

### 193. E. Berl und A. Schmidt: Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Körpern (III. Mitteil.).

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]  
(Eingegangen am 6. Mai 1932.)

Wir haben in zwei früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> über eine halb-mikro-chemische Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen berichtet. Im folgenden soll auf einige Abänderungen und Verbesserungen hingewiesen werden, die sich bei der Ausführung einer größeren Anzahl von Analysen und der Verbrennung der verschiedenartigsten Körper ergeben haben.

Um beim Einfüllen des getrockneten Bleichromats<sup>2)</sup> aus der Vorratsflasche in das Wägeröhrchen W (Abbildung 1) wegen seines hygroskopischen Charakters die Berührungszeit mit der Luft auf ein Minimum zu be-

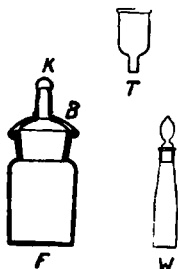


Fig. 1.

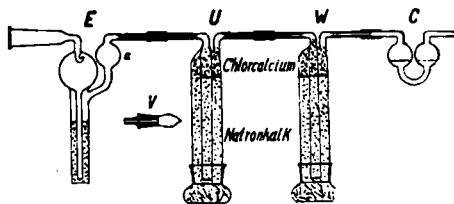


Fig. 2.

schränken, benutzt man zweckmäßig als Vorratsgefäß für das getrocknete Bleichromat eine absolut trockne Stöpselflasche mit einem Stopfen der aus Abbildung 1 F ersichtlichen Form. Ist das Bleichromat nach Abnehmen des Stopfens eingefüllt, so wird der Stopfen dauernd durch das Federblech B fixiert. Das Bleichromat wird dann bei der Ausführung der Analysen nach Abnehmen der Verschlusskappe K (Abbildung 1 F) durch Neigen und Drehen des Vorratsgefäßes F durch den oberen Schliffstutzen direkt in das Wägeröhrchen W eingebracht. Durch den Trichter T (Abbildung 1) wird dann das Gemisch von Bleichromat und zu verbrennender Substanz in das Verbrennungsrohr eingefüllt.

Beim Einwägen schmierender und klebriger Substanzen verfährt man ähnlich wie schon früher<sup>3)</sup> bei der Einwage schwererflüchtiger Flüssigkeiten angegeben. Man wägt das mit einer Schicht von getrocknetem Bleichromat gefüllte Wägeröhrchen W, bringt die Substanz ein und wägt zurück. Beim Einbringen der Substanz muß das Berühren der Glaswand unbedingt vermieden werden, da anderenfalls die Substanz am Glase kleben bleibt und nicht mehr entfernt werden kann. Man überschichtet nach dem Rückwägen die Substanz mit einer Schicht von getrocknetem Bleichromat und kann

<sup>1)</sup> Mitteil. I: Berl u. Burkhardt, B. 59, 890 [1926]; Mitteil. II: Berl, Schmidt u. Winnacker, B. 61, 83 [1928]; s. a. Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. I, S. 1166 [Berlin 1931].

<sup>2)</sup> Über das Trocknen des Bleichromats s. Berl, Schmidt u. Winnacker, B. 61, 84 [1928].

<sup>3)</sup> Berl u. Burkhardt, B. 59, 890 [1926].

sie dann nach dem Umschütteln in das Verbrennungsrohr einfüllen, ohne daß die Gefahr des Klebenbleibens besteht. Zweckmäßiger und einfacher ist es jedoch, die Substanz in ein kleines Platin- oder Kupfer-Schiffchen einzuwägen. Das Schiffchen wird in das Verbrennungsrohr eingeführt, die Substanz mit Bleichromat überschichtet und wie üblich verbrannt.

Im Verlaufe oder besonders am Ende der Verbrennung kommt es bei falschem Bedienen der Hähne  $H_1$  und  $H_2$ <sup>4)</sup> leicht vor, daß die Schwefelsäure des Wasser-Absorptionsgefäßes in das Verbrennungsrohr zurücksteigt. Wir haben deswegen dem Schwefelsäure-Fläschchen die aus Abbildung 2 E ersichtliche Form gegeben, bei der dieser Mißstand mit Sicherheit vermieden wird. Die Kugel a des Absorptionsgefäßes verhindert, daß bei zu schnellem Durchströmen der Verbrennungsgase durch die Schwefelsäure diese in die nachfolgenden Absorptionsgefäße mitgerissen wird.

Für den Fall der gewichts-analytischen Bestimmung der Kohlensäure hat sich die in Abbildung 2 U bzw. W gezeichnete Form der Absorptionsgefäße<sup>5)</sup> gut bewährt. Sie haben vor anderen Konstruktionen den Vorteil, daß sie stehen und infolgedessen beim Wägen keine Aufhängedrähte benötigen. Das Füllen dieser Röhrchen geschieht folgendermaßen: Nach dem Reinigen und Trocknen bringt man vor das Zuleitungs- und Ableitungsrohr etwas Watte, verschließt das Innenrohr provisorisch mit etwas Watte und füllt in den Zwischenraum zwischen Innen- und Außenrohr eine 2 cm hohe Schicht Chlorcalcium (1 mm Korngröße) ein. Darauf wird das Innen- und Außenrohr mit Natronkalk (1 mm Korngröße) oder Natron-Asbest vollständig gefüllt. Das Röhrchen wird mit dem schwach eingefetteten, mit Watte ausgefüllten Fußschliff verschlossen. Mit Calciumchlorid gefüllt, lassen sich die mit dem entsprechenden Normalschliff versehenen Röhrchen auch für die Absorption des Wassers an Stelle von E verwenden. Hierbei wird das Innenrohr nur mit grobstückigem Calciumchlorid oder zweckmäßig gar nicht gefüllt, um Verstopfungen zu vermeiden. Sämtliche Absorptions-Apparate werden mit eingeschlifften Verschlüßkappen (Abbildung 2 V) verschlossen. Für das Verschließen von E nimmt man einen entsprechenden einseitig zugeschmolzenen Normalinnenschliff.

Bei der Verwendung von Verbrennungsrohren mit Normalschliff, die sich in allen Fällen unbedingt empfiehlt, ist der Messingstab M<sup>6)</sup> entsprechend abzdrehen, daß er in die durch den Schliff bedingte Rohrverengung paßt. Die Rohre halten durchschnittlich etwa 40–50 Verbrennungen aus. Der Schliff ist durch Ansetzen an ein neues Rohr immer wieder verwendbar. Steht das Verbrennungsrohr längere Zeit unbenutzt, so ist es, selbst wenn es beiderseitig verschlossen war, vor Benutzung unter Luft- bzw. Sauerstoff-Durchleiten auszuglühen, da das Bleichromat immer Spuren von Feuchtigkeit anzieht.

Bei der Analyse schwerer verbrennbarer Substanzen, insbesondere aromatischer Verbindungen, wie Benzol, Naphthalin u. a., ferner Koks, Anthrazit, aktive Kohle, leitet man zweckmäßig einen Luft- bzw. Sauerstoff-Strom während der Verbrennung durch die Apparatur, da anderenfalls die

<sup>4)</sup> s. Tafel 1 bei Berl, Schmidt u. Winnacker, B. 61, 86 [1928].

<sup>5)</sup> Die Apparatur und sämtliches Zubehör werden von der Firma W. Herbig, Darmstadt, Schloßgarten-Str., geliefert.

<sup>6)</sup> s. Tafel 1 bei Berl, Schmidt u. Winnacker, B. 61, 86 [1928].

Verbrennung unvollständig verläuft. Auch wird vorteilhaft die Länge der Verbrennungszone unter den Brenner B 3—B 5<sup>7)</sup> vergrößert. Wir verwenden für die Analyse schwerer verbrennbarer Substanzen mit gutem Erfolge Quarzrohre mit Normalschliff. Die Temperatur der Verbrennungszone läßt sich dann bis auf über 900° steigern. Für die Rohrfüllung muß aber an Stelle des Bleichromats Kupferoxyd verwendet werden, da das Bleichromat bei 844° schmilzt. Die Arbeitsweise ist sonst die gleiche. Wird die Verbrennung unter Luft- bzw. Sauerstoff-Durchleiten durchgeführt, so empfiehlt sich die gewichts-analytische Bestimmung des Kohlendioxyds, da bei der gas-analytischen Bestimmung der Raum der Meßbürette P<sup>8)</sup> für die Aufnahme der Gase nicht mehr ausreicht.

Als Beleganalysen seien noch einige Analysen aktiver Kohlen angeführt, die im Quarzrohr mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt wurden.

	% C	% H
T-Kohle <sup>9)</sup> nach Liebig .....	98.8	1.2
„ Mikro-methode .....	98.2	0.9
Säureteer-Kohle <sup>9)</sup> nach Liebig .....	98.9	1.0
„ Mikro-methode .....	98.3	0.8

#### 194. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Über das Verhalten der Brucinonsäure gegen Bariumsuperoxyd (Über Strychnos-Alkaloide, LXVI. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1932.)

In verschiedenen Fällen konnten Stoffe dieser Gruppe mit den Resten  $-\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}$  (a) oder  $\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} / \text{NH}$  (a) durch Wasserstoffperoxyd zu solchen mit  $-\text{CO}_2\text{H} : \text{NH}$  (a) und zu Kohlendioxyd abgebaut werden. In der Brucinonsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$ , befindet sich nach der wahrscheinlichen Theorie ebenfalls der Rest  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}$  : (b). Deshalb unterwarfen wir sie der gleichen Reaktion, die aber hier erst beim Erwärmen mit ziemlich viel Peroxyd und 4 Äquiv. Barytwasser eintrat. Der entstandene Niederschlag enthielt etwa  $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge an Bariumcarbonat, und aus dem Filtrat gewann man rund 45% eines krystallisierten Perchlorats, dessen Analyse zugleich auf Abspaltung von Glykolsäure hindeutete. In der Tat ließen sich davon 46% als Zinksalz isolieren.

Das reine Perchlorat hatte die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4$ , die durch Verbrennung der freien Säure ( $\alpha = -15^\circ$ ), wie des salz- und schwefelsauren Salzes bestätigt wurde. Mit katalytisch angeregtem Wasserstoff reagierte nur das Rohprodukt, und man entfernte so eine gelbe, ungesättigte Beimengung, deren Menge auf Grund der Aufnahme von 0.1—0.2 Mol.  $\text{H}_2$  10 bis 20% betrug. Parallel damit ging die Drehung des Rohproduktes stark zurück. Die neue Säure reagierte auch mit Hydroxylamin nicht mehr.

Von den Vorgängen erscheint der Abbau von  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}$  (b) zu  $\text{CO}_2\text{H} : \text{CO}_2 : \text{HN}$  sicher, der zugleich das Auftreten einer säure-bindenden Gruppe erklärt; denn (a) (NH) wird durch das Fehlen der Eisenchlorid-Reaktion

<sup>7)</sup> und <sup>8)</sup> s. Tafel 1 bei Berl, Schmidt u. Winnacker, B. 61, 86 [1928].

<sup>9)</sup> Die Analysen sind auf asche-freie Kohle umgerechnet.