

Ein Überblick über die Anzahl der Neuheiten in den 6 wichtigsten Kategorien für die einzelnen Jahre sei in folgender Tabelle gegeben:

	1908	1909	1910	1911	1912
1. Direkt Baumwollfarben . . . . .	37	42	50	38	17
2. Entwicklungsfarben f. Baumwolle . .	12	22	24	23	24
3. Schwefelfarben . . . . .	14	33	51	24	18
4. Küpenfarben . . . . .	20	28	27	27	20
5. Saure Wolfarben . . . . .	27	51	57	54	46
6. Chromierwolfarben . . . . .	19	52	56	23	40
Zusammen	129	228	265	189	165

Das Jahr 1910 brachte also bei weitem die meisten Neuheiten; ziemlich regelmäßig bleibt die Neuproduktion auf den Gebieten 2, 4, 5 und 6, während die direkten Baumwoll- und die Schwefelfarben eine deutliche Abnahme zeigen. Dies ist vom Standpunkt der Echtfärberei auch recht wünschenswert, selbstverständlich was die 1., aber auch was die 3. Kategorie, die Schwefelfarben, betrifft, denn es scheint mir nach allerhand Mustern aus der Praxis, die ich geprüft habe, daß in den Färbereien ein gewisser Schlendrian eingerissen ist. Man sagt: „bekanntlich sind die Schwefelfarben sehr echt“, aber man färbt sie vielfach nicht mehr mit der nötigen Sorgfalt, und darunter leidet besonders die Waschechtheit der Färbungen sehr. Ich möchte es besonders den Herren technischen Reisenden der Teerfabrikation ans Herz legen, darauf zu achten, daß die Nachbehandlungen gewissenhaft durchgeführt, die Bäder klar gehalten und das Auswaschen und Seifen nach dem Färben gründlich besorgt wird.

Äußerst erfreulich ist der starke und anhaltende Zustrom an neuen Küpenfarbstoffen, deren Verwendung in rascher Zunahme begriffen ist. Auch für die Wollefärberei ist heute eine so große Anzahl von Farbstoffen und Einbadmethoden vorhanden, daß man wohl verlangen kann, der Färber wolle durch sachgemäße Auswahl einen Fortschritt machen und auch leichtere Wollstoffe mit für den Gebrauch genügender Lichtechnik der Färbungen ausstatten.

[A. 62.]

## Eine Modifikation des Liebigschen Verbrennungsofens.

Von HUGO BRACH, Wien, und EMIL LENK, Darmstadt.

(Eingeg. 21./12. 1912.)

Die ehrwürdige Liebig'sche Verbrennungsmethode, die den Grundstein zu jeder organischen Arbeit legte, und durch welche erst eine Entwicklung der organischen Chemie in ihrem jetzigen ungeheuren Umfange möglich war, hat trotz allem Mängel aufzuweisen, die abzuschaffen sich

doch war die Dauer der Verbrennung durch den Gebrauch des elektrischen Ofens nicht wesentlich herabgesetzt.

Um die zeitraubende Überwachung beim Gasofen zu ersparen, hatte Pregl<sup>1)</sup> einen automatischen Verbrennungsofen angegeben, wobei die langsam ansteigende Erhitzung der Substanz durch ein Uhrwerk geregelt wird, indem die Brenner nach und nach geöffnet werden. Die Verbrennungsgeschwindigkeit kann durch passende Einstellung des Uhrwerkes geändert werden.

Den n s t e d t wieder benutzte die katalytische Wirkung des Platins und führte eine neue Art der Sauerstoffzufuhr ein. Die heute weit verbreitete und für stickstoff-, halogen- und schwefelhaltige Substanzen anwendbare Methode hat die Verbrennungszeit auf die Hälfte herabgesetzt. Sie wurde von Den n s t e d t selbst insbesondere darin verbessert, daß man alle in der Substanz enthaltenen Elemente gleichzeitig bestimmen kann, was allerdings eine sehr große Übung und Geschicklichkeit erfordert.

Ferner sind noch andere Variationen der Liebig'schen Verbrennungsmethode ausgearbeitet worden, die aber keine erheblichen Vorteile boten<sup>2)</sup>. Anlässlich des VIII. internationalen Physiologenkongresses in Wien (1910) hatten wir Gelegenheit, eine ganz neuartige Verbrennungsmethode kennen zu lernen, die Pregl demonstrierte. Auf den ersten Blick hat die Methode etwas Bestechendes und verblüfft durch ihre rasche Durchführung (ca. eine Viertelstunde), welche jedoch nur in der Hand eines so ausgezeichneten Methodikers, wie Pregl es ist, genaue Resultate liefern kann und unserer Ansicht nach für den Durchschnittschemiker nicht geeignet sein dürfte. Denn wenn man bedenkt, daß Pregl seine Analysen mit wenigen Zentigrammen Substanz ausführt, was ein überaus genaues Wägen auf 5 (6) Dezimalstellen erfordert, so kann man leicht einsehen, wie schwierig diese Methode zu handhaben ist. Ein Brenner genügt, um die Vergasung der Substanz zu bewirken; da aber diese äußerst schnell vorschreite, so können nicht alle Verbrennungsgase vollständig absorbiert werden; sie werden vielmehr in einem an das letzte Absorptionsgefäß angeschalteten Quecksilbergasometer aufgefangen, worauf dasselbe an den Anfang des Verbrennungsrohres gestellt wird. Die den Gasometer erfüllenden Gase werden durch Zugießen des Quecksilbers wieder durch das erhitzte Verbrennungsrohr durchgetrieben, dadurch vollkommen verbraunt, und die letzten Wasser- und Kohlensäurereste in den Absorptionsgefäßen festgehalten.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, ein Verfahren auszuarbeiten, das auch für die gewöhnlich anwendbaren Substanzmengen benutzt, bei welchem aber die Verbrennung in äußerst kurzer Zeit durchgeführt werden könnte. Wenn diese Frage durch die Benutzung eines Quecksilbergasometers, analog, wie es Pregl getan, zu lösen wäre, so müßte ein solcher Gasometer von äußerst großen Dimensionen verwendet werden, der unrationell

und schwer transportabel wäre. Die Modifizierung der Preglschen Methode für Zehntelgramme Substanz ist also praktisch unmöglich. — Unsere Versuchsanord-

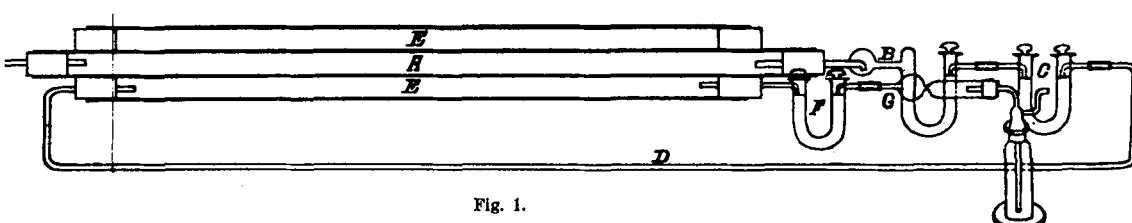


Fig. 1.

zahlreiche Autoren mit mehr oder minderem Erfolg bemüht hatten. Einer der fühlbarsten Nachteile war die lange Dauer der Verbrennung und die damit zusammenhängende zeitraubende Überwachung derselben. Die große Hitze, welche durch den notwendigen Aufwand von Heizmaterial bedingt war und deren Hauptmenge für die eigentliche Verbrennung verloren ging, machte sich sehr unangenehm bemerkbar. Diese unrationelle Konstruktion ließ sich aus der Disproportionalität zwischen der kleinen Substanzmenge und der für die Verbrennung nötigen großen Gasmenge erkennen. Die unnötige Hitzeausstrahlung hatte zwar die Konstruktion eines elektrischen Ofens von der Firma Heraeus erheblich zu vermindern vermocht, wobei man wieder die kostspielige Heizung mit in Kauf nahm;

nung gestattet nun, die Verbrennung bei Verwendung der üblichen Substanzmengen in sehr kurzer Zeit durchzuführen. Durchschnittlich dauert eine Analyse nach unserem Verfahren ca. 30 Minuten.

Da eine derart schnelle Verbrennung beim einmaligen Durchleiten der Verbrennungsgase durch die Absorptionsgefäße eine unvollständige Absorption zur Folge hätte, so ist es nötig, die Gase nochmals durch die Apparate durchzusenden. Diese Frage haben wir durch ein System

1) F. Pregl, Ber. G. 38, 1434—1444.

2) Literatur über Verbrennungsmethoden: H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2. Aufl. 146—179.

von zwei konzentrischen Röhren gelöst, wobei die eigentliche Verbrennung im inneren Rohre, das nochmalige Durchleiten der Gase und eine Vervollständigung der Verbrennung im äußeren Rohre erfolgt.

Die Gase passieren nach dem Verlassen des inneren Rohres A (Fig. 1) ein Chlorcalciumrohr B, wo das gesamte Wasser absorbiert wird, sodann ein Natronkalkrohr (ev. Dehnstedtsche Ente) C, in der die Hauptmenge der Kohlensäure festgehalten wird, während Kohlenoxyd und nicht absorbierte Kohlensäure durch ein an das Natronkalkrohr C anschließendes Glasrohr D, das des Schutzes wegen durch ein Metallrohr läuft, zum vorderen Teile des äußeren Rohres E zurückgeführt werden, um hier (in E) vollkommen verbrannt und in einem in dem äußeren Rohr E befindlichen Natronkalkrohr F absorbiert zu werden. Daran schließt sich ein nicht gewogenes gerades Chlorcalciumrohr G, das mit einem mit Palladiumchlorürlösung gefüllten Waschfläschchen verbunden ist, um einerseits ein Durchgehen von Kohlenoxyd, andererseits die Schnelligkeit der Verbrennung anzuzeigen.

Die Füllung der Doppelrohre wird derart ausgeführt, daß man zuerst das Innenrohr mit Kupferoxyd füllt und dieses durch Kupferspiralen festhält, worauf dann eine Bleisuperoxyd- usw. Schicht folgt. Zur Füllung der äußeren Röhre wird die innere Röhre mit einer schmalen Kupferspirale dort umwickelt, wo in diesem Innenrohre sich innen die Kupferspirale befindet. Sodann schiebt man das Innenrohr mit der einen Kupferspirale in das äußere Rohr und sorgt nur dafür, daß sich die Kupferspirale nicht verschiebt. Hierauf wird Kupferoxyd in den Zwischenraum zwischen Innen- und Außenrohr ebenso hoch aufgeschüttet als sich im Innenrohr die Kupferoxydschicht befindet, worauf das Innenrohr wieder mit einer schmalen Kupferspirale umwickelt, und diese in den Zwischenraum der beiden Röhren geschoben wird, um dadurch die Zwischenraumkupferoxydschicht festzuhalten. Es ist also die Kupferoxydschicht des Innen- und Außenrohres gleich lang und entspricht der Länge des großen elektrischen Ofens.

Das Verbrennungsrohr wird vor der eigentlichen Verbrennung, wie gewöhnlich, durchweg in einem Luft- bzw. Sauerstoffstrom erhitzt, um es von jeder Feuchtigkeit zu befreien. Bei unserer Modifikation muß aber auch das Glasrohr D, welches das innere mit dem äußeren Verbrennungsrohr verbindet, stets trocken sein. Zu diesem Zwecke setzt man beim Trocknen an das Innenrohr ein Chlorcalciumrohr H (siehe Fig. 2) an, worauf man es mit dem Verbindungsrohr verbindet. Die rechtsseitige Öffnung des äußeren Rohres wird ebenfalls mit einem nicht gewogenen Chlorcalciumrohr J verschlossen, so daß auf diese Weise sowohl die Feuchtigkeit des Innen-, Verbindungs- und Außenrohres entfernt wird. Sind alle Rohre trocken, so dreht man den kleinen elektrischen Ofen ab und erhitzt weiter nur den großen Ofen, welcher das Kupferoxyd der Doppelröhre durchglüht. Während der vordere Teil der Röhre auskühlt, wähgt man die Absorptionsgefäße und die Substanz ab; sodann werden die Absorptionsgefäße in der oben angegebenen Weise an das Doppelrohr angesetzt. Das nicht gewogene Chlorcalciumrohr H, das beim Trocknen der Röhre mit dem Verbindungsrohr D verbunden war, wird vorderhand daran belassen. In die Öffnung des Gummi stopfens vom inneren Verbrennungsrohr A steckt man das gewogene Chlorcalciumrohr B, woran man ein gewogenes Natronkalkrohr C fügt. Das nicht gewogene Chlorcalciumrohr H wird vom Verbindungsrohr D abgenommen, und das letztere mit dem Natronkalkrohr C verbunden. Sodann wird das zweite nicht gewogene Chlorcalciumrohr J (Fig. 2) von dem äußeren Verbrennungsrohr E abgenommen, und an die Stelle vom Chlorcalciumrohr J tritt nun das zweite gewogene Natronkalkrohr F; daran schließt sich ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr und an dieses das Waschfläschchen mit der 1%igen Palladiumchlorürlösung.

Sind nun die Absorptionsgefäße an das Doppelrohr angesetzt, so schiebt man das Schiffchen so weit in das innere

Verbrennungsrohr A, daß es nur wenige Zentimeter vom glühenden Kupferoxyd entfernt ist. Die Innenröhre A wird nun mit der Sauerstoffzuleitung verbunden, die Hähne der Absorptionsgefäße geöffnet, Sauerstoff im flotten Tempo (4 Blasen in der Sekunde) durchgeleitet und jetzt auch der kleinere elektrische Ofen angeheizt, welcher sich vorerst über dem ersten Viertel des Schiffchens befindet. Die Verbrennungsgase können, obwohl sich vor dem Schiffchen keine Kupferspirale befindet, doch nicht in den vorderen Teil der Röhre zurücksteigen, weil der rasche Sauerstoffstrom die Verbrennungsgase mit sich fortnimmt. Es ist nur nötig, daß man streng dafür sorgt, daß die Sauerstoffzufuhr schneller erfolgt als sich Verbrennungsgase bilden, was man im Palladiumchlorürfläschchen leicht beobachten kann. Setzt die Verbrennung ein, so wird der stark angeheizte Ofen vollständig über das Schiffchen geschoben bzw. bei Gebrauch eines Gasofens alle Flammen angezündet. Nun überläßt man die Verbrennung ungefähr 20 Min. sich selbst; nach dieser Zeit ist sie bereits vollendet. Darauf werden beide Ofen bzw. alle Gasflammen ausgelöscht. Die ev. in der inneren Verbrennungsrohre A kondensierte kleine Menge Wasser wird mit Hilfe einer Bunsenflamme in das Chlorcalciumrohr getrieben. Nach kurzer Abkühlung werden die Absorptionsgefäße verschlossen vom Doppelrohr abgenommen, und die Sauerstoffzuführung wird abgebrochen. An das innere Rohr A kommt wieder das nicht gewogene Chlorcalciumrohr H, daran das Verbindungsrohr D. Die Öffnung des äußeren Verbrennungsrohres E verschließt man mit einem Chlorcalciumrohr J (siehe Fig. 2)<sup>3)</sup>.

Wir haben eine große Anzahl von Verbrennungen mit den verschiedensten Substanzen ausgeführt und stets zu-

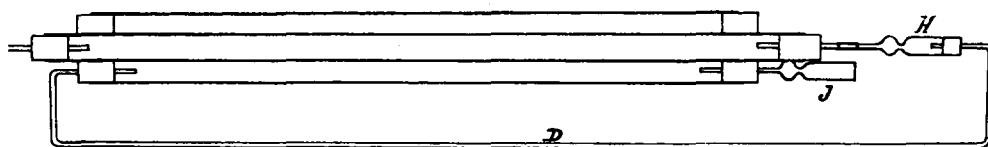


Fig. 2.

friedenstellende, genaue Analysen erhalten. Selbstverständlich können mit unserer Methode äußerst flüchtige Substanzen nicht verbrannt werden.

Im Durchschnitt dauert eine Verbrennung, vom Ansetzen bis zur Abnahme der Absorptionsgefäße an gerechnet, längstens 30 Minuten.

#### Zusammenfassung.

Die allzu lange Dauer und der große Strom- bzw. Gasverbrauch bei einer Liebigschen Verbrennungsmethode werden dadurch vermindert, daß die Verbrennung mit Hilfe eines konzentrischen Doppelrohres innerhalb einer halben Stunde durchgeführt wird. [A. 251]

### Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 27./2. 1918.)

Das gebräuchliche Verfahren besteht bekanntlich darin, daß man das Ammoniak in Salz- oder Schwefelsäure auffängt und den Überschuß der Säure mit Lauge zurückmisst. Die Bestimmung kann aber auch so erfolgen, daß man das Ammoniak in Borsäurelösung leitet und unter Verwendung eines entsprechenden Indicators — Methylorange, Kongorot — das Ammoniak mit Säure direkt titriert. Die Borsäure ist nämlich eine so schwache Säure, daß ihre Lösung die Farben erwähnter Indikatoren merklich nicht verändert, das Ammoniak wird aber immerhin, wenn die Borsäure in gehörigem Überschusse vorhanden ist, vollständig gebunden. Der Farbumschlag ist bei An-

<sup>3)</sup> Der Apparat ist patentamtlich geschützt.