

Hauptmasse die leicht lösliche und niedrig schmelzende ( $123-124^0$ )  $\alpha$ -symmetrische Dimethylbernsteinsäure regenerirt; eine Bildung der  $\beta$ -symmetrischen Dimethylbernsteinsäure geht auch vor sich, aber in weit geringerer Menge, wenigstens bei den Bedingungen, unter denen der Versuch angestellt wurde (kurze Erhitzung und geringe Menge Wasser).

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes ist folgender Unterschied zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zu bemerken: die  $\alpha$ -Säure kann weit über ihren Schmelzpunkt ( $123-124^0$ ) erhitzt werden, und die Abspaltung des Wassers geht erst bei ca.  $150^0$  vor sich, während die  $\beta$ -Säure, bei  $192^0$  schmelzend, wie bekannt, sofort Wasser verliert. Auf Grund dessen ist es leicht anzunehmen, dass die  $\beta$ -Säure in Bezug auf die höhere Temperatur als eine weit beständigere Form erscheint, und deshalb halte ich auf Grund der vorhandenen Thatsachen die stereochemischen Formeln, die oben angeführt sind, für die wahrscheinlichsten.

Es ist sehr interessant zu untersuchen, in wiefern die Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren in verschiedenen Derivaten sich äussern wird. Versuche nach dieser Richtung hin sind schon begonnen. Ich glaube, dass zur Aufklärung der chemischen Natur der isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren noch viel zu thun bevorsteht, und indem ich eine sehr bequeme und wohlfeile Methode zur Darstellung dieser Säuren mittheile, halte ich mich berechtigt, neben Bischoff und anderen Forschern, mich mit dieser Frage zu beschäftigen.

Odessa. Organisches Univers.-Labor. des Hrn. Prof. Werigo.

---

### 581. Wm. L. Dudley: Einige Modificationen in den Methoden der organischen Verbrennungsanalyse.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die hier mitgetheilten Untersuchungen wurden in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen möchte, die Methode der organischen Verbrennungsanalyse so zu modificiren, dass man dieselbe schneller und genauer ausführen kann.

Die für die Vorbereitung der Verbrennung nach den gewöhnlichen Methoden erforderliche Zeit ist viel grösser als die, welche die Operation selbst in Anspruch nimmt; der durch das Trocknen und Mischen der

Materialien, das Füllen und Erhitzen der Röhre und, falls mehrere Verbrennungen nach einander ausgeführt werden sollen, durch das Abkühlen der Röhre verursachte Zeitverlust ist sehr beträchtlich. Dazu kommen die Verluste, denen man durch das Zerspringen der Röhren beim Erhitzen und Abkühlen ausgesetzt ist, und die von nicht geringer Bedeutung sind.

Die Methode, die Substanz in einer mit Kupferoxyd gefüllten Röhre in einem Luft- oder Sauerstoffstrom zu verbrennen, ist allgemein bekannt. Es ist jedoch festgestellt worden, obgleich ohne befriedigende Begründung <sup>1)</sup>, dass der Fehler bei der Wasserstoffbestimmung bei dieser Methode ebenso gross ist, als wenn man die Substanz mit Kupferoxyd mischt, obgleich im ersteren Falle das Kupferoxyd heiss erhalten und die Substanz im Schiffchen in die Röhre eingeführt wird. Kopper <sup>2)</sup> hat eine Methode beschrieben, bei welcher er mit Platinmoor gemischten frisch geglühten Asbest an Stelle des Kupferoxyds anwendet. Um zu verhindern, dass die Gase unzersetzt die Röhre passiren, schaltete er drei Asbestpfropfen ein, die mit feinem Platindraht umwunden sind. Diese Methode soll bei sorgfältiger Handhabung sehr genaue Resultate liefern.

Eine Verbrennungsröhre aus Platin, wie sie ganz allgemein bei Bestimmungen des Kohlenstoffs in Eisen gebraucht wird, hat, so viel mir bekannt ist, für organische Analysen bisher keine Anwendung gefunden. Zu der Methode, welche ich im Folgenden beschreiben will, kann sowohl eine Glasröhre als auch eine Platinröhre verwendet werden, doch will ich mich bei der Beschreibung auf letztere beschränken, da dieselbe bei weitem vorzuziehen ist.

Fig. 1.



Figur 1 zeigt den Querschnitt eines Platinrohres, wie es im hiesigen Laboratorium verwendet wird.

Der weitere Theil desselben ist 48.5 cm lang und hat 1.5 cm im Durchmesser. Das Stück *D* ist 13 cm lang und misst 0.5 cm im Durchmesser. Die Röhre wird zu  $\frac{1}{3}$  bis zur Hälfte mit Manganoxyd in grob gekörntem Zustande angefüllt, derart, dass man zuerst einige Stücke hineingiebt, die zu gross sind, um durch *D* hindurchzufallen.

Das Manganoxyd wird folgendermaassen bereitet: Mangancarbonat wird mit mässig verdünnter Salpetersäure in der Kälte zersetzt und dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird am Gebläse zur

<sup>1)</sup> Lieben, Ann. Chem. Pharm. 187, 142.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. XXIX, 660.

Rothgluth erhitzt, bis alles Nitrat zersetzt ist. Die Masse, welche nun zum grössten Theil aus Manganoxyd,  $Mn_2O_3$ , besteht, wird abgekühlt und lässt sich dann leicht zu jedem beliebigen Grade der Feinheit köرنen. Man braucht in der Röhre keine Gasse zu machen, da das Manganoxyd grob genug ist, um die Verbrennungsproducte ungehindert durchstreichen zu lassen. Wendet man eine Glasröhre an, so empfiehlt es sich, eine schmale Gasse frei zu lassen. Die Substanz wird in einem Porcellan- oder Platinschiffchen <sup>1)</sup> *B* eingeführt, dann folgt eine 3.5 cm lange Rolle von Platingaze *C*, welche vorn eine Oese hat, damit man sie leicht herausziehen kann. Bei *E* ist eine luftdichte Messingverbindung eingeschaltet, dieselbe trägt eine Röhre von 0.5 cm Durchmesser, welche mit dem Apparat in Verbindung steht, der je nach Bedürfniss Luft oder Sauerstoff liefert.

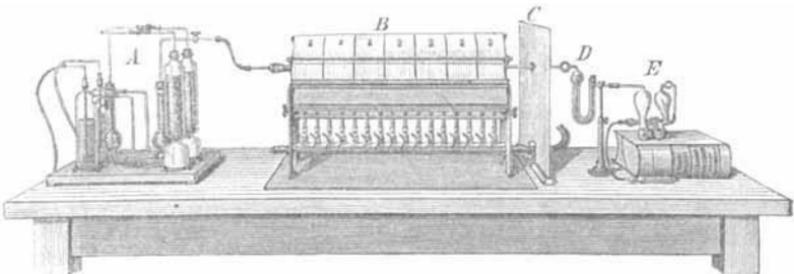
Anstatt die Weite der Röhre in dem Stück *D* auf 0.5 cm zu verjüngen, wie in Figur 1, wird auch die durch Figur 2 erläuterte Anordnung vorgeschlagen, wodurch der Durchgang des Wassers in das Chlorcalciumrohr erleichtert wird.

Fig. 2.



Die Röhre *B* ist nur wenig enger als der Haupttheil und ist am Ende durch einen Stopfen geschlossen, durch welchen der Stiel des Chlorcalciumrohres hindurchgeht. Bei *A* befindet sich ein Körbchen aus Platindraht, um das Manganoxyd zurückzuhalten.

Fig. 3.



Figur 3 zeigt die ganze Anordnung des Apparates. Bevor man die Substanz einführt und Chlorcalciumrohr und Kaliapparat mit der Röhre verbindet, wird der Theil der Röhre, welcher das Manganoxyd enthält, zu voller Rothgluth erhitzt, während man einen schnellen Strom von trockner und reiner Luft durchleitet. Dann werden die Brenner ausgelöscht bis auf die 2 oder 3 letzten, welche genügen, um etwa

<sup>1)</sup> Ein Porcellanschiffchen ist in den meisten Fällen vorzuziehen, da die Substanz in demselben gleichmässiger verbrennt als in einem Platinschiffchen.

zwei Zoll der Röhre rothglühend zu erhalten. Darauf wird das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat angesetzt und endlich die Substanz im Platin- oder Porcellanschiffchen (durch Entfernen der Verbindung am hinteren Ende), sowie die Rolle der Platingaze eingeführt. Dann leitet man wieder einen langsamen Luftstrom durch die Röhre, welcher vorher durch Passiren des in Figur 3 mit *A* bezeichneten Apparates gereinigt ist. Dieser Apparat enthält erstens eine starke Kalilösung, zweitens Bimstein und Schwefelsäure und drittens festes Aetzkali. Nun zündet man 2 Brenner unter dem Theil der Röhre an, welcher die Rolle von Platingaze enthält und nähert sich allmählich der Substanz, indem man die Brenner unter dem Manganoxyd anzündet. Die rothglühende Platingaze zersetzt alle condensirbaren Gase, welche zurückdiffundiren würden, wenn die Verbrennung etwas zu schnell vor sich geht, und verhindert jede Ablagerung in dem hinteren, ausserhalb des Ofens befindlichen Theil der Röhre. Der Asbestschirm *C* in Figur 3 schützt das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat vor der strahlenden Wärme des Ofens.

Ich ziehe es vor einen Geissler'schen Kaliapparat mit einem daran befestigten Röhrchen für festes Aetzkali zu benutzen; man kann in diesem Falle den Luft- oder Sauerstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 Blasen in der Secunde durchleiten. Es empfiehlt sich ebenso eine geringe Verdünnung als einen kleinen Ueberdruck anzuwenden.

Wenn alle Brenner angezündet sind, so ersetzt man die Luft durch einen Sauerstoffstrom, den man etwa 15 Minuten gehen lässt; die Verbrennung ist alsdann beendet. Darauf werden sämtliche Brenner ausgelöscht mit Ausnahme von den dreien, welche sich am Ende der Röhre unter dem Manganoxyd befinden. Dann nimmt man die Apparate ab und setzt sie behufs Abkühlung bei Seite. Nach wenigen Minuten kann man die Platingaze am besten mittelst eines gebogenen Drahtes entfernen, und wenn ein zweiter Chlorcalcium- und Kaliapparat bereit ist, kann sofort eine neue Verbrennung beginnen. In dieser Weise kann man mit Leichtigkeit jede Stunde eine Verbrennung machen, da die zur eigentlichen Verbrennung der Substanz nöthige Zeit nur 30—40 Minuten beträgt.

Das Manganoxyd wird durch den während der Verbrennung durchgeleiteten Sauerstoff stets regenerirt; es wird nie weiter reducirt als bis zum Manganoxydul,  $MnO$ , und kann daher die Platinröhre nicht angreifen. Wir besitzen eine Platinröhre, in welcher über 50 Verbrennungen während zweier Monate ausgeführt wurden, obne dass das Manganoxyd entfernt wurde; bei der Prüfung zeigte sich die Innenseite der Röhre so rein und unangegriffen wie immer.

Was die Genauigkeit der Methode anlangt, so will ich einfach fünf Resultate von Zuckeranalysen angeben, welche von Hrn. L. M. Donaldson unter meiner Leitung ausgeführt wurden.

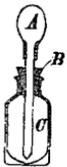
No.	C	H
1	42.00	6.62 pCt.
2	42.20	6.52 »
3	42.02	6.56 »
4	42.08	6.55 »
5	42.07	6.24 »
Mittel	42.07	6.49 »
Theorie	42.10	6.44 »
Versuchsfehler	- 0.03	+ 0.05 »

Ich füge 5 Resultate bei, welche von ihm nach derselben Methode bei Anwendung einer Glasröhre an Stelle einer Platinröhre erhalten wurden. Es sind folgende:

No.	C	H
1	41.90	6.43 pCt.
2	41.92	6.37 »
3	42.05	6.41 »
4	42.24	6.36 »
5	41.99	6.37 »
Mittel	42.02	6.39 »
Theorie	42.10	6.44 »
Versuchsfehler	- 0.08	- 0.05 »

Die Methode der Verbrennung von hochsiedenden Flüssigkeiten ist ähnlich der von festen Körpern. Die erforderliche Flüssigkeitsmenge wird in das Schiffchen gebracht und die Verbrennung geht in der oben beschriebenen Weise vor sich mit der einzigen Modification, dass es in den meisten Fällen besser ist, sich der Substanz ein wenig

Fig. 4.



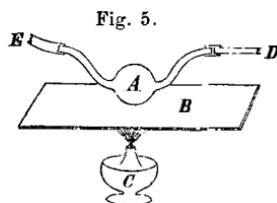
langsamer mit den Flammen zu nähern. Um solche Flüssigkeiten bequem wägen und handhaben zu können, benutze ich einen Apparat, wie er in Fig. 4 dargestellt ist.

Derselbe besteht einfach aus einer Flasche aus dünnem Glase mit einem Stopfen *B*, durch welchen ein Rohr *C* geht, das bis auf den Boden der Flasche reicht. *A* ist ein Gummiball, welcher am Ende der Röhre befestigt ist und so einen gewöhnlichen Tropfapparat bildet. Die Flasche, welche die Flüssigkeit enthält, wird gewogen, und nachdem die für die Verbrennung erforderliche Menge Substanz mittelst der Tropfröhre in das Schiffchen gebracht worden ist, wird das Ganze wieder gewogen.

Hat man es mit einer sehr flüchtigen Flüssigkeit zu thun, so wendet man die folgende Methode an:

Die flüchtige Flüssigkeit wird in die Kugel *A* (Fig. 5) gebracht, welche 3.5 cm im Durchmesser hat, und das Ganze wird gewogen.

Darauf wird die Kugel durch das Ansatzrohr *D* mit der Verbrennungsröhre, durch das andere Rohr mit dem Reinigungsapparat *A* (Fig. 1) verbunden. Das Verbrennungsröhr wird zu dreiviertel mit Manganoxyd gefüllt und zur Rothgluth erhitzt, bevor die Kugel, welche die Flüssigkeit enthält, damit in Verbindung gesetzt wird; das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat werden auch vorher angesetzt.



Nun wird ein langsamer Strom von Stickstoff durch den Apparat geleitet, welcher nur dazu dient, den Dampf der Substanz fortzuführen und die Gefahr einer Explosion zu beseitigen, welche vorhanden wäre, wenn man zu demselben Zweck Luft oder Sauerstoff anwenden wollte. Wenige Zoll unter der Kugel *A* (Fig. 5) befindet sich eine Eisenplatte *B*, welche genügend gross sein muss, um eine gleichmässige Vertheilung der von der Lampe *C* ausgehenden Hitze auf die Kugel und die daran befindlichen Röhren zu bewirken, damit eine Condensation der Flüssigkeit auf dem Wege zum Verbrennungsröhr verhindert wird. Die Temperatur der Platte muss so regulirt werden, dass die Flüssigkeit in der Kugel rasch verdampft, ohne jedoch zu sieden. Wenn die ganze Flüssigkeit aus der Kugel in die Verbrennungsröhre destillirt ist, so wird der Stickstoffstrom abgestellt und durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom ersetzt. Letzterer ist immer vorzuziehen. Die Anwendung von Stickstoff beeinträchtigt die Verbrennung der Substanz in keiner Weise und die Absorption desselben in dem Kaliapparat lässt sich bei den Resultaten nicht erkennen. Der Stickstoff kann in genügender Reinheit dargestellt werden durch Leiten von Luft über rothglühendes Kupferoxyd in einer Porcellanröhre, und dann durch Aetzkali zum Gasometer.

Wie oben erwähnt, kann man auch eine gläserne Verbrennungsröhre anwenden, dieselbe muss in diesem Falle gerade sein mit passenden Stopfen an beiden Enden. Wenn man eine Glasröhre anwendet, so braucht man nothwendig etwas mehr Zeit in Folge der Vorsicht, welche man beim Erhitzen und Abkühlen der Röhre beobachten muss.

Ich halte es nicht für nöthig, von den Vortheilen der Platinröhre gegenüber der Glasröhre zu sprechen; ich will nur bemerken, dass die Kosten der ersteren bald durch die ersparte Zeit und Mühe eingebracht werden.

Ich ziehe Manganoxyd dem Kupferoxyd vor, auch wenn die alte Methode der Verbrennung angewendet wird, weil es viel leichter und ebenso wirksam ist und den Gasen einen viel leichteren Durchgang gestattet.

Vanderbilt University, Nashville, Tenn. U. S. A.