

640. M. Dennstedt: Ueber die vereinfachte Elementaranalyse für wissenschaftliche Zwecke.

[Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingeg. am 24. October 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Als ich in einem auf der diesjährigen Hauptversammlung Deutscher Chemiker in Bremen gehaltenen Vortrage über die Verwendung der vereinfachten Elementaranalyse¹⁾ für technische Zwecke²⁾ darauf hinwies, dass sich die Methode in einer grossen Zahl technischer Laboratorien eingebürgert habe, während die wissenschaftlichen trotz der unbestreitbaren Vortheile wie Ersparniss an Zeit, Gas und Röhren und der absolut zuverlässigen gleichzeitigen Bestimmung der Halogene und des Schwefels, also auch Ersparniss an oft kostbarer Substanz, noch vielfach zögerten, wies in der Discussion Prof. Beckmann darauf hin, dass sich in seinem Laboratorium, obgleich die Methode für alle Fälle brauchbare Resultate ergab, eine Schwierigkeit darin gezeigt habe, dass Substanzen verschiedensten Verhaltens oft hintereinander verbrannt werden müssten, die daher eine verschiedene Behandlung bei der Verbrennung verlangten; es sei daher wünschenswerth, dass ich einfache Vorprüfungsverfahren veröffentlichte, durch die der Praktikant die anzuwendende Modification des Verfahrens erfährt.

Diesem Wunsche will ich hiermit nachkommen.

Man hat bei der vereinfachten Elementaranalyse die gewöhnliche und die Schnell-Methode zu unterscheiden.

Im Chemischen Staats-Laboratorium wird fast nur noch die Schnellmethode benutzt, weil sie weniger Zeit und geringere Geschicklichkeit verlangt, und die besonderen Einrichtungen zur Vergasung sehr flüchtiger Substanzen ausserhalb des Verbrennungsrohrs entbehrlich macht.

Ich will mich daher auf die Schnellmethode beschränken und für die gewöhnliche nur anführen, dass man durch Erhitzen einer kleinen Menge Substanz im Reagenzrohre leicht ihr Verhalten, d. h. Art und Grad der Flüchtigkeit, feststellen kann, um darnach die Art und Schnelligkeit des Erhitzens bei der Verbrennung einzurichten.

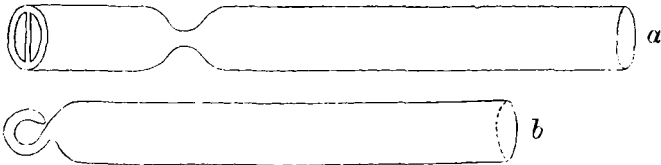
Hat man noch wenig Uebung und handelt es sich um werthvolle Substanz, so wird man das Vergasen sehr vorsichtig vornehmen und lieber eine halbe Stunde Zeit opfern; es ist dann kaum ein Misserfolg zu befürchten.

¹⁾ S. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von M. Dennstedt, Hamburg, Meissner's Verlag und Chem. Ztg. 1905, 52.

²⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie 1905, 1134.

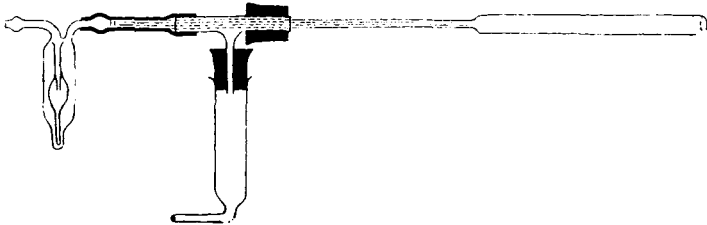
Die Schnellmethode, die im wesentlichen darauf beruht, dass das Schiffchen mit der Substanz nicht unmittelbar in das Verbrennungsrohr, sondern in ein engeres Einsatzrohr, ebenfalls aus schwer schmelzbarem Glase, eingesetzt wird, kann in drei Formen zur Ausführung kommen, nämlich mit dem beiderseits offenen Einsatzrohr *a*, Fig. 1, mit dem hinten geschlossenen Einsatzrohr *b*, Fig. 1, beide in $\frac{1}{2}$ natürl. Grösse, oder endlich mit der doppelten Sauerstoffzuleitung, Fig. 2—4, diese in $\frac{1}{5}$ natürl. Grösse.

Fig. 1.



Die beigegebenen Abbildungen sind so leicht verständlich, dass nur für die doppelte Sauerstoffzuführung einige Worte der Erläuterung nöthig sind. Die schematische Darstellung Fig. 2 giebt das Ein-

Fig. 2.

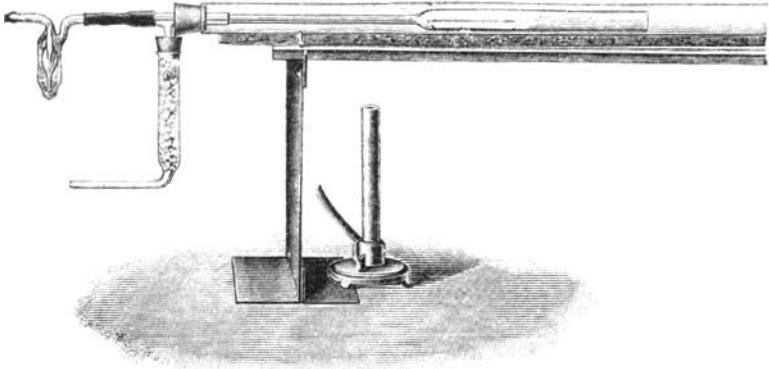


satzrohr mit Capillare nebst dem damit verbundenen Blasenähler, durch den der Sauerstoff für das innere Rohr eintritt, wieder. Das über das Capillarrohr gezogene, etwas weitere, auf der einen Seite durch den Gummischlauch des Blasenählers luftdicht festgehaltene, auf der anderen Seite mit dem Stopfen für das Verbrennungsrohr versehene T-Stück giebt durch das senkrechte Ansatzrohr den Zutritt für die Hauptmenge des Sauerstoffs, der in dem angefügten kleinen Chlorcalciumrohr noch einmal getrocknet wird.

Blasenähler und Chlorcalciumrohr sind durch je einen langen, engen Gummischlauch mit dem eigentlichen Trockenapparate verbunden, sodass sich das innere Rohr zum Einbringen des Schiffchens mit der Substanz leicht mit einer Hand in das Verbrennungsrohr einführen oder herausziehen lässt.

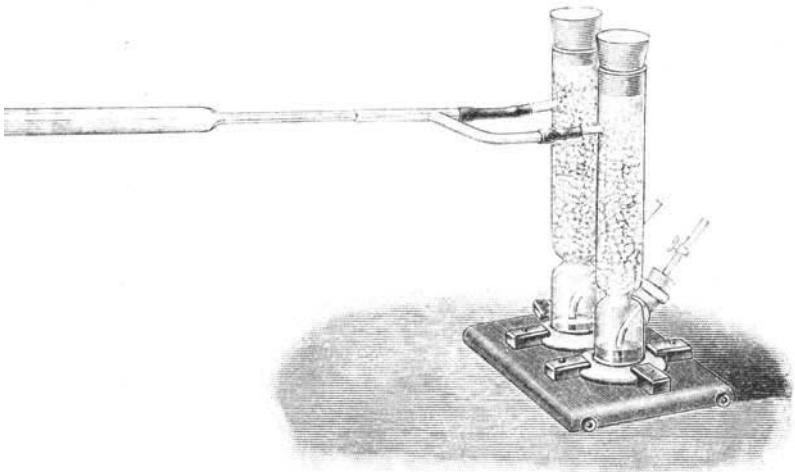
Fig. 3 gibt diese Einrichtung, wie sie in Wirklichkeit aussieht, mit einem Theil des »Ofens«. Fig. 4 gibt eine andere Modification wieder; Blasenzähler und Chlorcalciumrohr sind durch zwei kleine,

Fig. 3.



auf einem Holzbrett mit Rädern montirte Trockenthürme ersetzt, so dass sich beim Herausziehen des Innenrohrs mit einer Hand die Thürmchen mit dem Ellenbogen bei Seite schieben lassen.

Fig. 4.



Ob man sich für das beiderseits offene, oder einseitig geschlossene Einsatzrohr oder für die doppelte Sauerstoffzuführung entscheiden will, richtet sich nach den Eigenschaften der Substanz, die sich, wie schon

angegeben, durch Erhitzen einer kleinen Probe im Reagensglase feststellen lassen. Es genügt zu wissen, ob diese sehr leicht, schwer oder sehr schwer mit oder ohne Zersetzung flüchtig ist.

Das hinten offene Einsatzrohr *a*, Fig. 1, eignet sich nur für Substanzen, die sich allmählich unter Abscheidung von viel und schwer verbrennlicher Kohle zersetzen: Zucker, Eiweiss, Steinkohle und ähnliche. Wählt man das äussere Verbrennungsrohr nicht zu eng, sodass ein grosser Theil des Sauerstoffs ausserhalb des Einsatzrohrs vorbeiströmt, so bedarf es bei der Vergasung keiner besonderen Vorsicht, da immer genügend Sauerstoff für die Verbrennung zur Verfügung steht. Bei diesen Stoffen kann man ohne besondere Geschicklichkeit im Doppelofen leicht 2 Verbrennungen zu gleicher Zeit vornehmen. Das hinten geschlossene Einsatzrohr *b*, Fig. 1, eignet sich sowohl für sehr leicht und leicht flüchtige, aber auch für schwerer flüchtige Substanzen, wenn die Verflüchtigung ohne sehr starke Abscheidung von Kohle erfolgt, also Stoffen mit Eigenschaften etwa wie Methylalkohol, Aethylalkohol, Benzol, Naphtalin, Benzoësäure, Anilin, Acetanilid, Phtalsäure, Phtalimid u. s. w.

Bei sehr leicht flüchtigen Stoffen muss natürlich vorsichtig erwärmt und ein längeres Einsatzrohr bis etwa 17 cm angewendet werden, damit die von dem glühenden Theile des Rohrs ausgestrahlte und geleitete Wärme nicht eine zu schnelle Vergasung bewirke.

Im übrigen gilt als Kriterium für richtigen Verlauf der Verbrennung lebhaftes Aufglühen der Contactsubstanz oder Auftreten einer kleinen Flamme an dem offenen Ende des bis an das glühende Platin geschobenen Einsatzrohrs.

Die Flamme soll möglichst im Innern des engen Rohrs bleiben, also garnicht oder kaum über den offenen Rand des Einsatzrohrs treten. Sollte die Flamme bei unvorsichtigem Erhitzen einmal zu hoch werden, so ist nach Wegnahme der hinteren Flamme und des darüber stehenden Daches der Sauerstoffstrom zu verstärken; gewöhnlich lässt sich die Verbrennung dadurch noch retten.

Die doppelte Sauerstoffzuführung, Fig. 3 oder 4, ist für alle Substanzen ohne Ausnahme verwendbar, sodass sie jetzt im Chemischen Staats-Laboratorium für alle Substanzen, ausgenommen Steinkohlen, Zuckerarten und Eiweiss, die im Doppelofen verbraunt werden, im Gebrauch ist; nur für sehr leicht flüchtige Stoffe (unter 80°) ziehen wir das Einsatzrohr *b* vor, weil bei zu langsamem Sauerstoffstrom im inneren Rohr durch Unachtsamkeit oder Unvorsichtigkeit Substanz in die Capillare zurücktreten oder bei zu raschem Sauerstoffstrom zu viel Substanz vergast werden könnte.

Bei allen übrigen Substanzen, selbst bei den erst bei sehr hoher Temperatur unzersetzt siedenden, die im einfachen Rohr gewöhnlich die

grössten Schwierigkeiten zu machen pflegen, ist ein Misslingen kaum möglich, wenn man nur dafür sorgt, dass aus dem inneren Rohre höchstens eine ganz kleine Flamme brennt.

Hier kann aber noch eine andere Schwierigkeit auftreten; die schwer flüchtigen Dämpfe verdichten sich an der oberen Rundung des Einsatzrohrs und können bei fortschreitender Erhitzung, an der inneren Wandung herunterfliessend, in grosser Menge mit dem heissesten Theile des Rohrs in Berührung kommen und plötzlich vergasen.

Bei solchen Stoffen führen wir einen schmalen Streifen aus gebranntem, porösem Thon in das innere Rohr ein, auf den das Schiffchen zu stehen kommt, und der etwa herunterfliessende Substanz aufsaugt und von der heissen Rohrwand entfernt.

Die Regulirung bei der Vergasung ist bei der doppelten Sauerstoffzuführung besonders leicht, weil sie sich sowohl durch Annäherung der Flamme, wie auch durch Verstärkung oder Verminderung des inneren Sauerstoffstroms bewirken lässt. Die in Fig. 3 u. 4 abgebildeten Vorrichtungen haben sich in gleichem Maasse bewährt¹⁾.

**641. Julius Schmidt und Fritz Leipprand:
Ueberführung von 4.5-Dinitro- in 4.5-Amido-oxy-Phenanthren-
ochinon.**

[Studien in der Phenanthrenreihe. XVII. Mittheilung²⁾.]

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Das 4.5-Amido-oxy-phenanthrenchinon erregte aus verschiedenen Gründen unser Interesse. Zunächst erschien es uns wichtig, die physiologische Wirkung der Substanz kennen zu lernen. Denn zu der Zeit, als wir die vorliegende Untersuchung ausführten, wurde das Morphin noch von dem 4.5-Morpholin oder *meso*-Morpholin des Phenanthrens abgeleitet³⁾. Ferner konnte man hoffen, dass es möglich sein

¹⁾ Diese Apparate (D. R. G. M. a.)²⁾ wie überhaupt alle zur vereinfachten Elementaranalyse sonst nöthigen Vorrichtungen sind zu beziehen durch die Firma Emil Dittmar & Vierth, Hamburg, Spaldingstrasse No. 148.

²⁾ Die 16 früheren Mittheilungen finden sich diese Berichte 33, 3251 [1900]; 34, 1461, 3531 [1901]; 35, 3117, 3129 [1902]; 36, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; 37, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904].

³⁾ L. Knorr, diese Berichte 36, 3079 [1903]. Neuerdings ist diese Auffassung bekanntlich aufgegeben worden. L. Knorr und R. Pschorr, diese Berichte 38, 3176 [1905].