

Bei der zweiten Klasse ist abnorme Hydrolyse nicht nachgewiesen. Für diese kann von Hantzsch nur die Existenz zweier tautomerer Formen behauptet werden. Indessen kommt den eingangs erwähnter Merkmalen nicht der Charakter entscheidender Kriterien zu.

Stockholms Högskola.

250. D. Holde: Erfahrungen mit einigen der neueren Apparate zur Elementaranalyse (Dennstedt- und Heräus-Ofen).

[Mitth. aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Gr.-Lichterfelde W.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. März vom Verfasser; eingegangen am 7. April 1906.)

Gelegentlich eines Referats über eine von Hrn. Prof. Dennstedt neuerdings¹⁾ vorgeschlagene Aenderung der Sauerstoffzufuhr bei seiner Contactanalyse regte der Vorsitzende dieser Gesellschaft, Hr. Geheimerath E. Fischer, an, dass aus dem Kreise der Mitglieder die Erfahrungen über die von Dennstedt eingeführte schöne Contactanalyse bekannt gegeben werden, damit man sich über die allgemeinere Einführung dieser Analysenmethode in die Unterrichtslaboratorien schlüssig machen könnte. Erwiesen seien die bedeutenden Ersparnisse an Zeit, Apparatur- und Gas-Kosten, welche letzteren in grösseren Universitätslaboratorien sehr erhebliche Beträge erreichen würden.

Die auf die Anregung des Hrn. Fischer von Hrn. P. Jacobson mitgetheilten, mit dem Dennstedt-Apparat gemachten Erfahrungen bestätigten zwar die letztgenannten Vorzüge, liessen aber erkennen, dass die Verbrennung mancher Substanzen auf dem Apparat, insbesondere von leicht ohne Zersetzung destillirenden und sublimirenden, doch nicht zur Zufriedenheit von Statten ging, weil sie über den erhitzten Platinquarz einfach weg destillirten oder sublimirten, statt von demselben verbrannt zu werden. Letztere Erfahrung hatte auch ich damals gemacht. Die von Hrn. L. Spiegel in derselben Sitzung geäusserten Ansichten lauteten noch etwas ungünstiger, sodass es erwünscht erschien, den Apparat noch weiter zu prüfen, da Hr. Dennstedt an dessen allgemeiner Brauchbarkeit für die organische Elementaranalyse bekanntlich sehr bestimmt festhält.

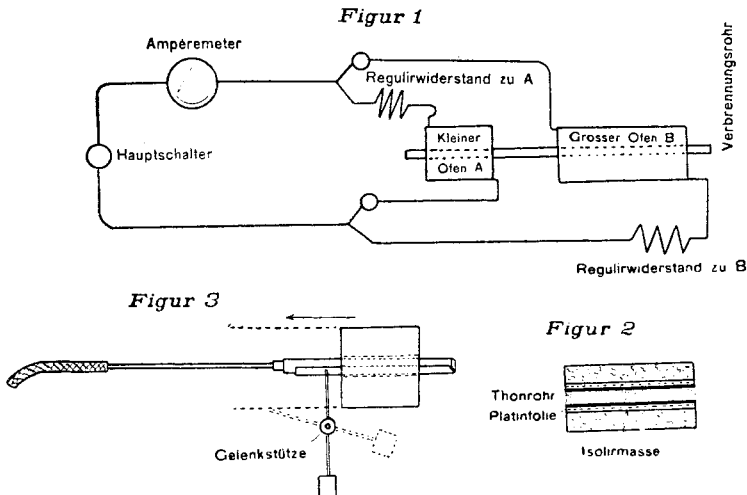
Da ich nun neuerdings nicht nur mit dem Dennstedt'schen Apparat, sondern auch mit dem vor 4 Jahren aufgetauchten elektrischen Verbrennungs-Ofen von Heräus seit längerer Zeit an Substanzen ver-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3729 [1905].

schiedenster Art Verbrennungen in Gemeinschaft mit Dr. Schlüter ausgeführt habe, so möchte ich mir erlauben, diese Erfahrungen hier bekannt zu geben. Ich hoffe, dass hierdurch manche auf unvollkommene Uebung, mangelhafte Beschreibung der Arbeitsweise u. s. w. zurückzuführende Eingenommenheit gegen beide Apparate beseitigt werden kann, wenn ich auch einige wichtige Bedenken gegen die Dennstedt-Methode noch nicht ganz unterdrücken kann.

a) Elektrischer Ofen von Heräus.

Ich wende mich zunächst dem Heräus-Ofen zu, weil er, abgesehen von der elektrischen Heizung, das gewöhnliche Verbrennungsprincip, nämlich Oxydation der Vergasungs- und Zersetzungs-Producte der Substanz mittels hoch erhitzten Kupferoxyds bezw. Bleichromats, besitzt und Arbeiten im beiderseits offenen Rohr unter Sauerstoffdurchleiten bei ihm wie beim Gasofen die Regel ist.



Die Anordnung des Ofens darf im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Hier sei nur an der Hand der Skizzen 1—3 Folgendes bemerkt:

Auf einem Gestell von etwa 1 m Länge liegt in einer Eisenblechrinne auf einer Asbestschicht das beiderseits offene Verbrennungsrohr, das von einem grösseren und einem kleineren, auf Rädern verschiebbaren elektrischen Heizkörper (Fig. 1) umschlossen wird. Der grosse Ofen B dient zur Erhitzung der langen Kupferoxydschicht, der kleine Ofen A zur Erhitzung der Substanz und der vor ihr liegenden oxydirten Kupferspirale. Der ältere Ofen hatte

nur einen sehr grossen Heizkörper, der aber natürlich eine zu starre Masse darstellte und ein genügend vertheiltes Heizen der Substanz und der Kupferoxydschicht nicht gestattete. Die Heizkörper stellen hohle, aussen mit starker Asbestschicht, innen mit Thonrohr ausgefüllte Cylinder dar; nächst dem Thonrohr liegt eine Platinfolie im Innern, welche, mit den Leitungsdrähten verbunden, das Heizprincip darstellt. Der Ofen, wie er vor drei Jahren dem Materialprüfungsamt geliefert wurde, besass nur einen Regulierungswiderstand für den grossen Ofen und deshalb trat durch zu starke Erhitzung der Platinfolie, wie dies auch anderweitig beobachtet wurde, Durchbrennen der Platinfolie beim kleinen Ofen ein. Dies ist natürlich mit völliger zeitweiser Unbenutzbarkeit des Ofens gleichbedeutend. Der Ofen wurde deshalb auf Vorschlag von Dr. Ubbelohde mit einem zweiten und zwar grösseren Regulirwiderstand für den kleinen Ofen versehen, damit die Temperatur des kleineren, für die Erhitzung der Substanz benutzten Ofens besser regulirt werden kann. Seitdem ist trotz häufiger Benutzung des Ofens Durchbrennen der Platinfolie nicht mehr eingetreten.

Die für die Beurtheilung der Güte des Ofens im Vergleich zum Gasofen heranzuziehenden Factoren sind

1. ökonomische: Die Kosten der Anschaffung des Ofens selbst betragen, wenn der Ofen mit einem kleinen Widerstand versehen ist, 200 Mk., wenn er mit einem zweiten grösseren Widerstand versehen ist, 230 Mk., also etwa drei Mal so viel als beim Gasofen, vorausgesetzt, dass Stromanschluss und Strommesser vorhanden sind; dies dürfte im Unterrichtslaboratorium fast immer der Fall sein. Dagegen fällt gänzlich weg die theure Anlage bezw. besondere Einrichtung des Verbrennungszimmers mit Abzügen, Kachelwänden, feuerfesten Tischen u. s. w. Der elektrische Ofen kann auf jedem Tisch und in jedem Zimmer aufgestellt werden, da die Unterlagen nicht heiss werden und keine belästigenden Verbrennungsgase entstehen.

Seit der vollständigen Fertigstellung des Ofens sind im Materialprüfungsamt Reparaturen an dem Ofen nicht nöthig geworden, obwohl mit demselben häufig Analysen ausgeführt worden sind.

Die Kosten der Verbrennung selbst betragen, wenn man die Dauer der eigentlichen Verbrennung einschliesslich Vorheizung des Kupferoxyds, wobei ja der Ofen stets für den folgenden Versuch vorgeheizt ist, auf durchschnittlich 1 Stunde bemisst, für die elektrische Anlage des Amtes in Lichterfelde etwa 1—1.5 Kilowattstunden Stromverbrauch, d. i. für eine Verbrennung 16—24 Pfg., bei Entnahme vom Berliner städtischen Strom 40—60 Pfg.

In 40—60 Min. ausgeführte Anthrachinon- und Benzol Verbrennungen etc. beanspruchten nämlich durchschnittlich 4.5 Ampère, also

bei unserem 220 Voltstrom $4.5 \times 220 = 0.99$ Kilowatt. Auch nach Dennstedt¹⁾ ist der Stromverbrauch beim Heräus-Ofen minimal. Es scheint daher bezüglich dieses Punktes das in vielen Kreisen bestehende Vorurtheil gegen den elektrischen Ofen doch nicht gerechtfertigt zu sein. Die Verbrennung im Gasofen dürfte etwa 30—50 Pfg. kosten. Zu berücksichtigen ist auch hierbei, dass Schlechtwerden, Reparaturen der Brenner u. s. w. ganz beim elektrischen Ofen wegfallen.

2. Die Sicherheit der Verbrennung. Diese dürfte nach meinen bisherigen Erfahrungen derjenigen im Gasofen kaum nachstehen. Leicht destillirende oder sublimirende Substanzen, wie Zimmtsäure, Anthrachinon, auch leichtflüchtige Substanzen, wie Benzol, und schwer verbrennliche Asphalte und Schmieröle, ferner Substanzen wie Oxalsäure, Weinsäure, Zucker u. s. w. wurden mit gutem Erfolge verbrannt, d. h. unter Gewinnung theoretischer Zahlen. Die Sicherheit des Arbeitens ist beim elektrischen Ofen insofern noch etwas grösser, als man das am Ende des Glasrohres sich absetzende Wasser durch Nachvorschieben des grossen Heizofens ohne Gefahr, den Stopfen anzubrennen, sicher vertreiben kann.

Die Temperatur des kleinen Heizofens kann man zwischen 400° und 1500° , diejenige des grossen Ofens zwischen 800° und 1500° reguliren, und die allerdings etwas zu starr erscheinenden Heizkörper wirken trotzdem recht gut. Dadurch, dass die Hitze der Platinfolie durch ein Thonrohr übertragen wird, kann man vorsichtiger, aber durchaus genügend schnell erhitzen. Ein Vorzug des Ofens besteht noch darin, dass die Glasröhren durch die allmähliche Erhitzung und Abkühlung im warmen Ofen geschont werden.

3. Die Zeitdauer der Verbrennung. Diese ist die gleiche wie auf dem Gasofen; man kann auch vielleicht noch eher vom elektrischen Ofen als vom Gasofen während der Verbrennung fortgehen, weil man durch die angedeutete allmähliche und gleichmässige, intensiv oder schwach wirkende Erhitzung die Verbrennung bei einiger Uebung besser in der Hand hat. Will man mehrere Verbrennungen hinter einander ausführen, so schaltet man nur den kleinen Ofen, bei Verbrennung leichtflüchtiger Substanzen auch den grossen Ofen aus, sobald man das Kali- und Chlorcalcium-Rohr abgenommen und ein Trockenrohr vorgelegt hat. Bei Verbrennung sehr leichtflüchtiger Substanzen muss man bei der jetzigen Construction des Ofens allerdings wenigstens etwa $\frac{3}{4}$ —1 Stunde, d. h. so lange warten, bis der kleine Ofen ganz abgekühlt ist, denn dieser hält natürlich in Folge seiner Asbestbekleidung ebenso wie der grosse Ofen die Wärme lange Zeit fest. Man kann aber diesem Uebelstande dadurch theilweise begegnen,

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 18, 1137 [1905].

dass man den kleinen Ofen schon ausschaltet, wenn alle Substanz verbrannt ist und nur noch Verbrennungsgase nach den Absorptionsapparaten zu leiten sind, oder man kann besagten Mangel auch ganz beseitigen, indem man nach einem Vorschlag von Ubbelohde die Schienen, auf denen der kleine Ofen läuft, nach hinten, d. h. nach den Waschflaschen zu verlängert und den kleinen Ofen so von der Substanznähe ganz entfernt und über das Ende des Rohres hinwegrollt, s. Fig. 3. Nachdem der freie Theil des Verbrennungsrohres nun schnell erkaltet ist, führt man die Substanz ein, verschliesst das Rohr mit dem Gummistopfen; ein Glasrohr, das durch den kleinen abgerollten Ofen führt, verbindet das Verbrennungsrohr mit den Waschflaschen.

Ich hoffe, dass die Firma Heräus diese Aenderung des Ofens, welche ich Hrn. Heräus mehrfach zu empfehlen Gelegenheit hatte, vornehmen wird, da die Brauchbarkeit des Apparates dadurch wesentlich erhöht würde.

4. Wärmeausnützung und Gefahrlosigkeit. Ein sehr grosser Vorzug des Heräus-Ofens besteht darin, dass nicht ein grosser Theil der Wärme wie beim gewöhnlichen Gasofen an die Zimmerluft abgegeben wird, sondern in Folge der ~~schlechten~~ Wärmeleitung der Asbestschicht ihrer wirklichen Bestimmung — der Erhitzung des Rohres — zugeführt wird. Daher wird der Experimentirende auch zur heissen Sommerzeit nicht durch die Ofennähe belästigt. Die in den Heizkörpern nach jedem Versuch verbleibende Wärmemenge kann man vortheilhaft für den nächsten Versuch ausnützen. Deshalb, und weil der Ofen sich viel sauberer hält, als der Gasofen, und weil er schliesslich nicht mit den bekannten Gefahren eines jeden Gasofens verbunden ist, kann man ihn, wie ich schon oben andeutete, überall aufstellen.

5. Pädagogischer Werth der elektrischen Verbrennungsanalyse. Auch dieser Gesichtspunkt ist bei Unterrichtszwecken nicht zu unterschätzen, weil gerade das Umgehen mit elektrischer Heizkraft, den Mess- und Regulir-Geräthen für dieselbe bei der heutigen Entwicklung der chemischen Technik und Unterrichtslaboratorien von grossem Werth für den Studirenden ist. Das blosse Reguliren der Gasflammen, wozu ja sonst im Laboratorium reichlich Gelegenheit ist, dürfte kaum eine so lehrreiche und für den Chemiker wichtige Geduldprobe sein, als die richtige Regulirung der Widerstände zur Erzielung des geeigneten Heizeffectes.

Alles in Allem dürfte der elektrische Ofen vielfach einen willkommenen Ersatz für den gewöhnlichen Gasofen bieten. Der hier und da vertretenen Meinung, man solle den Studirenden nicht zu leicht bedienbare oder kostspielige Apparate in die Hände geben, um sie

nicht zu sehr zu verwöhnen, möchte ich mich nach der geschilderten Sachlage nicht anschliessen. Mit demselben Recht könnte man vielleicht verlangen, dass dem alten Liebig'schen Holzkohlenofen für die Elementaranalyse, mit welchem manche der noch lebenden älteren Chemiker gearbeitet haben, der bequemere Gasofen beim Unterricht geopfert werde.

Nichtsdestoweniger will ich auf einen apodiktischen Werth meiner Meinung keinen Anspruch erheben und gerne weiteren Ansichtsaussagen von berufenerer Seite Platz lassen.

b) Dennstedt-Ofen.

Die Verbrennung nach Dennstedt beruht bekanntlich darauf, dass man die Dämpfe der erhitzten Substanz mittels eines lebhaften Sauerstoffstromes über erhitzten Platinquarz in einem gläsernen Verbrennungsrohr leitet. Der mit einem Bunsen-Brenner erhitzte Platinquarz, den Dennstedt neuerdings¹⁾ durch eine Platinlocke ersetzt, verbrennt unter Sauerstoffzufuhr die Dämpfe durch Contactwirkung zu Kohlensäure, Wasser, Schwefelsäure u. s. w. Bei schwefelhaltigen Substanzen wird mit Bleisuperoxyd imprägnirter Platinquarz in einem Schiffchen im vorderen Theil des Verbrennungsrohres zur Aufnahme der Schwefelsäure erhitzt, wodurch gleichzeitig leicht eine quantitative Schwefelabsorption und mit wenigen, anschliessenden Operationen Schwefelbestimmung stattfinden kann.

Die Oekonomie des Dennstedt-Ofens ist, abgesehen von der Verbrennung bestimmter Substanzgruppen, über jeden Zweifel erhaben, da man mit 2—3 Brennern auf einem ganz primitiven Eisenstempel bei vielen Substanzen die ganze Verbrennung in durchschnittlich 25 Minuten ausführt. Ich habe nun die Dennstedt-Verbrennung vielfach bei Oxalsäure, Weinsäure, Kohle, Rohpetroleum, Schmieröl, Zimmtsäure, Anthrachinon und Benzol erprobt und bin zu dem Resultat gekommen, dass sich, mit Ausnahme von Zimmtsäure, Anthrachinon und Benzol, alle genannten Substanzen in 15—25 Minuten bei verhältnissmässig kurzer Uebung genau und sicher verbrennen lassen. Bei Zimmtsäure, Anthrachinon und Benzol waren aber Fehlanalysen nicht zu vermeiden. Es gehört überhaupt grosse Aufmerksamkeit und Beobachtungsgabe dazu, solche Substanzen in 25—30 Minuten zu verbrennen. Denn während die Kupferoxydschicht des gewöhnlichen Ofens einen für alle Substanzen ausreichenden Sauerstoffspeicher darstellt, muss bei der Dennstedt-Analyse der Beobachter selbst die richtige Abstimmung zwischen Schnelligkeit der Verbrennung und Sauerstoffzufuhr durch Regulirung des Sauerstoffstroms

¹⁾ S. oben.

bezw. des Erhitzens bewirken, was nach meinen Erfahrungen selbst guten Analytikern oft grosse Schwierigkeiten macht.

Die von Hrn. Dennstedt ganz neuerdings wieder empfohlene doppelte Sauerstoffzuführung ist bisher von mir, wie wohl von den meisten Collegen, noch nicht erprobt, soll aber noch geprüft werden. Meine Erfahrungen beziehen sich auf die Dennstedt'sche ausführliche Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse und die in der Chemiker-Zeitung (1905, 52), von ihm empfohlene Beschreibung der Schnellmethode, bei der die doppelte Sauerstoffzufuhr für unnöthig in den meisten Fällen erklärt wird. Die neuesten Veröffentlichungen Dennstedt's weisen darauf hin, dass sowohl die vor 3 Jahren in Buchform erschienene Anleitung wie auch die 1905 in der Chemiker-Zeitung veröffentlichten Nachträge den Nichteingeweihten doch nicht sichere Durchführung der Analysen in allen Fällen ermöglichen. Das von Hrn. Dennstedt als Kriterium für den richtigen Gang der Verbrennung bezeichnete Aufglühen des Platinquarzes trat bei gut verbrennlichen Substanzen, wie Oxalsäure, Kohle, nicht ein, gewöhnlich auch bei Zimmtsäure, Anthrachinon, Roherdöl und Weinsäure u. s. w. nur dann, wenn die Sauerstoffzuführung so stark war, dass man die Blasen in der an die Absorptionsapparate angeschlossenen Palladiumchlorürvorlage nicht mehr zählen konnte¹⁾. Nach Hrn. Dennstedt's Angaben soll man die Blasen eben noch zählen können. In einem ausführlichen Briefwechsel, den ich mit Hrn. Dennstedt über meine anfänglichen vielfachen Misserfolge mit seinem Apparat gehabt habe, bestätigte er mir allerdings, dass seine ursprünglichen Angaben über die Stärke der Sauerstoffzufuhr und einige andere Punkte, z. B. die Art der Erhitzung, doch noch schärfer zu fassen wären und in der zweiten Auflage seiner Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse auch berücksichtigt werden sollen. In den neueren, bereits herangezogenen, ergänzenden Veröffentlichungen Dennstedt's finden sich bereits einige Berichtigungen älterer Angaben.

Verbrennt man Zimmtsäure in dem Ofen ganz langsam, z. B. in $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden, so kann man auch in dem von Hrn. Dennstedt empfohlenen Tempo die Analyse sicher ausführen und sich sogar längere Zeit von der Verbrennung entfernen. Im pharmaceutischen Institut zu Dahlem werden seit langer Zeit, wie ich höre, nach Dennstedt mit gutem Erfolg, allerdings bei 3—5-stündiger Verbrennungsdauer Analysen von Kautschukproducten etc. ausgeführt, aber derartige langdauernde Analysen werden nicht überall befriedigen, wenn auch der Wegfall andauernder Aufsicht als Vorzug anzusehen ist.

¹⁾ Dies entspricht einem Sauerstoffverbrauch von $2\frac{1}{2}$ —3 L pro Stunde.

Bei Ausübung der eigentlichen Schnellmethode darf man nicht, wie Dennstedt selbst sagt, auch nur einen Augenblick die Aufmerksamkeit von der Verbrennung abwenden. Hierin liegt ein Mangel der Methode. Misslingt bei Substanzen, die ohne Zersetzung bei hoher Temperatur destilliren, die Verbrennung dadurch, dass bei zu starkem Glühen des Platinquarzes Substanz unverbrannt über denselben hinweg zieht, so kann es dem Beobachter, wenn er nicht sehr schnell die in diesem Falle verlorene Verbrennung unterbricht, passieren, dass das Verbrennungsrohr und selbst die vorgelegten Apparate theilweise durch Destillationsproducte, Kohle und andere Zersetzungsproducte verunreinigt werden, was eine sehr umständliche Reinigung und Neufüllung der Vorlagen erfordert. Hierdurch wird der Zeitverbrauch bei einer Fehlanalyse im Gegensatz zum Gas- oder elektrischen Verbrennungs Ofen sehr gross, und ich bin überzeugt, dass auf diese Uebelstände das noch vielfach nicht überwundene Misstrauen gegen den Dennstedt-Apparat zurückzuführen ist.

Anthrachinon, Zimmtsäure und Benzol liessen sich, wie erwähnt, nicht leicht vollständig und schnell verbrennen. Zum Vergleich im elektrischen Ofen vorgenommene Verbrennungen von Benzol und Anthrachinon gelangen glatt und sicher in 40 Minuten. Ich glaube schon jetzt sagen zu können, dass viele Fachgenossen in Folge des Zeitverlustes, welchen die Einübung erfordert, Bedenken tragen werden, Dennstedt's Methode im Unterrichtslaboratorium für die genannten kritischen Substanzgruppen einzuführen, wenn nicht, wie ich schon anregte, in der Neuauflage der Anleitung zur Dennstedt-Analyse leicht und sicher zu handhabende, klar abgegrenzte Vorschriften für die Versuchsausführung gegeben werden.

Praktisch erscheinen auch beim Dennstedt-Apparat die Vorlagen zur Aufnahme des Wassers und der Kohlensäure, sowie die Palladiumchlorür-Vorlage, welche unvollkommene Verbrennung durch Schwärzung anzeigt. Freilich tritt diese Schwärzung, wenn nicht sehr unvollkommene Verbrennung stattfindet, öfter erst nach Beendigung der Verbrennung ein, was natürlich ein Mangel ist.

Hr. Dr. Schlüter hat mich bei Erprobung der Verbrennungsmethoden in dankenswerther Weise unterstützt.
