

### 36. Walther Hempel: Die Elementar-Analyse unter Druck in der Autoclave.

(Eingeg. am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Ausgehend von der Thatsache, dass es möglich ist, zum Zwecke der calorimetrischen Bestimmung die meisten organischen Körper ohne Schwierigkeiten nach Berthelot in der Bombe zu verbrennen, liegt der Gedanke nahe, eine wesentliche Abkürzung des elementar-analytischen Verfahrens dadurch zu erreichen, dass man nicht, wie üblich, die fraglichen Körper mittels eines Elementar-Apparates mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei oder im Schiffchen mit Sauerstoff verbrennt, sondern die Verbrennung unter Druck in einer entsprechend construirten, mit Sauerstoff gefüllten Autoclave vornimmt und die gebildeten Verbrennungsproducte wägt oder misst.

Berthelot hat bereits früher gezeigt, dass es leicht möglich ist, in Bezug auf die Kohlensäure befriedigende Resultate zu erhalten, auch Vorschläge gemacht, wie man den Wasserstoff bestimmen soll<sup>1)</sup>. Kroecker hat in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie (Bd. 46 Heft 482) in gleicher Weise empfohlen, man solle zum Zweck der Wasserbestimmung die calorimetrische Bombe auf 105° erhitzen, das Wasser in ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr übertreiben und dieses wägen. Kroecker versieht, um dies zu erleichtern, die Bombe mit zwei Ventilen. Das letztere Verfahren ist vorgeschlagen speciell zur Bestimmung des bei der Verbrennung der Kohlen gebildeten Wassers, um den sogenannten nutzbaren Heizeffect eines Brennmaterials berechnen zu können. Dass die so erhaltenen Werthe keinerlei Anspruch auf weitergehende Genauigkeit haben können, geht ohne Weiteres aus der Erwägung hervor, dass alle Kohlen Schwefel und Stickstoff enthalten, die bei der Verbrennung Schwefelsäure und etwas Salpetersäure geben. Selbstverständlich ist es unmöglich, ein Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser durch einfaches Erhitzen auf 105° und Durchleiten eines Luftstromes so zu trennen, dass nur Wasser überdestillirt, die Schwefelsäure und Salpetersäure wasserfrei zurückbleiben. Da der Schwefelgehalt der meisten Kohlen wenigstens 1 pCt. beträgt, so begreift man, dass derartige Bestimmungen nur zu sehr annähernden Werthen führen können.

Die Construction der von Kroecker angegebenen Bombe ist bis in die kleinsten Einzelheiten die, welche ich auf Grund sehr vielfacher Versuche in einer Reihe von Veröffentlichungen angegeben

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [VI] 26, 555.

habe, mit der Ausnahme, dass man zwei, statt eines Ventils angebracht hat. Obgleich sie mit der von Berthelot und Mahler gegebenen Construction viel weniger gemein hat, ist sie von Kroecker als Mahler'sche Bombe bezeichnet.

Uebrigens hebe ich hervor, dass die Anbringung von zwei Ventilen nur eine Verschlechterung des Apparats ist. Bei Apparaten, in denen unter hohem Druck gearbeitet werden soll, ist es ein entschiedener Vorzug, so wenig Dichtstellen als möglich zu haben. Ich habe am andern Ort<sup>1)</sup> gezeigt, dass man vermittelst jeder gewöhnlichen Wasserluftpumpe, wenn nur Wasser in Frage kommt, dasselbe mit Leichtigkeit quantitativ aus der Autoclave in das Chlorcalciumrohr überführen kann.

Weder Berthelot noch Kroecker gaben Beleganalysen, aus denen man ersehen könnte, bis zu welchem Grade der Genauigkeit die Wasserstoffbestimmung möglich ist.

Während der letzten 3 Jahre habe ich eine sehr grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um die Construction eines handlichen Apparats zu finden, der gestattet, in kurzer Zeit den Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalt einer Substanz zu ermitteln.

Est ist mir gelungen, auf gasvolumetrischem Wege alle 4 Bestandtheile nebeneinander zu bestimmen; es ist mir aber nicht möglich gewesen, dem Apparat die Einfachheit zu geben, die nothwendig sein würde, um die Methode mit Recht als eine Verbesserung der jetzt gebräuchlichen Verfahren zu bezeichnen. In Bezug auf dieses Verfahren möchte ich nur erwähnen, dass ich die Verbrennung in einer gläsernen Gaspipette ausgeführt habe, in welcher man den erforderlichen Druck von 12—25 Atmosphären in der Weise erzeugt, dass man eine Einrichtung macht, die gestattet, den Glaskörper in ganz gleicher Weise, wie er im Innern durch den Druck beansprucht wird, von aussen zu belasten, wodurch er natürlich in den Stand gesetzt wird, jedem beliebigen Druck zu widerstehen, ohne zu zerbrechen. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure und der Stickstoff wurden gemessen.

Durch Bestimmung des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs liess sich ein Rückschluss auf den Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalt der Substanz ziehen.

Schliesslich ist es mir jedoch gelungen, einen einfachen Weg zu finden, der in sehr vielen Fällen die elementar-analytische Bestim-

<sup>1)</sup> Z. angew. Chem. 1896, Heft 12.

mung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, des Schwefels und der Halogene ermöglicht und gegenüber den jetzt gebräuchlichen Methoden eine sehr grosse Ersparniss an Zeit gestattet.

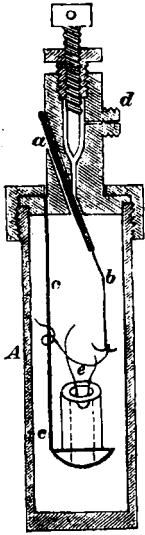
Das zu Grunde liegende Princip ist das folgende: Die Substanz wird in einer möglichst leichten, emallirten, kleinen Autoclave verbrannt, die gebildete Kohlensäure und das Wasser werden gewogen. Etwa entstehende Schwefelsäure und die Halogene werden in der rückständigen wässrigen Lösung nach bekannten analytischen Verfahren bestimmt. Das Wasser wägt man theils in der Autoclave, theils in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr. Durch Titration mit  $\frac{1}{100}$  normaler Alkalilauge werden die in der Autoclave mit dem Wasser zurückbleibende Salpetersäure und etwaige andere Säuren ihrer Gesamtmenge nach bestimmt, und so die Grundlage erlangt, um die Menge des gebildeten Wassers zu berechnen.

Die Gründe, warum ich eine besondere Autoclave für diesen Zweck in Vorschlag bringe und nicht die zur Calorimetrie dienenden Apparate verwende, sind die folgenden: Bei den calorimetrischen Bestimmungen verwendet man zweckmässig 1 g Substanz. Ganz abgesehen davon, dass es in sehr vielen Fällen wegen Mangel an Material sehr wünschenswerth sein wird, mit ungefähr 0.2 g Substanz genaue Bestimmungen zu erhalten, liegt es in der Natur der Sache, dass zur Verbrennung von 1 g fünfmal so viel Sauerstoff nöthig ist, als zur Verbrennung von 0.2 g, in Folge davon dauert die Entleerung der Autoclave auch fünfmal so lange und nimmt dann eine ganz unnöthig lange Zeit in Anspruch, da man, um Verluste zu vermeiden, nur Gasblase nach Gasblase austreten lassen kann. Da die Methode es nothwendig macht, das Gewicht der Autoclave genau zu bestimmen, und die gebräuchlichen calorimetrischen Bomben mehr als 1 kg wiegen, so werden die wenigsten Laboratorien mit den hierzu eingerichteten Waagen versehen sein.

Bei der Bearbeitung des Gegenstandes zeigte es sich, dass es mit den für calorimetrische Zwecke gebräuchlichen Zündungsmethoden durchaus nicht möglich ist, alle möglichen Substanzen so zu verbrennen, dass sie vollständig in Kohlensäure und Wasser übergehen.

Trotz der Anwendung eines Druckes von 25 Atmosphären traten bei der Zündung mit einem dünnen Eisendraht nach Berthelot oder einem dünnen Platindraht, wie ich es selbst früher angegeben habe, bei vielen Substanzen Producte der unvollkommenen Verbrennung auf. Schliesslich gelang es aber doch, einen Weg zu finden, der mit Sicherheit alle Producte unvollständiger Verbrennung vermeidet, bei dem höchstens eine ganz geringe Quantität von Kohle auf dem als Träger dienenden Platinlöffel zurückbleibt, die sich leicht nachträglich direct wiegen lässt.

Was zunächst die Construction der Autoclave anlangt, so ist dieselbe in nebenstehender Fig. 1 in halber natürlicher Grösse gegeben. Dieselbe ist gebildet aus einem im Innern ausgebohrten Stück besten,



F . . .

ganz weichen Flusseisens. Sie ist emaillirt und besitzt 2 mm Wandstärke. Die Verhältnisse sind so gewählt, dass sie einen Druck bis 200 kg pro Quadrat - Centimeter zu ertragen vermag. Ihr Fassungsraum beträgt etwa 33 ccm, so dass sie bei 25 kg Druck pro Quadrat - Centimeter etwa 800 ccm Sauerstoff zu fassen vermag.

Der Deckel, welcher das Ventil enthält, wird mit einer Uebermutter aufgeschraubt. Durch ein conisches Loch *a* ist zum Zweck der Möglichkeit der elektrischen Zündung ein conischer Eisenstift mittels eines Gummischlauches eingedichtet, in dem Eisenstift ist ein starker Platindraht befestigt. Als Substanzträger dient ein in den Deckel eingeschraubter Platinlöffel *c*, in welchem ein oben und unten offener kleiner Hohlcyylinder aus feuerfestem Thon steht, der durch einen kleinen Ring aus Platindraht vor dem Umfallen geschützt wird.

Handelt es sich um die Verbrennung fester Körper, so werden dieselben in einer kleinen Eisenform (Fig. 2) in Cylinder gepresst. Zum Zwecke der Zündung wird vorher in die Form ein ganz dünner Zwirnsfaden in der Weise eingelegt, wie es die Fig. 2 zeigt, die in natürlicher Grösse gezeichnet ist.

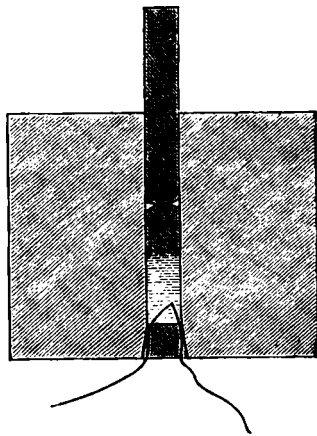


Fig. 2.

Es entsteht so ein Cylinderchen, aus welchem die beiden Enden des Zwirnsfadens heraushängen. Flüssigkeiten bringt man zur Verbrennung, indem man mittels einer ganz kleinen Gewichtspipette einige Tropfen derselben in den Platinlöffel bringt, in welchem vorher ein Zwirnsfaden, von dem dünnen Platindraht *e* herabhängend, eingelegt worden ist. Durch Zurückwägen der Pipette wird die Quantität der Flüssigkeit bestimmt.

Da ein Stück des fraglichen Zwirnsfadens von 100 mm Länge nur etwa 2½ mg wiegt, so kann man ohne jeden messbaren Fehler die

Correctur für die aus der Verbrennung des Fadens stammende Kohlensäure und des Wassers einfach finden, indem man ein grosses Stück Faden von etwa 1 m Länge nimmt, durch Trocknen bei  $105^{\circ}$  dessen Gehalt an hygroskopischem Wasser und durch eine Verbrennung in gewogenem Platintiegel den Aschengehalt bestimmt; den Rest kann man dann als chemisch reine Cellulose in Berechnung setzen. Der Zwirnfaden wird bei den Versuchen später nur abgemessen, man erhält so die Gewichte bis auf Hundertstel eines Milligramms genau.

Die Zündung erfolgt in der Weise, dass man das Substanzcylinderchen auf dem Platinlöffel in den Thoncylinder stellt, die Enden des Zwirnfadens um einen zwischen c und b gespannten dünnen Platindraht schlingt und dann durch Glühen des Drahtes mittels eines elektrischen Stromes den Faden zur Entzündung bringt. Hat man eine kleine Tauchbatterie zur Verfügung, so kann man leicht durch entsprechend geringes Eintauchen, was man ein für alle Mal durch einen Vorversuch ermittelt, die Sache so einrichten, dass ein und derselbe Platindraht ohne zu schmelzen für eine ganze Reihe von Versuchen benutzt werden kann. Der Grund, warum ich der Zündung mit dem Baumwollfaden den Vorzug gebe vor der Zündung mit dem Eisen- oder Platin-Draht, ist folgender:

Zündet man mit dem Eisendraht, so kommt es bei sehr flüchtigen Substanzen vor, dass durch die Hitze der weissglühenden Eisenoxyd-oxydulkörner ein Theil der Substanz verdampft, sich aber doch nicht entzündet, so dass also unvollständige Verbrennung entsteht. Ganz das Gleiche gilt vom Platindraht, auch wenn er in die Substanz eingepresst wird.

Wichtig ist, dass die Substanz von oben nach unten verbrennt, genau so wie ein gewöhnliches Licht ohne zu russen brennt, wenn man es oben anzündet, jedoch sofort stark zu blacken anfängt, wenn man es umkehrt, so dass die Flamme sich unterhalb der Lichtmasse befindet.

Führt man die Zündung in der Weise aus, wie eben beschrieben, so beginnt der Cylinder oben zu brennen; dadurch, dass er innerhalb des Thoncylinders steht, ist jedes Umherspritzen ausgeschlossen. In den meisten Fällen verbrennt die Substanz bis zum letzten Rest, bei sehr schwer verbrennlichen Körpern bleibt etwa ein Milligramm von Kohle im Platinlöffel, deren Gewicht man bestimmt, indem man den Platinlöffel herausschraubt, bei  $105^{\circ}$  trocknet, wägt, dann kurze Zeit glüht und wieder wägt. Bei Flüssigkeiten wirkt der Faden anfangs als Docht, auch hier erreicht man leicht völlige Verbrennung. Da der Apparat nur auf etwa zwei- bis vierfache Sicherheit hergestellt ist, gegenüber den Drucken, die sich im Augenblick der Verbrennung entwickeln, so wird die Autoclave vor der Zündung in einen starken Eisencylinder gestellt, der selbst im Falle eines Bruches die unbedingte Sicherheit bietet, dass Niemand beschädigt werden kann.

Dieser Cylinder dient gleichzeitig zum Festhalten der Autoclave beim Zuschrauben, indem er drei kleine Löcher besitzt, in die passende Vorsprünge am Boden der Autoclave eingreifen.

Die Dichtung des Autoclaven-Ventils geschieht mit Vulcanfiber (auch flexible Celluvert genannt), die Dichtung des Deckels mit einem Bleiring. Obgleich die Vulcanfiber sich als ausgezeichnetes Dichtungsmaterial für die Ventile bewährt hat, gebe ich doch da, wo dieselbe auf grösserer Fläche der Luft ausgesetzt sein würde, dem Blei den Vorzug, da dieses nicht hygroskopisch ist, während Vulcanfiber beträchtliche Quantitäten Wasser bindet, die es bei Temperaturwechsel theilweise wieder abgibt.

Der Gang der Analyse gestaltet sich folgendermaassen: Die Substanz wird gepresst, gewogen und auf den Verbrennungslöffel gebracht, hierauf wird die Autoclave zugeschraubt und auf einer feinen Waage deren Gesamtgewicht ermittelt. Die Autoclave wird dann mittels des Schraubengewindes *d* mit einem passenden Zwischenstück, an welchem sich ein Manometer befindet, mit einem Cylinder verbunden, der verdichteten Sauerstoff enthält, hierauf mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 25 Kilo pro qcm gefüllt, das Ventil geschlossen und nach Lösen der Verschraubung *d* in den Schutzcylinder zum Zweck der Verbrennung gebracht. Hierauf wird gezündet. Bei stickstofffreien Körpern kann man nach einer halben Stunde mit dem Auslassen der Verbrennungsproducte zum Zweck der Wägung beginnen. Bei stickstoffhaltigen Körpern und bei allen Substanzen, die Schwefel oder die Halogene enthalten, muss man jedoch 2 Stunden warten, ehe man die Autoclave entleert, um den in Form ganz feinen Flüssigkeitsstaubes in der Autoclave schwebenden Säuren Zeit zu geben, sich abzusetzen, damit dieselben nicht mit in die Absorptionsapparate übergehen.

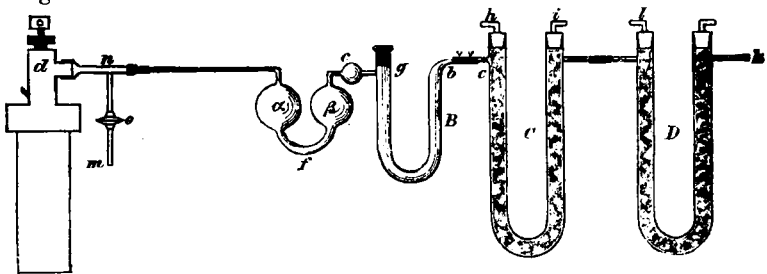


Fig. 3.

Diese Zeit benutzt man zweckmässig, um die vorzulegenden Chlorcalcium- und Natronkalk-Röhren zu wägen und so weit nöthig neu zu beschicken. Nach dieser Zeit wird an die Autoclave mittels eines passenden Ansatzstückes bei *d* ein gewogenes Chlorcalciumrohr und Natronkalkrohr angeschlossen, deren Einrichtung aus Fig. 3 ersichtlich ist.

Das Chlorcalciumrohr B besteht aus dem kleinen Doppelkugelapparat  $\alpha\beta$  und dem eigentlichen Chlorcalciumrohr, welches ungefähr 10 ccm Inhalt hat. Bei c steckt ein fester Wattepfropfen. In den Doppelkugelapparat kommt eine ganz geringe Quantität concentrirter Schwefelsäure, so dass diese in dem Rohre f einen Faden von etwa 5 Millimeter Länge bildet, in das Rohr B kommt ausgesiebtes Chlorcalcium von  $1\frac{1}{2}$  mm bis 3 mm Durchmesser der Körner. Das Rohr ist bei g mit einem Kork und Siegellack luftdicht geschlossen. Erneuert man nur für jeden Versuch die Schwefelsäure, so kann ein und dasselbe Chlorcalcium zu Dutzenden von Bestimmungen benutzt werden. Das Natronkalkrohr C hat einen Inhalt von 35 ccm, es wird mit ausgesiebttem Natronkalk von  $1\frac{1}{2}$  mm bis 3 mm Korngrösse gefüllt und hat bei h und i Stopfenhähne. D ist ein Sicherheitsrohr, gefüllt mit Chlorcalcium, um zu vermeiden, dass Wasser aus der Luft in das Natronkalkrohr gelangt. Das Natronkalkrohr wird nach jeder Analyse frisch beschickt. Es ist nothwendig, an Stelle des gebräuchlichen Kaliapparates ein Natronkalkrohr anzuwenden, da dieses ein weitergehendes Evacuiren der Autoclave zulässt, was zur schnellen vollständigen Entnahme der Kohlensäure zweckmässig ist.

In Bezug auf die Darstellung guten Natronkalkes hebe ich hervor, dass derselbe stark erhitzt werden muss, was man zweckmässig in einer eisernen Schale über freiem Kohlenfeuer in dem geöffneten Ringeinsatz eines gewöhnlichen Ofens macht. Es muss unbedingt dafür gesorgt werden, dass die Flammengase die Schale nicht umspülen, so dass sie mit dem Natronkalk zusammen kommen. So dargestellter Natronkalk ist ein vorzügliches Absorptionsmittel, das noch den Vorzug besitzt, dass die Erwärmung des Natronkalkrohrs jederzeit Aufschluss giebt, wie weit dasselbe abgenutzt ist. Der Schwefelsäurefaden im Kugelapparat des Chlorcalciumrohrs giebt die Möglichkeit, die Geschwindigkeit des Gasstromes genau zu beurtheilen, ohne einen in Frage kommenden Widerstand beim Evacuiren zu bieten. Die Schwefelsäure bietet ferner den Vortheil, dass man die geringste Spur von Producten unvollständiger Verbrennung leicht erkennen kann, indem die Schwefelsäure sich dann braun färbt. Die Verwendung dieser Einrichtung führte mich erst zu der Erkenntniss, dass bei der Verbrennung unter Druck in der gewöhnlichen Weise nicht immer vollständige Verbrennung stattfindet.

Sind die Absorptionsapparate angeschlossen, so öffnet man das Ventil, so dass Blase auf Blase die Absorptionsapparate durchstreicht. Ist der Ueberdruck der Autoclave entwichen, so verbindet man das Sicherheitsrohr bei k mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe und saugt den grössten Theil der Gase aus der Autoclave in die Absorptionsröhren. Um den letzten Rest zu entfernen, schliesst man nach erfolgter Evacuierung den Hahn l und lässt bei m durch das

Dreiwegstück n und den Hahn o einen langsamen Strom von vorher von Kohlensäure und Wasser befreiter Luft zu und evacuirt dann nochmals.

Mehrfache Versuche lehrten, dass ein zweimaliges Füllen und Evacuiren genügt, um die letzte wägbare Menge an Kohlensäure aus der Autoclave zu entfernen.

Nach dem Auseinandernehmen werden die Autoclave, das Chlorcalciumrohr und das Natronkalkrohr gewogen.

Die Autoclave wird dann geöffnet, mit wenig Wasser mehrere Male ausgespült und unter Anwendung von Phenolphthalein und  $\frac{1}{100}$  Normalalkali die Menge der gebildeten Salpetersäure und Schwefelsäure u. s. w. bestimmt.

Hat man Substanzen, die viel Stickstoff als Salpetersäurereste enthalten, so bringt man zweckmässig vor der Verbrennung etwa 1.5 g Wasser in die Autoclave, was immer genügt, um die letzte Spur von Salpetersäure zurückzuhalten. Directe Versuche lehrten, dass der Schwefel vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird, so dass keine Spur von schwefeliger Säure entsteht.

Durch einen Vorversuch, bei welchem man genau wie bei der Analyse verfährt, ermittelt man ein für alle Mal die Menge Wasser und Kohlensäure, welche durch den verdichteten Sauerstoff in die Autoclave gebracht wird.

Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass der von Elkan in den Handel gebrachte Sauerstoff ganz frei war von brennbaren Bestandtheilen. Er enthielt eine ganz geringe Quantität Kohlensäure und Wasser und etwa 4 pCt. Stickstoff.

Im Nachfolgenden soll an einem Beispiel der Gang der Berechnung gezeigt werden:

Vorgängige Bestimmungen:

Gehalt des Sauerstoffs (der bei einem	
Druck von 25 Kilo pro qcm in die Au-	
tooclave geht) . . . . .	an Kohlensäure 0.0005 g
	» Wasser 0.0015 »
1 m Baumwollfaden wog . . . . .	0.022 »
1 » » » nach dem Trocknen bei 105° . .	0.0195 »
1 » » » ergab Asche . . . . .	0.0001 »
Für 10 cm Faden sind demnach in Rechnung zu stellen	0.0022 »
Gesammtgewicht.	
Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wiegt . .	0.0031 »
Das » » » » Wasser » . .	0.0013 »

Hierzu das Wasser und die Kohlensäure, die durch den Sauerstoff hinzugebracht werden, gerechnet, ergibt 0.0036 g CO<sub>2</sub> und 0.0028 g H<sub>2</sub>O.



## Analyse einer chemisch reinen Salicylsäure.

Gewicht der Salicylsäure + 10 cm Faden . . . . .	0.2615 g
Gewicht von 10 » » . . . . .	0.0022 »
Gewicht der Salicylsäure	0.2593 »
Gewicht der Autoclave + Salicylsäure + Faden . . . . .	617.101 g
» » » nach der Verbrennung . . . . .	616.943 »
Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres . . . . .	0.004 »
» » Natronkalkrohres . . . . .	0.576 »
Gewicht des Platinlöffels + unverbrannte Kohle . . . . .	4.5851 »
» » » . . . . .	4.5839 »
unverbrannte Kohle	0.0012 »

Zur Titration des gebildeten  $N_2O_5$  wurde gebraucht 7 ccm  $\frac{1}{100}$  normal Alkali, entsprechend 0.0039 g  $N_2O_5$ .

Unter Abzug der 0.0036 g  $CO_2$ , welche aus dem Sauerstoff und von dem Faden stammen, waren demnach 0.5724 g  $CO_2$  durch die Verbrennung von 0.2593 g Salicylsäure entstanden, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von 60.2 pCt.; unter Hinzurechnung der 0.0012 g unverbrannten Kohlenstoffs erhält man 60.66 pCt. Kohlenstoff; die Theorie erfordert 60.87 pCt.

Unter Abzug der aus dem Faden und dem Sauerstoff stammenden 0.0028 g Wasser und der 0.0039 g  $N_2O_5$  ergibt sich das aus den 0.2593 g Salicylsäure gebildete Wasser wie folgt.

Gewicht der Autoclave + Salicylsäure + Faden . . . . .	617.101 g
» » » » . . . . .	0.2615 »
Gewicht der Autoclave	616.8395 »

Ferner:

Gewicht der Autoclave nach der Verbrennung, also +	
Wasser + $N_2O_5$ . . . . .	616.943 g
Gewicht der Autoclave. . . . .	616.8395 »
» des in der Autoclave enthaltenen Wassers und	
der $N_2O_5$ . . . . .	0.1035 »
Hierzu kommt das Wasser, welches vom Chlorcalciumrohr	
aufgefangen wurde . . . . .	0.004 »
Gesamtwasser + $N_2O_5$	0.1075 »

Hiervon gehen ab 0.0028 g Wasser aus Faden und 0.004 g  $N_2O_5$ ; es ergibt sich mithin 0.1007 g Wasser als durch Verbrennung der Salicylsäure entstanden, entsprechend 38.9 pCt.; die Theorie würde ergeben haben 39.1 pCt. Wasser.

Es ist besonders hervorzuheben, dass man höchstens 40 pCt. des vorhandenen Sauerstoffs zur Verbrennung verwenden darf, was bereits früher von Berthelot angegeben worden ist. Ich möchte ferner bemerken, dass besonders leicht flüchtige und leicht schmelzbare Körper

Schwierigkeiten bei der Verbrennung bieten, während Stoffe, die sich beim Erhitzen zunächst unter Ausscheidung von Kohlenstoff zersetzen, wie z. B. die verschiedenen Zuckerarten, leicht verbrennen.

Es ist unzweifelhaft, dass die Analyse schwefelhaltiger Körper in der Autoclave mit unvergleichlicher Einfachheit gelingt.

Während meine eigene Autoclave noch unverhältnissmässig schwer war, ist es inzwischen gelungen, das Gewicht auf etwa 250 g herunterzubringen, der Preis derselben wird etwa 50 Mark<sup>1)</sup> betragen. Noch immer hoffe ich, den rein volumetrischen Weg so vereinfachen zu können, dass er allen Ansprüchen einer handlichen Methode genügt; ich gedenke später ein grösseres Zahlenmaterial zu veröffentlichen.

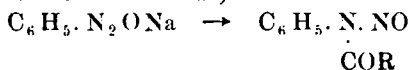
### 37. Eug. Bamberger: Einige vergleichende Versuche über normale und Iso-Diazotate.

[XXIX. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Ich wies unlängst<sup>2)</sup> darauf hin, dass die in der Ueberschrift genannten Körperklassen in ihrem Verhalten eine Reihe erheblicher Unterschiede aufweisen. Zur Vervollständigung jener Darlegungen theile ich noch Folgendes mit:

Normales Diazobenzol- oder Diazo-*p*-toluol-Natrium verwandelt sich, wenn es der Baumann-Schotten'schen Reaction unterworfen wird, in ein nitrosirtes Säureanilid<sup>3)</sup>:



Das Isomere dagegen erzeugt — mit Acetanhydrid (oder Benzoylchlorid) und Natronlauge geschüttelt — kein acylyrtes Nitrosamin<sup>4)</sup>, sondern lagert sich (in andauernd stark alkalischer Lösung!) normalem Diazotat um. Dieses (recht unerwartete) Ergebniss steht in scheinbarem Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen, denen zufolge gerade umgekehrt alkalische Agentien die Umwandlung von normalen Diazometallsalzen in die Isomeren herbeiführen.

<sup>1)</sup> Mechaniker Oscar Leuner, Technische Hochschule zu Dresden, liefert die gesammten nothwendigen Apparate.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 447.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 3505; 27, 651. Wohl, diese Berichte 25, 3631.

<sup>4)</sup> Die Benzoylirungsversuche lieferten freilich sehr geringe Mengen der acylyrten Nitrosamine, ich zweifle aber nicht, dass dieselben den durch die Reaction erzeugten normalen Diazotaten entstammen (s. unten).