

Triglykolamidsäure-dianilid-amid,  
 $(C_6H_5.NH.CO.CH_2)_2N.CH_2.CO.NH_2$ .

Der Körper entsteht immer als Verunreinigung bei der Kondensation von Glykokoll-anilid mit Brom-acetamid, wenn das Glykokoll-anilid nicht ganz rein war, sondern noch etwas von dem immer bei der Darstellung des letzteren entstehenden Diglykolamidsäure-anilids enthält. Er ist entstanden durch Kondensation von 1 Mol. Diglykolamidsäure-anilid und 1 Mol. Brom-acetamid und kann direkt durch Schmelzen eines Gemisches molekularer Mengen der beiden genannten Körper dargestellt werden.

Das Dianilid-amid ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in laugen, haarförmigen Nadeln ab. Es schmilzt bei  $165^\circ$  ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit.

Die analysierte Substanz wurde im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet.

8.255 mg Sbst.: 19.170 mg  $CO_2$ , 4.445 mg  $H_2O$ . — 8.350 mg Sbst.: 1.218 ccm N ( $10^\circ$ , 711 mm).

$C_{18}H_{20}O_3N_4$ . Ber. C 63.53, H 5.88, N 16.48.  
 Gef. » 63.34, » 6.02, » 16.40.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

**223. J. V. Dubsy: Mikro-Elementaranalyse organischer Substanzen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 5. Oktober 1917.)

Die vereinfachte Mikro-Elementaranalyse hat eingehende Berücksichtigung in den einzelnen Instituten gefunden, und im chemischen Institut der Universität Zürich wird nunmehr nur mikroanalytisch gearbeitet. Es ist dennoch wünschenswert, mit einigen Worten auf unsere Erfahrungen der letzten Zeit hinzuweisen.

Die Arbeitsmethoden für die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung haben sich als ideal und vollkommen einwandfrei erwiesen in Hunderten von Analysen. Schon Ed. Lautemann<sup>2)</sup> zeigte, daß die Aufsehen erregende Zerlegung von  $CO_2$  in  $CO$  durch poröses, schwammiges Kupfer nach Limpricht<sup>3)</sup>, bei der Elementaranalyse nicht in

<sup>1)</sup> Vergl. die vereinfachte quantitative Mikro-Elementaranalyse organischer Substanzen von J. V. Dubsy, Verlag Veit & Co., Leipzig 1917.

<sup>2)</sup> A. 109, 301 [1859].

<sup>3)</sup> A. 108, 46 [1859].

Betracht kommt bei der Verwendung der Kupferdrehspäne und beruhigte dadurch die Gemüter darüber, daß etwa die bisher ausgeführten Tausende von Analysen alle falsch wären. Auch heute muß man den Mikro-Dumas, gegen ähnliche merkwürdige Angriffe verteidigen, und doch beruht die Antwort in der Frage: »Kann man minimale Bläschen zum Schluß der Verbrennung erhalten, falls die reduzierte Spirale die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zerlegt?«

Wir verbleiben also bei den angegebenen Arbeitsmethoden, solange uns seltenere Ausnahmefälle nicht zu einer andern Rohrfüllung für diese speziellen Substanzen führen werden. Hingegen schien es meinem Mitarbeiter Hrn. Ferd. Blumer vorteilhaft zu sein, die Kautschuk-schlauch-Verbindungen zu vermeiden, durch Anbringen passender Schiffe<sup>1)</sup> (Abb. 1).

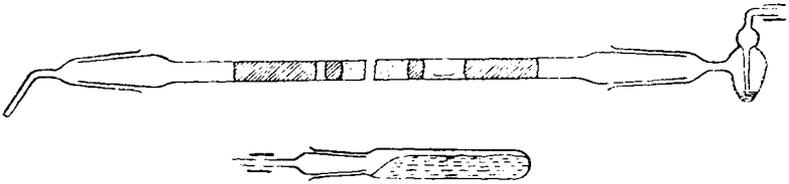


Abb 1.

Auch die Mikro-Porzellanschiffchen erwiesen sich für einzelne voluminöse Substanzen ungünstig und wurden durch passende größere Schiffchen ersetzt.

Im Gegensatz zu dem Mikro-Dumas, der sich bisher in allen Fällen bewährte, war es nötig, der mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in besonderen Ausnahmefällen unsere Aufmerksamkeit zu schenken. Die vereinfachte Mikro-Elementaranalyse ist der Makroanalyse angepaßt, und es wird uns deshalb nicht verwundern, daß wir in einzelnen Fällen auch bei der Mikroanalyse besondere Vorsichtsmaßregeln treffen müssen<sup>2)</sup>. Auf die Mikro-Elementaranalyse explosiver Körper, auch bei der Verwendung der Preglschen Füllung, hinzuweisen, war ja auch G. Karl Almström in letzter Zeit genötigt; die Substanz wird mit ausgeglühtem Sand bezw. Bleichromat vermischt<sup>3)</sup>. Eine ähnliche Erfahrung habe ich machen können bei der Makro-

<sup>1)</sup> Es war für uns eine Zeitlang recht schwierig, die passenden Schläuche zu erhalten, bis uns die Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich, solche vermitteln konnte; diese Firma bestellte für uns auch die größeren Porzellanschiffchen.

<sup>2)</sup> Vergl. Haus Meyer, *Analyse und Konstitution*, III. Auflage, S. 156—187 [1916].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 95, 257 [1917].

analyse einzelner Nitramine; selbst die Verwendung einer reduzierten Kupferspirale von 30 cm Länge führte nicht zum Ziel. Wird die Substanz dagegen mit Sand vermischt, so wird die Explosion vermieden, die Substanz verbrennt langsam unter Kohlenstoffabscheidung, wobei die nitrosen Dämpfe reduziert<sup>1)</sup> werden.

Die von mir beschriebene Rohrfüllung ergibt beim Dinitrobenzol, Dinitrotoluol glatt richtige Resultate, falls man zu Beginn der Verbrennung, im langsamen Luftstrom oder im geschlossenen Rohr, vorsichtig verbrennt. Hingegen ergeben explosive Körper, z. B. Pikrinsäure, oder wasserstoffarme Verbindungen, z. B. Trichlor-dinitrobenzol, zu hohe Resultate an Wasserstoff und Kohlenstoff.

Hr. Prof. Pregl hatte die Liebenswürdigkeit, mir eine Spur des Trichlor-dinitrobenzols zu diesem Zwecke zuzusenden. Die von uns unter verschiedenen Arbeitsbedingungen ausgeführten Analysen ergaben dementsprechend nicht übereinstimmende, jedoch stets zu hohe Resultate; die Substanz bietet überhaupt bei der Verwendung größerer Mengen Schwierigkeiten, da auch die ältere Preglsche Arbeitsmethode uns beim ersten Versuch versagte<sup>2)</sup>.

Später überzeugten wir uns an der Analyse vieler explosiver Nitrokörper und des Trichlor-dinitrobenzols, daß man sie bei der Anwendung von Bleisuperoxyd an Stelle der Silberschicht, das auf 180—200° konstant erhitzt werden muß, mit Erfolg analysieren kann.

Jedoch auch das Bleisuperoxyd kann man bei der Analyse solcher Ausnahmefälle vermeiden und die gewöhnliche Rohrfüllung mit Silberspirale und Kupferoxyd-Bleichromat benutzen, falls man zur Reduktion der Stickstoffoxyde eine einfache Methode verwendet, die F. G. Benedict<sup>3)</sup> bei der Makroanalyse empfiehlt, die gleichzeitige Verbrennung einer abgewogenen Menge von Benzoesäure (bzw. Naphthalin oder Zucker). Die Benzoesäure wird in ein separates Schiffchen eingewogen und bis auf 1 cm an die Kupferoxyd-Schicht herangerückt; darauf folgt das Schiffchen mit dem Nitrokörper. Man beginnt die Verbrennung im Luftstrom oder bei geschlossenem Hahn, d. h. im geschlossenen Rohr. Die zuerst verbrennende Benzoesäure reduziert das zunächst liegende Kupferoxyd, und wenn nunmehr nitrose Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, werden sie durch das blanke Kupfer reduziert. Bei der Berechnung der Analyse muß natürlich ein der

<sup>1)</sup> A. P. N. Franchimont, R. 29, 301 [1910] Anmerkung; P. van Romburgh, R. 2, 109, 306 [1883].

<sup>2)</sup> Vergl. die quantitative organische Mikroanalyse von Fritz Pregl, Verlag J. Springer 1917, S. 29.

<sup>3)</sup> Am. 23, 343 [1900].

benutzten Menge der Benzoesäure entsprechender Abzug gemacht werden.

Frl. E. Dingemans hatte nach dieser Methode einzelne solcher Verbindungen, wie Pikrinsäure, Dinitro-phenol, Trichlor-dinitro-benzol, glatt analysieren können<sup>1)</sup>; dennoch wird man wohl in den meisten Fällen zu dem Bleisuperoxyd greifen.

Bei wasserstoffreichen, organischen Nitrokörpern entfällt die Anwendung der Benzoesäure, da diese sich bei langsamer Verbrennung selbst einen Teil des Kupferoxyds reduzieren und so die völlige Reduktion der nitrosen Dämpfe bewirken, da die spezifische Wirkung des Silbers auf die Stickoxyde eine fragliche ist<sup>2)</sup>. Auch Benedict zeigte, daß man Substanzen wie Nitro-guanidin, Dinitro-benzol, Trinitro-phenol glatt analysieren kann, ohne Anwendung von reduzierten Kupferspiralen, falls man nur die Verbrennung bei geschlossenem Rohr ausführt.

Die Füllung des Rohrs besteht am besten aus einer 5 cm langen Schicht von zerschnittenem, feinem Silberdraht, einer 16 cm langen Schicht eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat, die zwischen etwas Asbest oder Platinasbest zusammengehalten wird. Früher verwendeten wir eine Schicht von Bleichromat oder eine Schicht von Kupferoxyd von Hirsekorngroße, bezw. beide Schichten nebeneinander. Vorteilhafter scheint uns nach dem Vorschlage Pregls ein Gemisch beider Substanzen zu sein. Um das erwähnte Silber und damit die Rohrfüllung möglichst zu schonen, folgen wir einem Vorschlage Pregls und schalten auch direkt vor dem Platinschiffchen eine zweite Silberschicht ein, welche in erster Linie stark beansprucht wird bei halogen- oder schwefelhaltigen Substanzen.

Einem Vorschlag meines Mitarbeiters M. Spritzmann folgend, haben wir, statt der von mir vorgeschlagenen und beschriebenen Absorptionsapparate, kleine U-Röhrchen benutzt, die sich als gebrauchsfähig erwiesen. Leider ist unsere Mikrowage nicht zu ihrem Auf-



Abb. 2.

hängen einwandfrei eingerichtet. Besser erwies sich der Vorschlag meines Mitarbeiters Ferd. Blumer, die U-Röhrchen aufzurollen (Abb. 2). Solche Absorptionsapparate hatte die Firma Bender & Hobein, Zürich, in den Handel gebracht; sie sind ideal, völlig einwandfrei und absolut gewichtskonstant.

<sup>1)</sup> Diese Analysendaten werden an anderem Orte publiziert.

<sup>2)</sup> F. Emich, M. 13, 78 [1892]; Hermann, Fr. 44, 686 [1905]; Kurtenacker, Fr. 51, 639 [1912].

Prof. Pregl beschreibt in seinem ausgezeichneten Lehrbuch der organischen Mikroanalyse ausführlich die zahlreichen, möglichen Fehlerquellen, die in Betracht kommen können; auf eine derselben möchten wir speziell hinweisen. Beim Mikro-Dumas garantieren uns die minimalen Bläschen für die richtige Verbrennung; eine solche Kontrolle fehlt uns bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Es ist deshalb unbedingt nötig, einen blinden Verbrennungsversuch auszuführen, wenn vielleicht inzwischen längere Zeit nicht verbrannt wurde oder die Kautschukschläuche für den Luft- bzw. Sauerstoff-Gasometer erneuert wurden; eine neue Füllung der Absorptionsapparate ist alsdann ebenfalls ratsam.

Zum Schluß sei es mir vergönnt, Frl. E. Dingemanse, Frl. N. Noorduijn und den HHrn. Blumer, Gränacher und Spritzmann für die ausgezeichnete Mitarbeit meinen besten Dank auszusprechen. Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 224. J. V. Dubsky: Elektrische Verbrennungsöfen für die Mikro-Elementaranalyse.

(Eingegangen am 5. Oktober 1917.)

Die allgemein bekannten Vorzüge der elektrischen Verbrennungsöfen veranlaßten uns, auch für die Mikro-Elementaranalyse organischer Substanzen solche Öfen zu verwenden. Dank der hochherzigen, verständnisvollen Unterstützung des Kuratoriums der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich, wurde uns nach besonderen Angaben von der Firma Heraeus & Co., Hanau a. M., ein elektrischer Verbrennungsofen mit Platindraht als Heizwiderstand hergestellt (vergl. die Abbild.).

Der Ofen besteht aus 2 auf Rollen verschiebbaren elektrischen Heizkörpern, die durch verseilte Litzen mit der Schalttafel und den Widerständen verbunden sind. Durch beide Öfen ist eine leicht auswechselbare Nickelrinne frei durchgeführt, auf welcher das Verbrennungsrohr aufliegt und dieses vor Durchbiegung bewahrt.

Das etwa 610 mm lange Verbrennungsrohr ist einerseits zu einem 40 mm langen, dickwandigen Schnabel von 4 mm äußerem Durchmesser ausgezogen, andererseits mit einem langen, guten Glasschliff

dieser Form versehen:  Der Schnabel des Rohrs ist in Verbindung mit dem ersten Absorptionsapparat, der Glasschliff mit einem guten, einfachen Trockenapparat für Sauerstoff und Luft.