

## 251. M. Dennstedt: Vereinfachte Elementaranalyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 18. April 1906.)

Zu den vorstehenden Bemerkungen des Hrn. Holde möchte ich das, was ich schon in der Sitzung vom 26. März mündlich vorgetragen habe, wie folgt zusammenfassen:

Wenn ich die letzten Abänderungen der vereinfachten Elementaranalyse »Schnellmethode« genannt habe, so habe ich damit nicht sagen wollen, dass man schnell verbrennen müsse, sondern könne. Die höchste Geschwindigkeit kann natürlich nur der erreichen, der einige Uebung hat.

Dem älteren Verfahren, wie es in meiner Anleitung aus dem Jahre 1903 beschrieben ist, brauche ich nichts hinzuzufügen, denn es wird nicht bestritten, auch nicht von Hrn. Holde, dass man damit in allen Fällen gute Resultate erzielt, wenn man sich strikte an die Vorschrift hält; allerdings ist man an eine gewisse Langsamkeit gebunden.

Anders bei der »Schnellmethode«; hier kann es dem Ungeübten und Unvorsichtigen allerdings geschehen, dass unter gewissen, sehr leicht vermeidbaren Umständen unverbrannte Substanz über das Platin geht. Ich will Hrn. Holde gerne zugeben, dass meine bisherigen Veröffentlichungen vielleicht noch einiger Ergänzungen bedürfen; er darf aber deshalb nicht zu strenge mit mir in's Gericht gehen, denn erstens soll und muss man sich in den Zeitschriften nach Möglichkeit kurz fassen, und zweitens war erst durch die Erfahrung bei Ausbildung von Prakticanten zu lernen, wie leicht man missverstanden wird und wie wenig als selbstverständlich vorausgesetzt werden darf.

In der demnächst erscheinenden zweiten Auflage meiner Anleitung glaube ich alle Möglichkeiten, die hier in Betracht kommen, berücksichtigt zu haben.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass schon die Auswahl der anzuwendenden Modification oft Schwierigkeiten macht; wir lassen daher den Anfänger nur die auf S. 3730 und 3731 des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift (1905) in Fig. 2 und 3 abgebildete doppelte Sauerstoffzuleitung benutzen, die für alle Fälle, mit Ausnahme der ganz flüchtigen, etwa unter 80° siedenden Substanzen, brauchbar ist. Erst wenn diese beherrscht wird, lassen wir zum Schluss noch einige ganz flüchtige Stoffe, z. B. Benzol und Alkohol, im hinten geschlossenen Einsatzrohr (Fig. 1b, a. a. O.) verbrennen, die Hr. Holde für seine Versuche ausschliesslich benutzt hat. Uebrigens sind die möglichen Klippen bei beiden Modificationen dieselben.

Der gewöhnlichste Fehler besteht in der zu schnellen Vergasung der Substanz, sodass der zugeleitete Sauerstoff zur Verbrennung nicht ausreicht; man soll auch nicht den Sauerstoffstrom auf gegebene Geschwindigkeit der Vergasung einstellen, sondern umgekehrt die Vergasung auf den gegebenen Sauerstoffstrom von etwa 60 ccm in der Minute; nur im Notfalle ist er zu verstärken. Eine einfache Ueberlegung lehrt, dass bei den unzersetzten flüchtigen Stoffen die Menge des zur Verbrennung nötigen Sauerstoffs mit dem Molekulargewicht wächst. Während 1 Vol. Methylalkohol nur  $1\frac{1}{2}$ , 1 Vol. Aethylalkohol nur 3 Vol. Sauerstoff zur völligen Verbrennung bedürfen, braucht 1 Vol. Benzol schon  $7\frac{1}{2}$ , 1 Vol. Naphtalin 12 und 1 Vol. Anthracen schon  $16\frac{1}{2}$  Vol. u. s. f. Je höher das Molekulargewicht, desto langsamer sei daher die Vergasung.

Man verfährt, bis man sich einige Uebung angeeignet hat, kurz gefasst wie folgt: Nachdem man die Substanz mit dem Schiffchen in das Einsatzrohr gesetzt und dieses bis an die schon vorgewärmte, an der richtigen Stelle des Rohrs befindliche Contactsubstanz geschoben hat, erhitzt man stärker und stellt den inneren Gasstrom so ein, dass man in dem kleinen Blasenzähler die an sich sehr kleinen Blasen noch bequem zählen kann, d. h. etwa 2–6 ccm in der Minute; an dieser Einstellung wird während der Verbrennung bis zur vollendeten Verkohlung nichts geändert.

Den äusseren Sauerstoffstrom regulirt man nach den Blasen im Trockenthurm und in der Palladiumchlorürlösung, sodass sich die hier grösseren Blasen ebenfalls noch bequem zählen lassen, und verstärkt nur dann vorübergehend, wenn die etwa zu lebhaft werdende Vergasung es erfordert. Ist die Substanz sehr flüchtig, oder kennt man sie noch nicht, oder hat man noch wenig Uebung, so wartet man nach Einsetzen der Substanz einige Minuten, ob in die Mündung des Einsatzrohrs kleine Flämmchen hineinschlagen oder wenigstens die Contactsubstanz aufglüht; ist das nicht der Fall, so geht man mit der Verbrennungsflamme und dem Dach darüber etwas zurück, also der Substanz näher, sodass der vordere Theil des Platins unmittelbar am Einsatzrohr am stärksten erhitzt wird, und wartet wieder einige Minuten.

Erst wenn auch jetzt noch die Verbrennung nicht einsetzt, zündet man auch die hintere Flamme — den Vergasungsbrenner — an und stellt ihn, je nach der Flüchtigkeit, halb aufgedreht und ohne Dach darüber etwas näher oder weiter vom Schiffchen, etwa in der Mitte zwischen diesem und dem hinteren Stopfen, und beobachtet wieder, ob Flämmchen entstehen oder die Contactsubstanz aufglüht, und rückt die Flamme allmählich vor, bis das eintritt. Sobald dies geschieht, geht man mit der Verbrennungsflamme wieder etwas zurück — man

darf sie nicht ganz wegnehmen, weil sonst Substanz in das Capillarrohr zurückdestilliren kann — und rückt erst wieder vor, wenn die Flämmchen verschwinden oder das Platin zu glühen aufhört.

Die richtige Vergasung lernt sich schnell, schon nach wenigen Verbrennungen weiss man es zu treffen, dass eine kleine, oft allerdings nur schwer erkennbare Flamme im Innern des Einsatzrohrs oder deutliches Aufglühen der Contactsubstanz entsteht; das ist der erstrebenswerthe Zustand. Zeigt das kleine Flämmchen Neigung, aus dem inneren Rohr herauszutreten, dann muss man den äusseren Sauerstoffstrom vorübergehend verstärken und mit der Vergasungsflamme wieder etwas zurückgehen.

Als Contactsubstanz benutzen wir jetzt ausschliesslich einen Streifen dünnes Platinblech, an dessen vorderem Ende oder besser über dessen ganze Länge durch aufgeschobene Blechstreifen ein sechseitiger, das Rohr ausfüllender Stern gebildet ist; diese Contactsterne hält Heraeus in verschiedenen Gewichten von 2—3 g vorräthig.

Wenn Hr. Holde in manchen Fällen keine Flamme am Einsatzrohr und auch kein Aufglühen des Platins beobachtet hat, so liegt das entweder an der Art der Substanz oder daran, dass zu langsam oder zu schnell vergast wurde.

Bei Substanzen, die bei ihrer Zersetzung neben wenig brennbarem Gas auch Wasser bilden, z. B. Zucker, Eiweiss, Oxalsäure, Weinsäure, können diese Erscheinungen auch ausbleiben, bei diesen giebt aber die fortschreitende Zersetzung im stets dreitheiligen Schiffchen den richtigen Maassstab für die Vergasung.

Dass unverbrannte Substanz in solchen Mengen über das Platin destillirt, dass das ganze Rohr verschmutzt wird, kann nur dem ganz Unvorsichtigen passiren; übrigens ist das Rohr dann durch Ausglühen von hinten nach vorn leicht wieder zu reinigen. Man lösche jedoch in diesem Falle, bevor man die Absorptionsapparate entfernt, erst die Flammen und lasse etwas erkalten, weil sonst eine kleine, übrigens gänzlich ungefährliche Verpuffung eintreten kann.

Das Ueberdestilliren kann nur bei hochsiedenden Stoffen kommen, deren Dämpfe sich am oberen, kälteren Theile des Einsatzrohrs wieder verdichten; fliest diese verdichtete Flüssigkeit, wenn man mit der Flamme vorwärts geht, herunter und kommt plötzlich in grosser Menge mit dem heissten Theile des Rohrs in Berührung, so kann eine Vergasung einsetzen, der auch der stärkste Sauerstoffstrom nicht mehr gewachsen ist. Man vermeidet diese Gefahr jedoch leicht, wenn man in das Einsatzrohr bis etwa 1 cm von der Mündung einen porösen Thonstreifen oder noch einfacher einen etwa  $\frac{1}{3}$  der Rundung bedeckenden Streifen Asbestpapier legt —, neues Asbestpapier

enthält Stärke, ist also zuerst im Rohr einmal im Sauerstoffstrom durchzuglühen — die herunterfliessende Substanz wird dann von dem porösen Material aufgesaugt und verdampft ganz regelmässig.

Eine zweite, mehr bei leichter siedenden Stoffen eintretende Gefahr besteht darin, dass sich im vorderen Theile des Einsatzrohrs bei Beginn der Verbrennung ein explosives Gasgemisch bildet, das eine kleine Verpuffung veranlassen kann, die unter Umständen die Contactsubstanz vorschleudert und die Bleisuperoxydschiffchen umwirft. Auch das ist leicht zu vermeiden, indem man an Stelle des früher hierfür empfohlenen porösen Quarzes durch Einschieben eines entsprechend langen, das Rohr locker ausfüllenden Glasstabes, natürlich aus schwer schmelzbarem Glase<sup>1)</sup>, den vorderen Luftraum verringert. Auch dieser Glasstab liegt auf dem Asbeststreifen. Von dem Einsatzrohr bleibt dann vorn nur 1 cm frei, hierher legt man ein Stück zusammengerollten Platindraht, sodass schon möglichst im Innern des Einsatzrohrs die Verbrennung vor sich geht, das Aufglühen dieses Drahtes ist gewöhnlich deutlich zu erkennen.

Endlich kann, zumal bei Substanzen von hoher Zersetzungstemperatur, unverbrannte Substanz über das Platin gehen, wenn dieses nicht heiss genug war; man sorge daher durch einen starken Brenner dafür, dass die Eisenschiene an dieser Stelle hell roth glüht, das Rohr darf nicht hohl liegen; hat es sich gezogen, so muss, wenn durch Drehung des Rohres Berührung hier nicht zu erreichen ist, der hohle Raum event. durch Magnesia oder dergl. ausgefüllt werden.

Für die sichere Absorption der Oxyde des Stickstoffs und des Schwefels, sowie von Chlor und Brom, muss das Bleisuperoxyd in den Schiffchen auf der ganzen Seite auf etwa 320° erhitzt werden; was kaum mit einem gewöhnlichen Mikrobrenner, sicher aber mit einem Flammenrohr<sup>1)</sup> mit etwa 20 Flämmchen erreicht wird. Das Mischen des Bleisuperoxyds mit Quarzpulver zur Vergrösserung der Oberfläche ist dann überflüssig.

Hat man sich erst auf die Methode eingearbeitet, so braucht man, wenn man nicht gerade mit grösster Geschwindigkeit verbrennen will, durchaus nicht immer neben dem Apparat stehen zu bleiben, sodass auch dieser Vorwurf des Hrn. Holde binfällig ist.

Substanzen von grosser Tension bei niedrigen Temperaturen, z. B. Naphtalin verbrennen sogar sicherer, wenn man den Sauerstoff wie angegeben einstellt, einen halb aufgedrehten Brenner ohne Dach 5—10 cm vom Schiffchen aufstellt und sich dann entfernt. Der

<sup>1)</sup> Ebenso wie alle übrigen Vorrichtungen bei Dittmar & Vierth in Hamburg, Spaldingstr. 148, vorrätig.

warme Gasstrom nimmt die Substanz in kurzer Zeit mit, und die Verbrennung verläuft schnell und regelmässig.

Der innere Gasstrom wird erst verstärkt, wenn vollständige Verkohlung eingetreten ist, was bei sehr hochsiedenden Stoffen, wie Pechen, Schmierölen u. dgl., nicht immer leicht zu erkennen ist.

Wenn ich nun, woran Hr. Holde noch zweifelt, an der allgemeinen Brauchbarkeit der Methode sehr bestimmt festhalte, so berechtigen mich dazu nicht nur die unzähligen Analysen, die im Laufe der Jahre von mir selbst und meinen Assistenten — ich muss auch hier wieder der unermüdlichen Hülfe der HHrn. Hassler und Dr. Klünder dankbar gedenken — ausgeführt worden sind, denn man könnte diese auf besondere Uebung zurückführen, sondern vielmehr die nicht geringe Zahl von Prakticanten, welche die Methode im Chemischen Staats-Laboratorium meist schon nach kurzer Zeit beherrschen gelernt haben.

Ich zweifle daher nicht daran, dass auch Hr. Holde, wenn er seine Versuche unter Berücksichtigung der erwähnten Punkte wiederholt, sehr bald von seinem Misstrauen gegen die Methode zurückkommen und sich ebenfalls davon überzeugen wird, dass das Verfahren die alte Liebig'sche Methode nicht nur ersetzen kann, sondern sogar auch in allen den nicht so seltenen Fällen unbedingt brauchbar ist, wo diese versagt.

Ich will zum Schluss die Hoffnung aussprechen, dass bald auch in diesen »Berichten« nicht nur ein hoher Gas- und Röhren-Verbrauch, sondern auch der Verbrauch besonderer Substanzmengen für die Bestimmung von Halogen und Schwefel, die nach keiner Methode schneller und genauer ausgeführt werden kann, allgemein als nutzlose Ver schwendung angesehen werde.

## 252. H. Wendelstadt und A. Binz: Zur Kenntniss der Gährungsküpe.

[Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Bonn.]  
(Vorgetr. in der Sitzg. von Hrn. A. Binz; eingegangen am 14. April 1906.)

Mit Zinkstaub, Ferrohydroxyd oder Natriumhydrosulfit lässt sich Indigo in den kleinsten Bechergläsern verküpen. Wenn es sich aber um Gährungsvorgänge, wie bei der Waidküpe, handelt, so konnte man bisher nur bei einer Menge von mindestens 12 L eine färbende Küpe ansetzen. Für diesen auffallenden Unterschied zwischen den rein chemischen Küpen und der Waidküpe fehlte bis jetzt jegliche