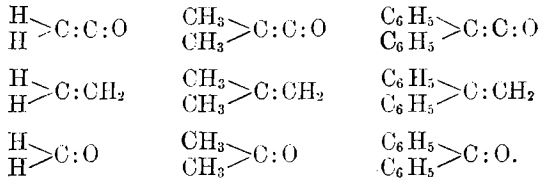


Wie ein Vergleich dieses Ketens mit den disubstituierten Ketenen zeigt, ruft ein Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylgruppen große Veränderungen in Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit hervor; daß dies allgemeiner der Fall ist, zeigt der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von Äthylen, α, α -Dimethyl- und α, α -Diphenyläthylen, oder noch besser der Unterschied in den Reaktionen der Aldehyde und Ketone:



Dabei sei nur auf die Veränderungen des Sättigungszustandes hingewiesen; es kommt bei diesem Vergleich nicht in Betracht, daß die Aldehyde und Ketone in manchen Reaktionen, z. B. bei der Autoxydation, sich gerade umgekehrt verhalten wie das Keten zu den disubstituierten Ketenen. Diesen Vergleichen gemäß dürften die monosubstituierten Ketene mehr dem einfachen Keten, als den disubstituierten Ketenen entsprechen.

Mit der Untersuchung dieser Ketene sind wir beschäftigt.

Karlsruhe, den 6. Februar 1908.

106. M. Dennstedt: Neue Erfahrungen bei der vereinfachten Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg].

(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Beobachtungen bei der Verbrennung von Stoffen, die mir aus anderen Laboratorien als schwer verbrennlich zugeschickt waren, und die Erfahrungen bei der Ausbildung von Praktikanten haben zu neuen kleinen Kunstgriffen geführt, die ich im Interesse einer schnelleren Einbürgerung der Methode der vereinfachten Elementaranalyse kurz zusammenfasse.

Es wird darüber geklagt, daß trotz der genauen Beschreibung in der Anleitung¹⁾ man noch immer bei der Wahl der Einzelheiten für

¹⁾ M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag.

einen bestimmten Fall in Zweifel sein könne, es müsse vielmehr eine Modifikation der Ausführung genau angegeben werden, die für jede Substanz beliebiger Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit auch für den Anfänger gleich gut verwendbar sei.

Diesem Wunsche läßt sich, wenn man die Schnelligkeit der Verbrennung nicht übertreibt, wie folgt entsprechen: Nachdem die Substanz mit dem Einsatzrohr in das Brennrohr eingeführt ist, regelt man den Sauerstoffstrom, wobei man den inneren Gasstrom bei schwer flüchtigen Stoffen gleich ziemlich lebhaft einstellt (2 — 3 Bläschen in der Sekunde im kleinen Zähler) und rückt nun die Verbrennungsflamme unter der Kontaktmasse allmählich so weit zurück, daß gerade der hintere Teil des Platins an der Mündung des Einsatzrohrs zum Glühen kommt und stellt das Dach so auf, daß es nach hinten höchstens 1 cm über den Rand des Einsatzrohres ragt. Dann stellt man die ziemlich hoch brennende, fast ganz aufgedrehte Vergasungsflamme möglichst weit nach hinten, jedenfalls so weit vom Schiffchen entfernt auf, daß höchstens ganz flüchtige Stoffe schon Dämpfe abgeben, die meisten bleiben dann noch völlig unverändert. Ist die Kontaktsubstanz in heller Glut, dann geht man mit der Vergasungsflamme schnell vor, je nach der Flüchtigkeit, alle 3 — 4 Minuten etwa 1 cm, bis die Substanz schmilzt oder sich zu zersetzen anfängt, dann läßt man diese Flamme — bei schwer flüchtigen oder zersetzlichen Stoffen steht sie dann schon nahe am Schiffchen — zunächst ruhig stehen und beobachtet, ob die Kontaktmasse aufglüht, ob sich Wasser am vorderen Ende des Rohrs zeigt usw., kurzum, ob die eigentliche Verbrennung beginnt. Ist das der Fall, so überläßt man alles etwa eine $\frac{1}{4}$ Stunde unverändert sich selbst; ist nach dieser Zeit die Verbrennung nicht wesentlich fortgeschritten, so rückt man die Verbrennungsflamme mit dem Dach 1—2 mm nach hinten, wartet wieder einige Zeit und wiederholt das Verfahren bis man sieht, daß die Verbrennung von vorne nach hinten beginnt, d. h. die Substanz wird auch im ersten Teil des dreiteiligen Schiffchens zunächst schmelzen, dann sich bräunen usw., je nach ihrer Natur.

Erlahmt die Zersetzung, dann geht man sehr allmählich millimeterweise noch weiter mit Verbrennungsflamme und Dach nach rückwärts, bis schließlich die Substanz völlig vergast, zersetzt oder verkohlt ist. Man darf dabei mit der Verbrennungsflamme nur so weit zurückgehen, daß das Platin an der Mündung des Einsatzrohrs immer noch im hellen Glühen bleibt, dagegen kann man die Dächer so weit rückwärts rücken, daß das Schiffchen ganz damit überdeckt ist. Sieht man die Kontaktmasse lebhaft aufglühen — ein Zeichen, daß die Verbrennung lebhafter wird — dann ändert man, so lange das der Fall ist, nichts

an der Aufstellung der Brenner; tritt das Aufglühen aber sehr plötzlich und lebhaft ein oder zeigen sich gar Flämmchen an der Mündung des Einsatzrohrs, dann gehe man mit beiden Brennern wieder etwas zurück, bis die Zersetzung sich wieder gemäßigt hat, und nähere sich dann erst wieder dem Schiffchen mit der hinteren d. h. der Vergasungsflamme, bis sie ihren alten Stand wieder erreicht hat; dann geht man allmählich auch mit der Verbrennungsflamme wieder zurück. Erst wenn bei der äußersten Stellung der Verbrennungsflamme die Verbrennung nicht mehr fortschreiten will, rückt man endlich auch mit der Vergasungsflamme allmählich vor und setzt nun erst auch das hintere Dach auf. Wenn dann der Inhalt des Schiffchens entweder ganz verschwunden oder vollständig verkohlt ist, dann wird endlich unter weiterer Verstärkung des inneren Sauerstoffstroms von hinten nach vorn durchgeglüht.

Man hat bei dieser Art des Vorgehens den Vorteil, daß sich im vorderen Teile des Einsatzrohrs auch bei schwer flüchtigen Stoffen nichts kondensiert, sodaß ein Ton- oder Asbeststreifen unter dem eingelegten Glasstab entbehrlich ist. Der Anfänger braucht bei diesem Verfahren zwar etwas mehr Zeit, wird jedoch vor den bei zu schnellem Vorgehen sonst vorkommenden Mißerfolgen bewahrt. Hat er aber erst bei langsamem Vorgehen einige Übung und Sicherheit erworben, so kann er auch das eben geschilderte Verfahren beschleunigen und braucht sich schließlich nicht mehr so ängstlich an diese Vorschrift zu halten, sondern kann sich mehr und mehr nach den in der Anleitung für die verschiedenen Substanzen gegebenen Vorschriften richten.

Es ist mehrfach vorgekommen, daß trotz sorgfältigstem Trocknen usw. immer etwa 3—4 mg Wasser zu viel gefunden wurden. Durch eine Reihe konsequent durchgeführter blinder Versuche ließ sich feststellen, daß das Chlorcalcium des unmittelbar am T-Stück der doppelten Sauerstoffzuführung sitzenden Chlorcalciumsrohrs allmählich feucht geworden war und an den trocknen Luftstrom diese geringen Mengen Wasser abgab; man muß daher beim Aufbewahren das Verbrennungsrohr sorgfältig verschlossen halten.

Übrigens hat sich gezeigt, daß das auch von bewährten Firmen bezogene gekörnte, scheinbar trockne »Chlorcalcium pro analysi« nicht selten recht feucht ist. Wir erhitzen daher jedes Chlorcalcium unmittelbar vor dem Füllen der Apparate noch einmal in einem weiten, etwas schräg abwärts geneigt in eine Klammer eingespannten Reagenzrohr so lange vorsichtig über der freien Flamme, bis sich an dem kälteren Teile des Rohrs kein Wasser mehr niederschlägt. Man vermeide zu starkes und zu lange andauerndes Erhitzen, weil das Chlorcalcium weit leichter Salzsäure abspaltet, als man gewöhnlich annimmt.

Die zur quantitativen Absorption des Wassers dienenden Chlorcalciumröhren müssen selbstverständlich vor dem Gebrauch mit Kohlensäure behandelt werden.

Umgekehrt ist der für die Absorption der Kohlensäure dienende Natronkalk des Handels oft zu trocken, er absorbiert dann die Kohlensäure schlecht. Es kommt vor, daß die mit 20—30 g Natronkalk beschickten Apparate schon nach der 4.—5. Verbrennung versagen; gibt man dann in den inneren Teil des Apparates mit einer Pipette 1—2 cm Wasser, so tritt alsbald wieder tadellose Absorption der Kohlensäure ein. Besser ist es, den Natronkalk schon vor dem Füllen der Apparate zu prüfen, indem man einige Gramme in einem Reagenzglas über freier Flamme vorsichtig erhitzt; an dem kalten Teil des Rohrs muß sich dann reichlich Wasser niederschlagen; ist das nicht der Fall, so muß der Natronkalk entsprechend befeuchtet werden.

Manchmal finden sich im käuflichen Chlorcalcium auch Spuren von Kohlensäure; benutzt man solches Chlorcalcium zum Füllen des Trockenturms, so können einige Analysen durch zu hohen Kohlenstoffbefund fehlschlagen.

Einige Stoffe, so besonders halogenhaltige aromatische Verbindungen, verlangen zu ihrer Zersetzung und Verbrennung sehr hoch erhitzte Kontaktsubstanz. Bei sehr starkem Glühen kann dann das Einsatzrohr, gewöhnlich geschieht das nur an der Mündung, an dem Verbrennungsrohr anschmelzen, beim Abkühlen springt dann an dieser Stelle das Verbrennungsrohr. Um das zu vermeiden, genügt es, ein kleines Stückchen Platinblech unter die Mündung des Einsatzrohrs zu schieben. Man kann auch von Heraeus Kontaktsterne beziehen, an die zu demselben Zweck ein kleiner Platinschwanz angeschweißt ist. Dasselbe erreicht man, wenn man das Einsatzrohr in einigen Windungen mit mäßig starkem Platindraht umwickelt¹⁾.

Die dreiteiligen porösen Verbrennungsschiffchen aus unglasierter Porzellanmasse haben sich in allen Fällen weiter glänzend bewährt. Es hat sich aber gezeigt, daß sie bei der Verbrennung schwefelhaltiger Stoffe, namentlich Sulfosäuren, etwas Schwefelsäure und zwar das meiste in Form von schwefelsaurer Tonerde zurückhalten, es scheint, als ob bei der hohen Temperatur die Schwefelsäure in geringem Maße auf den Kaolin aufschließend wirke. Man muß daher, wenn gleichzeitig der Schwefel bestimmt werden soll, nicht nur das Verbrennungs- und Einsatzrohr, sondern auch das Schiffchen mit Wasser abspülen; man läßt das Schiffchen in ein Reagenzglas fallen und zieht es dreimal mit wenig heißem Wasser aus; die sämtlichen Spülwässer werden

¹⁾ Auch von Zaleski vorgeschlagen.

zu dem alkalischen Extrakte des Bleisuperoxyds gegeben. Diese kleine Unbequemlichkeit kommt gegenüber den umständlichen Manipulationen bei den anderen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen garnicht in Betracht.

Soll ein Schiffchen zum ersten Male zur Schwefelbestimmung benutzt werden, so muß es so lange mit verdünnter Salzsäure ausgekocht werden, bis in der Flüssigkeit nicht mehr die Schwefelsäurereaktion eintritt. Neue unglasierte Porzellanschiffchen enthalten stets Spuren von Gips.

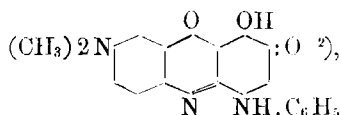
Seit einiger Zeit haben wir ein Verbrennungs- und Einsatzrohr aus Quarzglas von Heraeus in Gebrauch; wer über genügende Mittel verfügt, der Preis beträgt etwa 130 \mathcal{M} , sollte sich den Genuß, damit zu verbrennen, nicht versagen. Man erhitzt natürlich ohne Eisenrinne, verliert keine Zeit durch Anwärmen usw. und hat bei der schlechten Wärmeleitung des Quarzes, die Zersetzung und Verflüchtigung der Substanzen völlig in der Hand; man kann daher sehr schnell arbeiten.

Unsere Hoffnung, daß das Quarzglas beim Verbrennen schwefelhaltiger Stoffe keine Schwefelsäure zurückhalten würde, hat sich allerdings nicht erfüllt, wenn auch die Menge noch geringer ist, als bei Glasröhren, da kein Alkali vorhanden ist, sie zu binden, sondern nur die Spuren bleiben, die durch Adsorption festgehalten werden.

107. Eug. Grandmougin und Ernst Bodmer: Zur Kenntnis des Prune-anilids.

(Eingegangen am 13. Februar 1908).

Während die Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin ziemlich eingehend studiert worden ist¹⁾ und hierbei ermittelt wurde, daß dem entstandenen Gallocyanin-anilid wahrscheinlich die folgende Struktur:



¹⁾ Nietzki und Otto, diese Berichte 21, 1741 [1888]; Nietzki und Bossi, diese Berichte 25, 2995 [1892].

²⁾ Wir benutzen hier und in den folgenden Formeln die *p*-chinoide Formulierung, die bei Gallocyaninfarbstoffen uns zweckmäßiger erscheint, wie die *o*-chinoide, ohne aber hierdurch für die eine oder andere definitiv entscheiden zu wollen.