

253. Fritz Pregl: Eine Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen.

[Aus dem physiologischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 24. März 1905.)

Das von vielen Organikern und gewiss von allen, die ihre Verbrennungen stets selbst auszuführen gewohnt oder geneigt sind, empfundene Bedürfniss nach einer Methode, die nicht die beständige Anwesenheit und Aufmerksamkeit des Arbeitenden erfordert, veranlasste mich schon vor einigen Jahren einen Verbrennungssofen zu construiren, der in gewissem Sinne den Beinamen »automatisch« verdient, und ein Verfahren auszubilden, dessen günstige Ergebnisse während bald 4-jähriger Anwendung mich veranlassen, diese Methode weiteren Kreisen bekannt zu machen.

Die Grundlage der Methode bildet das Verfahren von Lippmann und Fleissner¹⁾, die zuerst fein vertheilten Kupferoxydasbest als Füllmittel für Verbrennungsröhren im Kopferschen²⁾ Ofen an Stelle des von Kopfer selbst angegebenen Platinasbestes anwandten. Obwohl in neuerer Zeit Dennstedt³⁾ wieder zu Platinpräparaten zurückgekehrt ist, so musste ich doch, soweit nur die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Ausschluss der gleichzeitigen Bestimmung der Halogene, des Schwefels und des Stickstoffs in Betracht kommt, dem Kupferoxydasbest den unbedingten Vorzug geben, denn dieser stellt ein im Vergleiche zu der zu verbrennenden Substanzmenge unerschöpfliches Sauerstoffdepot dar, welches auch dann eine vollständige Oxydation gewährleistet, wenn die zugeführte Menge gasförmigen Sauerstoffs nicht in jedem Momente dazu ausreichen würde. Aus diesem Grunde eignet sich für mein Verfahren, bei welchem die Verbrennung ohne die Anwesenheit eines den Sauerstoffstrom überwachenden Menschen durchgeführt wird, nur das Kupferoxyd, insbesondere in seiner feinsten Vertheilung als Kupferoxydasbest, Platinpräparate hingegen nicht.

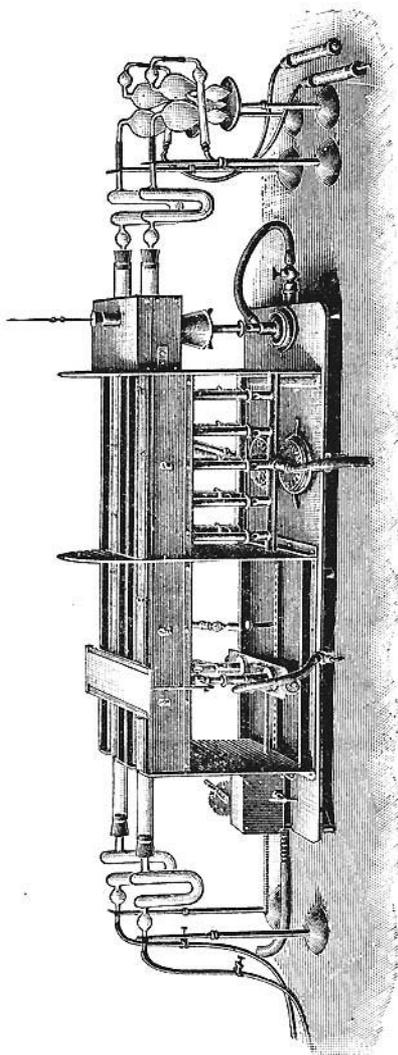
¹⁾ Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittels Kupferoxydasbest. Monatsh. für Chem. 7, 9–19 [1876].

²⁾ Ferd. Kopfer, Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen. Zeitschr. für anal. Chem. 17, 1–53 [1878].

³⁾ Dennstedt, Vereinfachte Elementaranalyse, Zeitschr. für anal. Chem. 11, 532, und diese Berichte 30, 1592 [1897]. Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Sonderausgabe aus der Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge. Stuttgart 1899. Verlag bei Ferd. Enke.

Der automatische Verbrennungsofen.

Der Umstand, dass die Mehrarbeit bei den Wägungen für zwei Analysen keine nennenswerthe ist, wenn man während der Dauer der Verbrennung selbst jeder weiteren Aufmerksamkeit enthoben ist, veranlasste mich, diesen Apparat von vornherein als Doppelofen zu construiren. Auf einer Grundplatte aus starkem Schwarzblech von 78 cm Länge und 19 cm Breite sind, wie aus nebenstehender Zeichnung ersehen werden kann, drei verticale, starke Schwarzblechplatten von 23 cm Höhe als Träger der seitlichen Wärmeschutzvorrichtungen und der Auflagen für die beiden Verbrennungsröhren, sowie auch für ein Luftbad so angeietet, dass der Zwischenraum zwischen der mittleren und der das Luftbad tragenden Verticalplatte 25 cm (Abtheilung der feststehenden Brenner, jederseits ein 4- oder 5-facher Fletcher-Brenner), und die Entfernung der mittleren von der anderen Aussenplatte 30 cm beträgt (Abtheilung der beweglichen Brenner). Das Luftbad besitzt 4 runde Oeffnungen zum Hindurchstecken der beiden Verbrennungsröhren und eine Tubulatur für das Thermometer. Unter dem Luftbad findet ein kleiner Brenner seine Aufstellung, der die Temperatur desselben auf 150–180° erhalten soll. Ueberdies dient er nach Beendigung der Analyse zum Uebertreiben des Wassers in das Chlorcalciumrohr.



In der Abtheilung der beweglichen Brenner trägt die Grundplatte ihrer Länge nach ein Geleise, über welchem auf zwei gut gelagerten Messingrädern mit Radkranz ein schmaler Wagen zu bewegen ist. Au

zwei massiven, vertical stehenden Dornen sind am Wagen zwei Bunsen-Brenner leicht drehbar aufgesteckt und bestreichen demzufolge die beiden Verbrennungsröhren ihrer Länge nach. Nebst den Brennern führt der Wagen auch eine horizontale Asbestplatte mit, welche die beiden Röhren über den Flammen von oben her so deckt, dass sie dadurch auch von oben her erhitzt werden.

Die automatische Bewegung des Wagens besorgt ein Uhrwerk; dieses hat seinen Platz an der Schmalseite der Grundplatte ausserhalb der Abtheilung der beweglichen Brenner. Die Construction desselben hat in ausgezeichneter Weise Hr. Roczek, jetzt Mechaniker am physiologischen Institut zu Graz, besorgt. Das Triebwerk ist aus den Bestandtheilen einer amerikanischen Weckeruhr aufgebaut, wodurch sich die Kosten sehr niedrig stellen. Durch das Triebwerk werden fünf, sich mit verschiedener Geschwindigkeit drehende Zahnräder in Bewegung gesetzt, die der Reihe nach einer am Wagen angeschraubten und unter dem Uhrwerk durchlaufenden Zahnstange durch Handhabung des sogenannten Geschwindigkeitshebels gegenübergestellt werden können. Durch einen zweiten, kleineren Hebel können die gegenüberstehenden Zähne in Eingriff gesetzt oder ausser Eingriff gebracht werden, was stets nothwendig ist, wenn der Wagen mit der Hand bewegt oder seine Geschwindigkeit geändert werden soll. Der Geschwindigkeitshebel spielt über einem Zifferblatt mit den Zahlen 200, 100, 50, 15 und 15. Diese Zahlen geben die Zeit in Minuten an, welche der Wagen bei dieser Stellung des Hebels braucht, um die Strecke von 10 cm zurückzulegen. Die Bewegungsrichtung stimmt in den vier ersten Fällen mit der Richtung des Gasstromes in den Röhren überein, im letzten Falle (15) ist sie ihm entgegengesetzt. Die gewählten Geschwindigkeiten entsprechen allen in der Praxis etwa vorkommenden Bedürfnissen und gewährleisten ein so gleichmässiges Fortschreiten der Verbrennung, wie es mit Hilfe der menschlichen Hand wohl kaum jemals erreicht werden dürfte.

Unter der auf zwei Füßen und zwei Stellschrauben ruhenden Grundplatte befindet sich das Hauptgasrohr mit seinen Verzweigungen und Hähnen. Die fünf Schlauchverbindungen zu den Brennern des Apparates wähle man, um Knickungen zu vermeiden, nicht zu kurz, und insbesondere achte man beim Verbinden der beweglichen Brenner darauf, dass die Schläuche ohne Torsion angesetzt werden. Für die Zuleitung genügt ein einziger grösserer Gashahn; sollte sich der Gasdruck als zu gering erweisen, um die Röhren in der Abtheilung der feststehenden Brenner dauernd in schwacher Rothgluth zu erhalten, so genügt es, dort quer über beide Röhren einige breitere Streifen von Asbestpappe zu legen und zwischen ihnen etwas Raum für den Abzug der Flammengase zu lassen.

Schliesslich möchte ich noch auf die Annehmlichkeit hinweisen, die in dem geringen Gasverbrauch und in der geringen Wärmeentwicklung bei Verwendung dieses Apparates gelegen ist¹⁾.

Die Füllung und Herrichtung der Verbrennungsröhren.

Für die Füllung sind folgende Reagentien erforderlich: Kupferoxydasbest, Silberasbest und gekörntes Bleisuperoxyd. Lippmann und Fleissner füllten die Röhren mit Kupferasbest, den sie durch Glühen im Luft- und Sauerstoff-Strom zu Kupferoxydasbest oxydirten. Da ich die Beobachtung machen konnte, dass bei dieser Art der Oxydation die feine Vertheilung und grosse Oberfläche des Kupferoxydes verloren gehen kann, verwende ich zur Füllung schon oxydirten Kupferoxydasbest, der aus einem besonders sorgfältig hergestellten Kupferasbest gewonnen wird. In diesem Kupferasbest zeigt das Kupfer schwach pyrophorische Eigenschaften, denn das Präparat beginnt nach Berührung mit einer Flamme an der Luft langsam zu glimmen und geht dabei in Kupferoxydasbest über, ohne seine feine Vertheilung und grosse Oberfläche einzubüssen. Die Einzelheiten der Herstellung der Füllmaterialien kann ich hier umsomehr übergeben, als es die Firma E. Merck in Darmstadt in bereitwilliger Weise übernommen hat, die drei genannten Reagentien nach meiner Vorschrift herzustellen.

Zwei Verbrennungsröhren von 85 cm Länge und 13—14 mm Weite aus bestem Jenaer Hartglas werden in folgender Weise herrichtet: Von dem Ende der Röhre aus, an welches bei der Analyse die Absorptionsapparate angefügt werden, schiebt man ein allseits sorgfältig mit langfaserigem Asbest umhülltes, 1 cm langes Kupferdrahtnetzröllchen 45 cm weit vor. Um dem darauf aufzufüllenden, sehr lockeren Kupferoxydasbest einen Halt zu geben und, insbesondere, um ihn gegen ein Zusammenschieben durch einen rascheren Gasstrom zu sichern, schiebt man in die Röhre 5 cm lange Kupferdrahtnetzstücke von der Breite des Durchmessers der Röhre, abwechselnd zu einander um einen rechten Winkel gedreht, ein. Nach Einführung eines jeden solchen Streifens füllt man den zu beiden Seiten desselben entstandenen Raum mit der Asbestmasse, die man unter Drehen der Röhre hineingleiten lässt, und schliesst die Füllung mit einem kleinen Kupferröllchen ab, das 11 cm weit vom Ende der Röhre absteht. Darauf füllt man eine 6 cm lange Schicht von ge-

¹⁾ Der automatische Verbrennungsofen wird von der Firma Gustav Eger, die mich bei der Construction in dankenswerther Weise unterstützt hat, unter Gebrauchsmusterschutz gestellt und in Handel gebracht worden.

körnigem Bleisuperoxyd und schliesst diese mit einem Bäuschchen Glaswolle ab. Die letzten 5 cm der Röhre bleiben leer.

Eine richtig gefüllte Röhre soll keine durchlaufende Rinne oder Spalte in der Asbestmasse zeigen, und beim leichten Saugen mit dem Mund etwa einen »Zug« haben, wie eine mittelmässige Cigarre, denn dichter gefüllte Röhren werden schon nach kurzem Gebrauch aufgeblasen. Im Bereiche der Kupferoxydasbestfüllung werden die Röhren mit einer mehrfachen Lage von Asbestpapier und darüber mit einer doppelten Lage von ganz dünnem, ausgeglühtem Messingblech umwickelt. Um das Durchbrennen des Letzteren zu verhindern, bindet man auf dieses mit Eisendraht einen 1 cm breiten, und 25 cm langen Streifen von Asbestpappe fest.

Dieser Art beschickte Röhren dienen ganz allgemein zur Verbrennung von Körpern, die ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch noch Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom enthalten können. Eine Ausnahme machen jodhaltige Substanzen; denn bei diesen reicht das Bleisuperoxyd nicht aus, um das Halogen zurückzuhalten. Für jodhaltige Körper ist es daher nothwendig, besondere Röhren zu verwenden, die an Stelle der letzten 5 cm der Kupferoxydasbestfüllung eine solche von Silberasbest enthalten.

Die beschickten Röhren werden so in den Ofen hineingelegt, dass das 5 cm lange, leere vordere Ende aus dem Luftbade frei herausragt, und dass demzufolge die Kupferoxydasbestfüllung mit ihrem hinteren Ende 5 cm weit in die Abtheilung der beweglichen Brenner hineinreicht. Dort, wo die Röhren in das Luftbad eintreten und aus demselben austreten, sind sie durch eng anschliessende Stücke von Asbestpappe gesteckt. Zum Zwecke der gleichmässigen Vertheilung der Temperatur legt man auf den Boden des Luftbades eine mehrfache Lage alter Drahtnetze, und zur Schonung der Röhren spannt man über die Auflagen in der Abtheilung der beweglichen Brenner 12 mm breite und 35 cm lange Streifen von mit Asbest umspannenem Drahtnetz.

Von ihren rückwärtigen Enden aus schiebt man in jede Röhre einen nicht zu streng passenden Diffusionsstöpsel aus Hartglas — eine, etwa 7 cm lange, einerseits geschlossene, andererseits zu einem offenen Haken ausgezogene Röhre — so weit vor, dass er auch 5 cm weit in die Abtheilung der beweglichen Brenner hineinragt. Luft und Sauerstoff werden zwei Gasometern entnommen und in der üblichen Weise gereinigt und getrocknet. Der Zuleitungsschlauch steht mittels eines Y-förmigen Glasrohres mit zwei Schläuchen in Verbindung, von denen jeder einen guten Schraubenquetschhahn trägt und zu einem mit Natronkalk und Chlorcalcim gefüllten U-Rohr führt. Diese U-Röhren bilden mit den daran befindlichen Kautschuckstopfen den Verschluss der hinteren Enden der Verbrennungsröhren. Durch abwechselndes

Zuklemmen und Reguliren der Quetschhähne an den beiden Zuleitungsschläuchen lässt sich der Gasstrom in beiden Röhren leicht auf die gewünschte Stärke einstellen.

Vor dem Ausglühen zündet man sämmtliche Brenner an und macht die Flammen vorerst klein. Nur die beiden beweglichen Brenner stellt man so ein, dass die Flammen, ohne zu russen und ohne zu rauschen, die Verbrennungsröhren vollkommen umgreifen, und bewegt sie mit der Hand einige Male von den Diffusionsstöpseln bis gegen die Mitte ihrer Bahn, um die Röhren vorsichtig vorzuwärmen. Der Hebel des Uhrwerks wird auf 15, die Brenner unter die Enden der Diffusionsstöpsel gestellt, das Uhrwerk wird eingeschaltet und die feststehenden Schlitzbrenner ganz aufgedreht. Den Brenner unter dem Luftbade regulirt man so, dass das Thermometer eine Temperatur von 150--180° anzeigt. Sollte einmal die Temperatur weit höher gestiegen sein, was zur Bildung von Bleioxyd aus dem Bleisuperoxyd führen kann, so genügt es, die Röhren frisch auszuglühen, nachdem man einige Tropfen concentrirter Salpetersäure in Schiffchen, wie bei einer Verbrennung eingeführt hat. Wegen der sehr hygroskopischen Beschaffenheit der Füllung ist es nothwendig, das Ausglühen frisch hergerichteter Röhren in einem starken Luftstrom durch mindestens zwei Stunden vorzunehmen und nach Gebrauch die vorderen Enden derselben stets mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen zu halten. Die Röhren sind nun für die Verbrennung gebrauchsfertig und sind nach jeder solchen ohne weiteres für die nächste in Bereitschaft. Nur nach 5 bis 10 Verbrennungen von Körpern mit hohem Stickstoff-, Schwefel- oder Halogen-Gehalt empfiehlt es sich, das Bleisuperoxyd, welches dabei seine Fähigkeit, saure Oxyde des Stickstoffs sicher zurückzuhalten, langsam einbüsst, was zu fälschlich höheren Kohlenstoffgehalten führen kann, gegen frisches auszuwechseln. Wegen der weit geringeren Hitze, der die Röhren hier, im Vergleiche zu einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, ausgesetzt sind, halten sie eine weit grössere Zahl von Analysen aus. Wenn sie nicht aus besonderen Gründen schon beim ersten oder zweiten Gebrauch springen so kann man sie leicht 50 bis 60 Mal gebrauchen.

Die Ausführung einer Analyse.

Für die überwiegende Mehrzahl der Fälle, wo feste Körper zur Verbrennung gelangen, verwende ich jetzt ausschliesslich die von Murmann¹⁾ zuerst angegebenen Schiffchen mit Abtheilungen (7 cm lang, mit 10 Abtheilungen), die den grossen Vortheil bieten, dass jedes

¹⁾ Murmann: Verbrennungsschiffchen mit Abtheilungen. Zeitschr. für analyt. Chem. 36, 380—381.

Substanztheilchen an dem Orte zur Verbrennung gelangt, an den es beim Einwägen hingebraucht worden ist, denn die Abteilungen verhindern es, dass die geschmolzene Substanz vor den Flammen bis an das Ende des Schiffchens getrieben wird, um schliesslich auf einmal in grosser Menge stürmisch zu verbrennen. Sehr flüchtige Flüssigkeiten wägt man entweder in capillar ausgezogene Röhren ein, oder besser noch, man bedient sich dazu des von Dennstedt¹⁾ für diesen Zweck angegebenen Apparates.

Jede Verbrennung beginnt man damit, dass man die Röhren noch einmal kurz im Luftstrom ausglüht und dabei die beweglichen Brenner mit der Geschwindigkeit 15 wandern lässt. Zum Durchlaufen ihrer ganzen Bahn brauchen sie etwa 25 Minuten; diese Zeit reicht gerade dazu aus, um unterdessen die beiden Schiffchen nochmals auf Gewichtskonstanz zu prüfen und die beiden Chlorcalciumröhren und beide Kaliapparate zu wägen. Hier muss ich besonders darauf aufmerksam machen, dass nicht jedes der vielen Modelle von Kaliapparaten für die Methode der »automatischen« Verbrennung geeignet ist. Ich verwende ausschliesslich nur die von Wetzell modificirten Geissler'schen Kaliapparate²⁾, die den grossen Vorzug haben, dass weder bei lebhafter Kohlendioxydentwicklung ein Zurücksteigen der Lauge in das Chlorcalciumrohr, noch bei lebhaftem Gasstrom ein Austreten in entgegengesetzter Richtung möglich ist.

Hierauf fügt man paarweise richtig die gewogenen Absorptionsapparate in der üblichen Weise an die Verbrennungsröhren und verbindet jeden Kaliapparat mittels Schlauchs mit den geraden Chlorcalciumröhren, die zuvor zum Verschliessen gedient haben. Nach Entfernung der Diffusionsstöpsel schiebt man die Schiffchen so weit vor, dass ihre vorderen Enden nur 3 cm, höchstens 5 cm weit von dem mit Asbest umspinnenen Kupferröllchen entfernt bleiben. Macht man diese Entfernung grösser, dann dauert die Verbrennung nicht nur überflüssiger Weise länger, sondern man ist auch daran behindert, den Beginn der Verbrennung allmählig eintreten zu lassen, weil die Strecke vor dem Schiffchen dazu zu kurz werden kann. Nun schiebt man die Diffusionsstöpsel wieder an ihre frühere Stelle, steckt die U-Röhren dicht an, öffnet den Sauerstoffgasometer und überzeugt sich nochmals, dass der Gasstrom in beiden Röhren richtig regulirt ist. Gewöhnlich genügt es, 15—20 Blasen in 10 Secunden aufsteigen zu lassen. Hierauf zieht man rasch die beweglichen Brenner zu den Diffusionsstöpseln hin und bewegt sie dort einige Male hin und

¹⁾ Dennstedt: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg, 1903, Otto Meissner's Verlag, S. 26.

²⁾ Zu beziehen von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Comp., Berlin.

her, um die Röhren anzuwärmen, jedoch ohne dass man dabei den Schiffchen zu nahe käme, und stellt sie unter den zugeschmolzenen Enden der Diffusionsstöpsel fest, nachdem man das Uhrwerk mit der gewünschten Geschwindigkeit eingeschaltet hat. In der Regel bediene ich mich der Geschwindigkeit 100; damit ist die Verbrennung in drei Stunden beendigt. In den meisten Fällen wird man wohl viel rascher, also mit der Geschwindigkeit 50, verbrennen können, wenn man es nicht vorzieht, etwas länger zu warten. Mit der Geschwindigkeit 15 kann man ganz exacte Kohlenstoffbestimmungen im Harn ausführen, wenn man vorher 2—5 ccm Harn im Vacuum in 14 cm langen Schiffchen, deren Boden mit Kupferoxyd bedeckt ist, eingetrocknet und diese in die Röhren eingeführt hat.

Da die beweglichen Brenner unter der Asbestpappe, die sie als Schutzdach mitführen, eine so grosse Hitze entwickeln, dass die organische Substanz schon an der Stelle verbrennt, wo der vordere Rand der Asbestpappe die Verbrennungsröhren kreuzt, ist es nothwendig, darauf zu sehen, dass zu Beginn der Verbrennung zwischen dem vorderen Rande des Schutzdaches und dem hinteren Ende des Schiffchens ein Zwischenraum von 4—5 cm liegt. Hauptsächlich durch Beachtung dieser Eigenthümlichkeit sichert man sich einen vollkommen ruhigen und gleichmässigen Ablauf der Verbrennung, insbesondere bei Substanzen, welche leicht verpuffen. Bei solchen wird man auch den Sauerstoffstrom etwas stärker machen, damit die Producte der trockenen Destillation rasch aus der Zone der Entzündungstemperatur abgeführt werden, bevor sie noch zu verpuffen Gelegenheit finden. Der Umsichtige lernt es in kurzer Zeit, aus dem Verhalten einer Substanz beim Verbrennen einer kleinen Menge auf dem Platinblech die für eine gleichmässige Verbrennung günstigsten Bedingungen zu ermitteln.

Ist nun alles in der geschilderten Weise richtig eingestellt, so bedarf die Analyse keiner weiteren Beaufsichtigung; man kann sich daher entfernen, um erst wiederzukommen, wenn die beweglichen Brenner ihre Bahn durchlaufen haben. In der Mehrzahl der Fälle lasse ich meine Verbrennungen sich während der Mittagspause vollziehen; nach der Rückkehr bedarf es nur noch der Verdrängung des Sauerstoffs durch Luft, und der Abnahme und Wägung der Apparate.

Sollte das Rohr nach vollzogener Verbrennung irgendwo einen Beschlag von unverbranntem Kohlenstoff oder von Wasser oder etwa von unverbrannter, zurücksublimirter Substanz zeigen, was nur dann vorkommen kann, wenn in Folge zu langsamen Sauerstoffstromes und zu grosser Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung Explosionen stattgefunden haben, so schadet dies weiter garnicht, wenn man die ganze

Röhre nochmals mit einer der beiden Geschwindigkeiten 15 ausglüht. Namentlich die Diffusionsstöpsel müssen dann ihrer ganzen Länge nach durch Unterhalten der von ihren Dornen leicht abnehmbaren, beweglichen Brenner gut ausgeglüht werden, denn an diesen kommt es in solchen Fällen am leichtesten zur Condensation von Dämpfen, die nicht über diese Stelle weiter nach rückwärts gelangen können.

Die vorher geschilderte Umhüllung der Kupferröllchen mit Asbest bedingt, dass die rückwärtigen Hälften der Röhren stets sauber bleiben. Man erhält daher durch Zurückwägen der Schiffchen nach vollzogener Verbrennung von organischen Platin-, Kupfer- und anderen Verbindungen gleichzeitig mit den Werthen für Kohlenstoff und Wasserstoff ganz exact stimmende Zahlen für die zurückbleibende Asche.

Bemerken muss ich, dass natürlich auch diese Methode gewisse Grenzen der Anwendbarkeit hat. Wahre Explosivstoffe dürfte man damit ebenso wenig wie nach den bisher üblichen Methoden verbrennen können; für diese wird man wohl am besten zu der Verbrennung im Vacuum nach Hempel greifen müssen. Hervorheben muss ich aber gleichzeitig, dass weder mir noch denjenigen, die sich im Verlaufe der letzten vier Jahre meiner Methode bedient haben, jemals ein einheitlicher Körper vorgekommen ist, für den sich nicht mit den theoretischen gut übereinstimmende Zahlen hätten finden lassen, oder für den sich gar die Unmöglichkeit ergeben hätte, ihn automatisch zu verbrennen.

Um Missverständnissen vorzubeugen, muss ich noch ausdrücklich bemerken, dass die beschriebene Methode die für den Analytiker unerlässlichen Eigenschaften: Gewissenhaftigkeit, Sauberkeit, Unsicht und Genauigkeit selbstverständlich zur Voraussetzung hat; sie soll dem Geübten Zeit und Aufmerksamkeit ersparen, sie kann jedoch dem Anfänger und Ungeübten nicht das bieten, was ihm abgeht.

Beleganalysen.

Von der grossen Zahl von Körpern, die nach dem beschriebenen Verfahren sowohl von mir als auch von Anderen analysirt worden sind, will ich hier vor allem¹⁾ jene anführen, die ich als erste dazu verwendete, um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen.

Naphtalin: Geschwindigkeit 100.

0.1690 g Sbst.: 0.5811 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 0.4091 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

¹⁾ Mehrere nach diesem Verfahren ausgeführte Analysen finden sich in meiner Arbeit: Ueber Isolirung von Desoxycholsäure und Cholalsäure etc., Wiener Monatsh. 24, 19 [1902].

$C_{10}H_8$. Ber. C 93.75, H 6.30.
Gef. » 93.77, 93.60, » 6.48, 6.46.

Benzoësäure: Geschwindigkeit 50.

0.2190 g Sbst.: 0.5512 g CO_2 , 0.1003 g H_2O . — 0.1778 g Sbst.: 0.4481 g CO_2 , 0.0822 g H_2O .

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.85, H 4.96.
Gef. » 68.65, 68.73, » 5.11, 5.16.

Dinitrotoluol: Geschwindigkeit 100.

0.2294 g Sbst.: 0.3867 g CO_2 , 0.0715 g H_2O . — 0.2314 g Sbst.: 0.3913 g CO_2 , 0.0721 g H_2O .

$C_7H_6O_4N_2$. Ber. C 46.12, H 3.32.
Gef. » 45.98, 46.12, » 3.49, 3.48.

Benzol: Geschwindigkeit 15.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Röhren mit ausgezogener Spitze eingewogen und diese auf gewöhnlichen Porzellanschiffchen in die Verbrennungsröhren eingeführt. Die Vergasung und Verbrennung war in 15 Minuten vollkommen beendigt; dabei entwickelte sich soviel Kohlensäure, dass die erste Kugel der Kaliapparate dauernd die gesammte Lauge aufnehmen musste; erst nach weiteren 20 Minuten traten die ersten Blasen auf. Dies beweist, dass die Verbrennung nicht auf Kosten des zugeführten, sondern fast lediglich auf Kosten von Constitutions-sauerstoff des Kupferoxydes vollzogen wurde. Ich theile diese Erscheinungen aus dem Grunde mit, weil sie, namentlich unter Berücksichtigung der dabei gewonnenen Zahlen, die grundsätzliche Ueberlegenheit des Kupferoxydasbestes gegenüber den Platinpräparaten, soweit es nur auf die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff ankommt, offenbaren.

0.1876 g Sbst.: 0.6333 g CO_2 , 0.1312 g H_2O . — 0.1882 g Sbst.: 0.6363 g CO_2 , 0.1328 g H_2O .

C_6H_6 . Ber. C 92.25, H 7.75.
Gef. » 92.07, 92.21, » 7.82, 7.89.

Als Beleg dafür, dass dieses Verfahren nicht etwa nur in meiner Hand befriedigende Resultate liefert, sondern auch Anderen dasselbe leistet, könnte ich eine Reihe von Analysen anführen, die nach kurzer Anleitung von mehreren meiner Bekannten ausgeführt worden sind; der Kürze wegen theile ich nur zwei Analysenpaare mit, die Hr. Dr. E. v. Knaffl-Lenz ausgeführt hat.

Triacetat eines Dextrins aus Glykogen.

0.2141 g Sbst.: 0.3932 g CO_2 , 0.1046 g H_2O . — 0.2077 g Sbst.: 0.3806 g CO_2 , 0.1092 g H_2O .

Ber. C 50.00, H 5.60.
Gef. » 50.09, 49.98, » 5.47, 5.88.

Verseifungsproduct dieses Acetats.

0.1781 g Sbst.: 0.2895 g CO₂, 0.1049 g H₂O. — 0.2164 g Sbst.: 0.3523 g CO₂, 0.1389 g H₂O.

Ber. C 44.43, H 6.22.
Gef. » 44.33, 44.40, » 6.59, 6.39.

254. Charles Baskerville: Zur Klarstellung der Thoriumfrage.

(Eingegangen am 29. März 1905.)

Hr. R. J. Meyer hat sich der Mühe unterzogen, meine Arbeiten in Bezug auf die Einheitlichkeit des Thoriums zu wiederholen und dieselben sachlich-kritisch zu beleuchten; er hat die Ergebnisse, zu denen er gelangt ist, in diesen Berichten¹⁾ veröffentlicht. Ich halte es für durchaus erwünscht, dass sich Mitarbeiter auf dem Felde der von mir erwählten Forschung finden mögen; denn nur durch sorgfältige und vielfache Wiederholung der von mir angestellten Versuche und strenge Kritik der angewandten Methoden sowohl, als auch der Ergebnisse, zu denen sie führen, kann die Wahrheit zu Tage treten. Um eines möchte ich indess ersuchen, nämlich um möglichst genaue Einhaltung der Bedingungen, unter denen ich arbeite. Es erscheint mir z. B. nicht gleichgültig, ob ich einen Körper im Chlorstrom mit Kohle erhitze oder im Chlor- und Chlorschwefel-Strome; auch die Innehaltung bestimmter Temperaturen ist von fundamentaler Wichtigkeit etc. etc. Ich führe dies nicht an in der Absicht, Hrn. Meyer's Arbeit wiederum zu kritisieren, sondern lediglich, um Zeitverlust zu ersparen. Die genauen Bedingungen, unter denen meine Versuche angestellt worden sind, werde ich demnächst veröffentlichen, um es allen denen, die sich für diese hochwichtige Frage interessieren, zu ermöglichen, mir beizupflichten oder entgegen zu treten.

Chemisches Laboratorium College City New York, 17. März 1905.

¹⁾ Diese Berichte 38, 817 [1905].