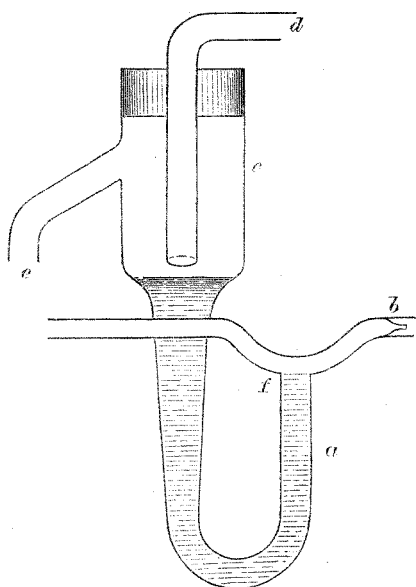


324. Ivo Deiglmayr: Verfahren zur selbstthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoff-Entwicklung bei Verbrennungen.

(Eingegangen am 10. Mai 1902.)

Es gibt wohl keinen Chemiker, der nicht geklagt hätte über die zeitraubenden Verbrennungen, die meist bei einer recht zweifelhaften Zimmertemperatur auszuführen sind. Vor dem Verbrennungsofen zu sitzen, um eine Gasflamme auszdrehen oder anzuzünden und die Kohlensäurebläschen im Kaliapparat zu zählen, dürfte wohl eine der uninteressantesten Beschäftigungen im Laboratorium sein.



Im Nachstehenden will ich ein ganz einfaches Verfahren schildern, welches es ermöglicht, den Verbrennungsprocess grösstentheils ohne Beisein des Chemikers vor sich gehen zu lassen.

Vor allem will ich bemerken, dass mit der Einschaltung des neuen Apparates¹⁾ keinesfalls eine Neuanschaffung eines besonderen Ofens verbunden ist, sondern dass lediglich die Gasröhre, welche die Flamme trägt, durch einen Gummistopfen (der zweckmässig vorher mit Glycerin eingölt worden ist) in zwei Theile getheilt wird, damit das Gas von beiden Seiten — nicht wie vorher nur von einer Seite — aus zugeführt werden kann und demnach auch der Operateur, der an diesem Ofen ohne Einschaltung des »Verbrennungsautomaten« verbrennen will, denselben Ofen ohne Abänderung zu benützen vermag.

Bekanntlich muss man, die zu untersuchenden Substanzen äusserst vorsichtig verbrennen, damit die entstehende Kohlensäure resp. der Stickstoff nur sehr langsam durch den gefüllten Absorptionsapparat tritt.

Wenn ich nun einen Apparat construire, der vermittels einer genau gewählten und erprobten Capillare einerseits den Uebertritt des Stickstoffs oder der Kohlensäure in die Absorptionsapparate nur in

¹⁾ Zu beziehen durch Dr. Bender und Dr. Hobein, München-Zürich, zum Preise von 3 M. (D. R.-G.-M. 183315.)

dem zulässigen Tempo gestattet, andererseits bei zu stürmisch werden wollender Entwicklung der genannten Verbrennungsproducte die Gasflammen unterhalb der zu verbrennenden Substanz zum theilweisen oder vollständigen Erlöschen bringt, dann ist sowohl die oft kaum zu verhindernde Gefahr der zu raschen Verbrennung beseitigt und die Anwesenheit des Chemikers unnöthig.

Dieser Apparat, der bei Kohlenstoffbestimmungen zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat eingeschaltet wird, besteht aus einem communicirenden Röhrenpaar, an dessen kürzerem Schenkel *a* ein Glasrohr angeschmolzen ist; Letzteres ist an einer Stelle *b* verengt. Dem zweiten Schenkel *c* wird der Gasstrom für den Theil der Brenner, die unterhalb der zu verbrennenden Substanz sich befinden, durch ein mit einem Stopfen verschlossenes Rohr *d* zugeführt und dann gleich wieder durch das Rohr *e* abgeleitet. In dem communicirenden Röhrenpaar befindet sich die zum Absperren geeignete Flüssigkeit — Quecksilber — und zwar wird soviel von Letzterem eingeführt, dass das Niveau gerade bis an die Stelle reicht, an der das Glasrohr (mit der Capillare) an den einen Schenkel angeschmolzen ist, *f*.

Nachdem nun der eine Theil der Röhre, in welchem sich das Kupferoxyd ohne Substanz befindet, bis zur Rothgluth erhitzt ist, öffne ich denjenigen Hahn, der das Gas durch den Regulator zu den Flammen leitet, die unterhalb des mit der Substanz vermischten Kupferoxyds führen, und zwar werden bei geschlossenen Kacheln sämtliche Flammen zum Entzünden gebracht.

Somit beginnt die Verbrennung, und es wird bald mehr Kohlensäure resp. Stickstoff entwickelt werden, als durch die feine Capillare hindurch kann.

In diesem Moment aber entsteht vor der Capillare ein Druck, durch welchen die Quecksilbersäule in dem einen Schenkel herabgedrückt wird, in dem anderen Schenkel aber steigt sie und verschliesst somit die Oeffnung des Glasrohres *d*, lässt also kein Gas mehr zu den Flammen unterhalb der Substanz. (Das Glasrohr *d* wird so nahe an das Quecksilberniveau eingestellt, dass der geringste Druck bereits die Gaszufuhr abschneidet, da ja die Hitze an sich einige Zeit weiterwirkt.)

In demselben Moment erlöschen diese Flammen, um nach einiger Zeit, wenn der Druck, also die Stickstoff- oder Kohlensäure-Entwicklung, nachgelassen hat, sich wieder von selbst zu entzünden, da ja die Flammen unterhalb des Kupferoxyds ohne Substanz stets brennen und durch Uberschlag die Entzündung veranlassen. Die Verbrennung geht nun ganz von selbst vor sich, die Flammen wechseln in ihrer Grösse, sie erlöschen und entzünden sich je nach Bedarf.

(Bei schlechten Brennern, die leicht ein Durchschlagen der Flammen zulassen, setze man über jeden Brenner ein kleines Drahtnetz.)

Es ist bei diesem Verfahren zweckmässig, die Verbrennung zunächst im geschlossenen Rohre — also ohne Luft- oder Sauerstoff-Durchleitung — vorzunehmen, und erst, wenn die Verbrennung der Hauptsache nach bereits vor sich gegangen, was durchschnittlich nach $\frac{1}{2}$ Std. der Fall ist, den Sauerstoffhahn zu öffnen.

Der Operateur hat demnach ausser der Wägung folgende Handlungen zu vollführen:

1. Öffnen des Hahnes, welcher das Gas zu dem Kupferoxyd ohne Substanz führt, und darauf folgendes Einstellen des Glasrohrs *d* bis nahe an das Quecksilberniveau.
2. Nach einer Viertelstunde begiebt sich der Operateur wieder zum Ofen, überzeugt sich, dass das Kupferoxyd zur Rothgluth erhitzt ist, und öffnet den Hahn, der das Gas für den Regulator entströmen lässt.
3. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Std. sieht er nach, ob die Verbrennung der Hauptsache nach beendet ist, und öffnet dann den Sauerstoffhahn.
4. Nach ca. 20 Minuten: Öffnung des Lufthahnes.

Bei Stickstoffbestimmungen, bei denen vor der Verbrennung die Luft vermittle Kohlensäure verdrängt werden muss, wird — falls man die Kohlensäure nicht — wie wohl meistens — durch den Kipp'schen Apparat erzeugt, an den Schlauch, der von dem Regulator zu den Flammen führt, eine Abzweigung angebracht, die zu dem Brenner führt, der den Magnesit erhitzen soll. Wird nun zu viel Kohlensäure entwickelt, so wird ebenfalls die Zufuhr des Gases durch das Quecksilber vermindert, die Flamme kleiner, die Kohlensäureentwicklung geringer. (Da die Flamme auch zum Erlöschen kommen kann, führe man in dem Stopfen des Regulators neben der Glasröhre *d* eine weitere ausgezogene Glasröhre ein, die, falls das Quecksilber das Gas unten abschliesst, so viel Gas dem Brenner zuführt, dass derselbe nicht zum vollständigen Erlöschen gelangt.) Nachdem der Operateur ca. 20 Minuten auf diese oder jene Weise Kohlensäure durchgeleitet hat, begiebt er sich wieder zum Ofen, um den Hahn zu öffnen, der durch den Regulator das Gas führt, und verfährt ähnlich wie oben.

Die Verbrennungen, die mit Hülfe dieses Apparats theils im Tübinger Universitätslaboratorium, theils im Privatlaboratorium bei Dr. Bender und Dr. Hobein gemacht wurden, ergaben folgende Resultate, wobei ich betone, dass während des Processes niemals ein Hahn des Gasofens von mir auf- oder aus-gedreht wurde und theilweise während der Mittagszeit der Process vollständig unbeaufsichtigt vor sich ging:

Benzoin.	Ber. C 79.24, H 5.67. Gef. » 79.05, » 5.65.	Salicylsäure.	Ber. C 60.87, H 4.35. Gef. » 60.65, » 4.45.
Resorcin.	Ber. C 65.45, H 5.45. Gef. » 65.22, » 5.5.	Caffein.	Ber. C 49.43, H 5.19. Gef. » 49.77, » 5.31.
α -Naphthol.	Ber. C 83.33, H 5.55. Gef. » 83.29, » 5.8.	Acetanilid.	Ber. C 71.11, H 6.66. Gef. » 71.12, » 6.7.
Weinsäure.	Ber. C 32.00, H 4.0. Gef. » 32.12, » 4.08.	Benzoin.	Ber. C 79.24, H 5.67. Gef. » 79.16, » 5.68.

Stickstoff-Bestimmungen:

Acetanilid.	Ber. N 10.37.	Gef. N 10.45.
Benzamid.	» » 11.57.	» » 11.65.
Nitrophenol.	» » 10.00.	» » 10.20.

Bei festen Substanzen von nicht zu niederem Schmelzpunkt wird man erfahrungsgemäss die Verbrennung vollständig selbstthätig vor sich gehen lassen können. Hingegen wird man bei niedrig siedenden Flüssigkeiten die Methode, bei der ja gleich zu Anfang sämtliche Flammen entzündet werden, nicht so allgemein gebrauchen können. So habe ich versucht, Toluol zu verbrennen, wobei ich erst dann ein befriedigendes Resultat erhielt, als ich die Flammen, die vor der Substanz stehen, längere Zeit wirken liess und nun langsam die nächsten Flammen entzündete. Jedenfalls bietet die Einschaltung des Apparates gerade in letzterem Falle grossen Vortheil, da der Operateur durch das Sinken der Quecksilbersäule zu rechter Zeit auf die zu schnelle Verbrennung aufmerksam gemacht wird und er gewissermassen die Verbrennungsgeschwindigkeit abzulesen vermag.

Auch muss beachtet werden, dass bei sublimirenden Substanzen nothwendiger Weise ein starker Bunsen-Brenner am Ende des Rohres stets zu brennen hat, um einen kleinen Theil des Rohres zu erhitzen, damit ein Zurücksubliren für alle Fälle verhindert wird. (Eine kleine Abänderung am Verbrennungsofen liess natürlich eine eigene Gaszuleitung ersparen.) Auch ist es zweckmässig, die Substanz mit möglichst viel Kupferoxyd zu vermischen, um einigermaassen Vertheilung zu erzielen. Ferner ist ein Verbrennungsrohr nur bester Qualität (Jena) zu verwenden, da bei dem vorhandenen Druck sonst ein Aufblähen des Rohres eintreten kann.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Ansichten über die Verbrennungsgeschwindigkeit bei Analysen sehr verschieden sind. Wenn nun derselbe Apparat an Stelle der Capillare einen Glashahn trägt, so ist damit die Möglichkeit gegeben, die Grösse der Oeffnung selbst zu wählen, und es bietet sich ausserdem der nicht zu unterschätzende Vortheil, dass man bei Stickstoffbestimmungen durch Veränderung der Oeffnung das Vertreiben der Luft mittels Kohlensäure viel schneller vor sich gehen lassen kann als bei Verwendung der Capillare, die ja fast nur secundenweise die Gase in den Apparat führt. Auch

muss bei Gebrauch des anfangs erwähnten Apparates sehr darauf geachtet werden, dass nicht durch unachtsame Handhabung die Capillare (z. B. durch Quecksilber) verstopft wird. Aus den genannten Gründen ist meines Erachtens der letzterwähnte vorzuziehen¹⁾.

Somit dürfte bewiesen sein, dass diese Methode — die den anderen durch Einfachheit und Billigkeit überlegen ist — nur Vortheile, niemals jedoch Nachtheile für die Genauigkeit der Analyse mit sich bringt. Vor allem ist es hierdurch möglich, mehrere Verbrennungen gleichzeitig auszuführen.

Endlich möchte ich noch erwähnen, dass dieser Apparat auch dazu dienen kann, die Entwicklung irgend welcher anderer Gase zu reguliren, wenn z. B. an Stelle des Gases Säure tritt und die Absperrflüssigkeit je nach Bedarf geändert wird.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Hrn. Professor Dr. C. Bülow und Hrn. Professor Dr. Th. Paul zu danken für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung bei meinen Versuchen.

325. E. Knoevenagel und J. Arndts: Zur Kenntniss des Benzoïns.

(Eingegangen am 17. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das Verhalten des Benzoïns gegen Alkalien ist schon vor längerer Zeit Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen.

Zinin²⁾ beobachtete bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzoïn im geschlossenen Rohre das Auftreten von Hydrobenzoïn, Benzilsäure, wenig Benzoëssäure, nadelförmigen Krystallen und einer öligen Substanz, in der er Benzylalkohol vermuthete.

Limpricht und Jena³⁾ erhielten durch Spaltung des Benzoïns mit etwa 5-procentigem Natriumalkoholat im Bombenrohre Hydrobenzoïn, Aethylbenzoïn, Toluylen, eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$, Aethylbenzilsäure und Benzoëssäure. Mit alkoholischem Kalihydrat entstanden Benzoëssäure, wenig Benzilsäure, Aethylbenzilsäure und die Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (Schmp. 61°) und $C_{28}H_{22}O_3$ (Schmp. 157°).

Durch eine Untersuchung von Klinger⁴⁾ wurde festgestellt, dass verdünnte (bis 7-procentige) wässrige Alkalien das Benzoïn unter

¹⁾ Ebenfalls bei Dr. Bender und Dr. Hobein erhältlich.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 98, 495 [1866].

³⁾ Ann. d. Chem. 155, 89 [1870]. ⁴⁾ Diese Berichte 19, 1868 [1886].