

358. Fr. v. Konek: Ueber elektrische Elementaranalyse.

[Aus dem I. chem. Universitäts- und dem technolog. Labor. der Chem. Central-Versuchs-Station Budapest.]

(Eingegangen am 11. Juni 1906.)

Eine Mittheilung von Holde¹⁾ über den elektrischen Verbrennungsofen von Heräus veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen über denselben Gegenstand. Eine kurze Notiz, welche ich über dieses analytische Verfahren in der »Chemiker-Zeitung«²⁾ bereits vor ca. zwei Jahren machte, scheint genanntem Forscher entgangen zu sein, und da ich seit drei Jahren ununterbrochen und ausschliesslich nur nach dieser Methode arbeite, so dürften meine diesbezüglichen Erfahrungen vielleicht auch ein wenig dazu beitragen, der elektrischen Verbrennungsanalyse im Leserkreise der »Berichte« weitere Anhänger zu verschaffen. Im grossen und ganzen schliesse ich mich den Ausführungen Holde's an; bezüglich der Vertheuerung des Heräus-Ofens, durch Anbringen eines zweiten Widerstandes für den kürzeren Ofen, möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dass ich vor etwa $3\frac{1}{2}$ Jahren (also als einer der ersten) einen Ofen mit längerem und kürzerem Heizkörper und nur einem Widerstand für die vordere Heizspirale erhielt; derselbe befindet sich seitdem in ununterbrochenem Betriebe, ohne dass auch nur die geringste Reparatur erforderlich gewesen wäre; obwohl ich nicht mit Gleichstrom, sondern mit einphasigem Wechselstrom von 110 Volt arbeite, fand nicht nur kein Durchbrennen der hinteren Heizspirale statt, sondern functionirt diese heute noch gerade ebenso, wie bei der ersten Analyse. Ich habe schon in der citirten Publication³⁾ kurz darauf hingewiesen, dass ich selbst bei der elektrischen Verbrennung von schwer verbrennlichen Kohlen und solchen Substanzen, welche stickstoffhaltige, schwierig verbrennbare Kohle abscheiden (z. B. China-Alkaloïden und ihren Derivaten), die kürzere Heizspirale höchstens nur 20 Minuten lang benutze, dann ausschalte und durch langsames Zurückziehen der vorderen Spirale bis über das Schiffchen die Verbrennung zu Ende führe; dadurch erreicht man zweierlei: erstens erspart man an Strom 3—3.5 Amp. und zweitens wird die Platinspirale des kürzeren Ofens geschont; natürlich ist hierbei vorausgesetzt, dass das substanzführende Schiffchen nur 1—2 cm von dem Asbestpfropfen entfernt ist, welcher die vordere Kupferoxydschicht nach hinten zu abschliesst. Das von mir am Kopfe

¹⁾ Diese Berichte 39, 1615 [1906].

²⁾ Chem.-Ztg. 1904, 28, No. 94 und Chem. Centralbl. 1905, I, 290.

³⁾ loc. cit.

des elektrischen Ofens angebrachte und schon damals empfohlene Kopper'sche Bleisuperoxyd-Luftbad hat sich seitdem ganz vorzüglich bewährt; um seine Leistungsfähigkeit würdigen zu können, seien hier einige Beispiele aus meiner analytischen Praxis ganz kurz angeführt: im hiesigen Universitätslaboratorium dargestelltes Bromphosgen, COBr_2 , mit nur 6.39 pCt. Kohlenstoff und 85.1 pCt. Brom, lieferte zweimal die richtige Kohlenstoffzahl, und obwohl 0.5 g (wegen des äusserst geringen Kohlenstoff-Gehaltes) zur Analyse genommen wurden, war im Kaliapparat auch nicht eine Spur Brom aufzufinden, ebenso sind die Analysen von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, absolutem Aethylalkohol¹⁾ und anderen flüchtigen schwefel- und halogen-haltigen Körpern mit dem elektrischen Verbrennungssofen vollkommen befriedigend ausgefallen. Im Falle von leichtflüchtigen Substanzen wird vor dem Einführen der Schiffchen nur der vordere Röhrenofen eingeschaltet (ein trockner Luftstrom entfernt auch aus dem rückwärtigen Theile des Verbrennungsrohres etwaige Feuchtigkeit). Die Kupferoxydschicht wird rothglühend, während vom Asbestpfropfen an — welcher diese abschliesst — der ganze übrige Rohrtheil vollkommen kalt bleibt; nun führt man, nachdem die Absorptionsapparate angeschlossen sind, die in Eis-Kochsalz-Mischung vollkommen abgekühlten substanzführenden Röhrchen — nach Abbrechen ihrer Capillare — möglichst rasch ein und stellt die Schiffchen, je nach Flüchtigkeit des zu verbrennenden Körpers, 10–20 cm entfernt von besagtem Asbestpfropfen und lässt sofort Sauerstoff eintreten; dann wird der hintere Röhrenofen, welcher sich in äusserster Linksstellung befindet (angenommen, die Absorptionsapparate liegen immer nach der geübteren rechten Hand zu), für 1–2 Minuten in den Stromkreis eingeschaltet; durch diesen Hauch von Elektrizität erhält man einen lind-lauen Gasstrom, welcher die leichtflüchtige Substanz aus dem Wägeröhrchen heraus- und über das glühende Kupferoxyd und das 180–200° warme Bleisuperoxyd

¹⁾ 100-procentigen Alkohol bereite ich durch Kochen von gewöhnlichem absolutem oder auch gewöhnlichem 96-procentigem Alkohol mit überschüssigem 2–10-procentigem Magnesiumamalgam; nach 1–2 Stunden wird vom Quecksilber und Magnesiumhydroxyd abdestillirt. Der so bereitete absolute Alkohol zeigte genau dieselben physikalischen Constanten (spec. Gewicht etc.) wie der von L. W. Winkler im hiesigen Universitäts-Laboratorium mit metallischem Calcium dargestellte. Die Magnesiumamalgam-Methode ist als rasches und auch billiges Verfahren zu empfehlen. Als meine diesbezüglichen Versuche bereits beendet waren, fand ich denselben Gegenstand in einem amerikanischen Journale; ich beschränke mich daher auf eine Fussnote, um das Augenmerk der europäischen Laboratorien — wo dieses Verfahren noch wenig Eingang gefunden zu haben scheint — auf diese wirklich gute Methode hinzulenken.

hinweg-destillirt; je nach Bedarf schaltet man den rückwärtigen Ofen wieder für kurze Zeit ein und rückt mit demselben der Substanz näher, rollt ihn schliesslich auch ganz über das Schiffchen und führt die Verbrennung auf diese Weise zu Ende. Es lassen sich also mit dem Heräus-Ofen nicht nur schwer und schwerst verbrennliche Körper, wie ich das in meiner ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mittheilung bereits kurz erwähnte, sondern auch die leichtflüchtigsten leicht und einwandfrei verbrennen; nimmt man hierzu noch die übrigen Vorzüge dieses Apparates, die ich an dieser Stelle nicht noch einmal wiederholen möchte, in Betracht, so ergibt sich, dass dieser elektrische Verbrennungsofen den entsprechenden Gasapparaten etwa ebenso weit überlegen ist, wie das elektrische Licht dem Gaslicht, und — meiner Ueberzeugung nach — dürften alle jene Forscher, die auch nur 1—2 Mal mit diesem eleganten Apparate gearbeitet haben, kaum je mehr zu dem alten Gasofen zurückkehren.

359. H. Euler: Ueber Pseudosäuren. Antwort auf Hrn. Hantzsch' Kritik.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 25. Juni 1906.)

Meine neuliche Mittheilung¹⁾ über obiges Thema hat Hrn. Hantzsch Gelegenheit gegeben, seine Arbeiten und Anschauungen über Pseudosäuren zu erläutern²⁾. Seine Kritik enthält eine sehr ausführliche Besprechung einzelner zwischen uns bestehender Divergenzen — ich werde auf dieselben gelegentlich einer späteren Mittheilung in Zusammenhang mit neuem Versuchsmaterial zurückkommen können —, dagegen finde ich nicht die erhoffte präzisere Darstellung des Hantzsch'schen Standpunktes hinsichtlich der hauptsächlichen Punkte.

Meine Antwort muss sich auf das Wesentliche beschränken: Sie soll die Sätze des Resumés, das ich in der kritisirten Arbeit gab, vertheidigen und stützen — denn ich kann nicht sehen, dass Hr. Hantzsch etwas zu ihrer Widerlegung beigebracht hat.

Was ich auf Grund fremder und eigener Versuche behauptet habe, ist Folgendes:

1. Die Hantzsch'schen Merkmale entbehren der theoretischen Begründung. Hierauf ist Hr. Hantzsch, soviel ich sehen kann, nicht näher eingegangen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1607 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 2098 [1906].