Endlich habe ich auch ein für die Stickstoffbestimmung nach Dumas vorbereitetes Gestell aufgestellt, um zu zeigen, daß auch für diesen Zweck der Besitz eines wirklichen Verbrennungsofens überflüssig ist.

Für die Verbrennung von Petroleum, Mineralölen, Schmierölen usw. genügen, da die sich abscheidende Kohle leicht ver-

und Wasserstoff zu niedrig ausfallen. Wir haben diese Angabe in der Weise experimentell nachgeprüft, daß wir den aus den Absorptionsapparaten austretenden Gasstrom noch einmal durch ein kurzes mit Kupferoxyd beschicktes glühendes Rohr leiteten und daran wieder Absorptionsapparate anhängten.

Hierbei hat sich herausgestellt, daß tatsächlich bei der Verbrennung reinen Methans und zwar gleichgültig, ob man mit unserer Vorrichtung arbeitet oder mit der gewöhnlichen von Ferd. Fischer angegebenen und auch von Lunge in seinen Untersuchungsmethoden aufgenommenen oder gar nach Liebig mit Kupferoxyd, sofern man nicht eine sehr lange Schicht Kupferoxyd schon bei Beginn der Verbrennung im Glühen hat, ein kleiner Teil, bis zu 2% unverbrannt hindurchgehen kann, daß aber dieser Betrag auf ein zu vernachlässigendes Minimum herabgeht, wenn dem Methan andere brennbare Gase, wie z. B. beim Leuchtgas und den ebenso zusammengesetzten Zersetzungsgasen der Steinkohlen

beigemischt sind, so daß man die Analyse der Steinkohle ohne jede Besorgnis durchführen kann. Dieses Verhalten des Methans beruht natürlich auf seiner hohen Entzündungstemperatur, man muß daher bei der Verbrennung von Kohlen das Platinblech durch einen starken Brenner auf helle Rotglut erhitzen.

Auch explosive Substanzen, die nach den alten Methoden nicht zu verbrennen sind, machen ebenfalls keine Schwierigkeiten, wenn sie sich mit einem inerten Material, z. B. feinem Quarz- oder Glaspulver, mischen lassen. So hat uns eine zuerst von Kempf dargestellte 2, 4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon-p-sulfonsäure vorgelegen, die aller Versuche, sie mit Kupferoxyd zu verbrennen, spottete, weil sie trotz vorsichtigem Anwärmen stets plötzlich heftig verpufft. Mit Quarzpulver gemischt, verlief die Verbrennung im Sauerstoffstrom ganz glatt.

Das führte uns dazu, auch die Verbrennung der Schießbaumwolle zu versuchen, die sich überdies nicht genügend zerkleinern und daher nicht mit Quarzpulver mischen läßt. Hier haben wir uns damit geholfen, daß wir den Teil des Rohrs, wo die Substanz zu liegen kommt, in ein Luftbad einbauten und sie darin bis zur beginnenden Zersetzung, d. h. anfangs nicht über 160° erhitzten, die Verbrennung nahm allerdings mehr als 12 Stunden in Anspruch. Den dazu gebrauchten Apparat stelle ich Ihnen hier vor.

Ich komme zum Schluß zur Schwefelbestimmung im Pyrit. Es ist Ihnen bekannt, daß die Lunge'sche Methode sich hierfür allgemein eingebürgert hat. Vor einiger Zeit ist ihre Richtigkeit von Silberberger angezweifelt worden. Lunge hat daraufhin eine wohl pulverisierte und durchgemischte Pyritprobe — das sogenannte internationale Pyritmuster — an eine große Zahl bewährter Analytiker verschiedener Länder zur Analyse verteilt. Hierbei hat sich die Grundlosigkeit der Silberberger'schen Angriffe ergeben.

Gleichzeitig stellte sich jedoch heraus, daß die von den einzelnen Analytikern gefundenen Zahlen zwischen etwa 48,4 und 49,2 schwankten, also weit mehr als sich durch die gewöhnlichen Versuchsfehler rechtfertigen läßt. Lunge selbst sagt, ein Grund für diese mehr als zulässigen Abweichungen läßt sich leider bisher nicht finden.

Nachdem wir an anderen Pyriten die gleiche Erfahrung gemacht hatten, bat ich Herrn Prof. Lunge um Überlassung einer kleinen Probe des internationalen Musters,

das er mir auch mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit zusandte.

Die Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung ist schon vor langer Zeit vorgeschlagen und hauptsächlich von Zulkowsky durchgeführt worden, dessen Verfahren sich von dem meinigen nur dadurch unterscheidet, daß er die Oxyde des Schwefels von Flüssigkeiten absorbieren läßt, während sie bei mir von Bleisuperoxyd in Schiffchen schon innerhalb des Rohrs festgehalten werden. Handelt es sich bei der Verbrennung nur um Bestimmung des Schwefels, also ohne gleichzeitige Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenstoff, so wendet man einfach calcinierte Soda an Stelle des Bleisuperoxyds an.

Die Zulkowsky'sche Methode hat den Fehler, und das ist wohl der Grund, weshalb sie sich nicht eingebürgert hat, daß Schwefeltrioxyd mit dem Gasstrom, selbst bei Verwendung komplizierter Apparate unter Nebelbildung entweicht. Anders die festen Absorptionsmittel. Für die sichere Absorption in den Bleisuperoxyd- oder Sodaschiffchen muß jedoch, wie wir jetzt gefunden haben, die ganze Rohrstrecke auf etwa 300° erhitzt werden. Um das mit Sicherheit zu erreichen, haben wir einen besonderen Brenner konstruiert, der auf einer wagerechten Röhre etwa 20 kleine blaubrennende Flammen ergibt, womit man die Temperatur leicht genau einstellen kann³⁾.

In jüngster Zeit haben wir noch eine andere unliebsame Beobachtung gemacht, nämlich, daß das jetzt in den Handel kommende Jenaer Glas bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen geringe Mengen Schwefelsäure in Gestalt von schwefelsaurem Alkali zurückhält. Da die alten Gläser diese Eigenschaft nicht zeigten, so ist zu hoffen, daß der Übelstand wieder beseitigt wird. Man ist aber vorläufig gezwungen, bei Schwefelbestimmungen das Verbrennungsröhr nach der Verbrennung auszuspülen und das Spülwasser der zur Extraktion des Bleisuperoxyds dienenden Soda zuzufügen.

Bei der Schwefelbestimmung des internationalen Pyritpulvers nach Lunge wurden fast genau dieselben von Lunge selbst gefundenen Zahlen, nämlich 48,40—48,44 gefunden, bei der Verbrennung jedoch erheblich mehr und zwar 48,79—48,85, Zahlen, die übrigens, wie gesagt, auch von einigen Analytikern mit Lunge'scher Methode erhalten wurden.

Diese höheren Zahlen sind offenbar richtig.

³⁾ Dieser wie alle übrigen Apparate zu beziehen durch Dittmar & Vierth, Hamburg, Spaldingstr. 148.

Sowohl bei dem außerordentlich leicht mit Königswasser zersetzlichen internationalen Pyritmuster, besonders aber bei einer anderen, schwer zersetzlichen Pyritprobe spanischer Herkunft, hatten wir die Beobachtung gemacht, daß nach Verdampfung der Salpetersäure nach der Aufnahme des Rückstandes mit Salzsäure in größerer oder geringerer Menge ein zarter, schwefelgelber Rückstand blieb. Anfangs hielten wir ihn wirklich für abgeschiedenen Schwefel, es gingen davon aber immer nur minimale Spuren mit Benzol in Lösung. Die nähere Untersuchung — auf Einzelheiten will ich nicht näher eingehen, die ganze Arbeit soll später ausführlich veröffentlicht werden — hat ergeben, daß dieser schwefelgelbe Rückstand aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd besteht, das sich unter gewissen Bedingungen in beträchtlicher Menge bildet und, wenn man beim Aufnehmen mit Salzsäure nicht erst mit der konz. Säure erwärmt, bevor man heißes Wasser zusetzt, sich nicht wieder auflöst. Die in ihm enthaltene Schwefelsäure entgeht dann der Wägung und läßt daher den Gehalt eines Pyrits an Schwefel zu niedrig finden.

Bei dem internationalen Pyritmuster bleiben die von den internationalen Analytikern u. a. von L u n g e selbst gefundenen Zahlen um mehr als $\frac{1}{2}\%$ hinter der Wirklichkeit zurück. Bei anderen Pyriten haben wir Differenzen bis zu 2% gefunden.

Ich hoffe, daß meine Ausführungen den einen oder anderen von Ihnen veranlassen werden, gegebenenfalls sich der geschilderten Verbrennungsmethode zu bedienen; ich möchte dann jedoch raten, bei den ersten Verbrennungen nicht gleich, wie das leider sehr beliebt ist, die größte Geschwindigkeit anzustreben, sondern sich erst in einigen Probeanalysen eine gewisse Übung anzueignen.

Im übrigen wiederhole ich die schon oft ausgesprochene Bitte, solche Substanzen, bei deren Verbrennung, zumal bei Anwendung von Kupferoxyd, Schwierigkeiten eintreten, mir zuzuschicken; ich bin immer gern bereit, die Analyse auszuführen, bisher sind wir noch auf keinen Körper gestoßen, dessen Verbrennung nicht möglich war.

In der Diskussion bemerkte Herr Prof. Dr. Beckmann, daß die Methode bei Beobachtung besonderer Bedingungen für alle Fälle brauchbare Resultate ergeben hat. Aus dem Vortrage geht hervor, daß auch im Dennstedtschen Laboratorium wiederholt Schwierigkeiten zu bekämpfen waren. Der Vortragende wird gebeten, im Interesse der Einführung der Methode in wissenschaft-

lichen Laboratorien, wo oft Substanzen von verschiedenem Verhalten hintereinander verbrannt werden müssen, Vorprüfungsverfahren zu veröffentlichen, durch welche der Praktikant die Modifikationen der Methode erfährt, welche für sein Präparat zur Anwendung zu kommen hat. Die Objektivität des Vortragenden wird bestätigt durch Empfehlung des Heräuschen Ofens mit Elektrizitätsbenutzung, welcher als Konkurrenz für seinen Ofen gelten kann.

Der Vortragende erwidert, daß die aufgetretenen Schwierigkeiten, wie sie bei einigen Substanzen wohl einmal eintreten können, sich immer noch leicht haben überwinden lassen. Es gibt eine einfache Vorprüfung, um die Natur jeder Substanz und die Art, wie man sie bei der Verbrennung zu behandeln hat, festzustellen, indem man eine Spur davon im Reagensglase erwärmt, und Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Gasentwicklung usw. beobachtet. Der Redner sagt aber zu, den von Herrn Prof. Beckmann geäußerten Wunsch bei späteren Veröffentlichungen noch besonders zu berücksichtigen, weist aber schon jetzt darauf hin, daß bei doppelter Sauerstoffzuführung, die Herr Prof. Beckmann jedenfalls noch nicht versucht habe, auch bei Substanzen unbekannten Verhaltens bei einiger Vorsicht die Verbrennung gar nicht mißlingen könne.

Der nach den Angaben des Redners von Heräus für diese Methode umgebaute elektrische Ofen ist überall da, wo es auf die ersten Anschaffungskosten nicht ankommt, sehr zu empfehlen. Der Stromverbrauch ist minimal.

Über Kaustizierung.

Von G. BODLÄNDER, herausgegeben von
R. LUCAS.¹⁾

(Eingeg. d. 11./5. 1905.)

Der Prozeß der Kaustizierung von Alkalicarbonaten durch Ätzkalk ist einer der ältesten chemisch-technischen Verfahren und scheinbar eines der einfachsten. Die folgende Untersuchung, deren experimenteller Teil von Herrn Liban bearbeitet wurde, soll zeigen, inwieweit die Anwendung physikalisch-chemischer Theorien und Arbeitsmethoden zum Verständnis dieses Prozesses beitragen und

¹⁾ Herrn Prof. Dr. Bodländer war es leider nicht mehr vergönnt, die Ergebnisse seiner Untersuchung in dieser Zeitschrift, wie es sein Wunsch war, niederzulegen. Da Herr Ignatius Liban, der den experimentellen Teil übernommen inzwischen abgeschlossen, und mir seine Resultate zur Verfügung gestellt hat, so bin ich in dankbarer Erinnerung an den Verstorbenen gern dem Wunsche nachgekommen, die Untersuchung in etwas erweiterter Fassung hier herauszugeben.