

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.)

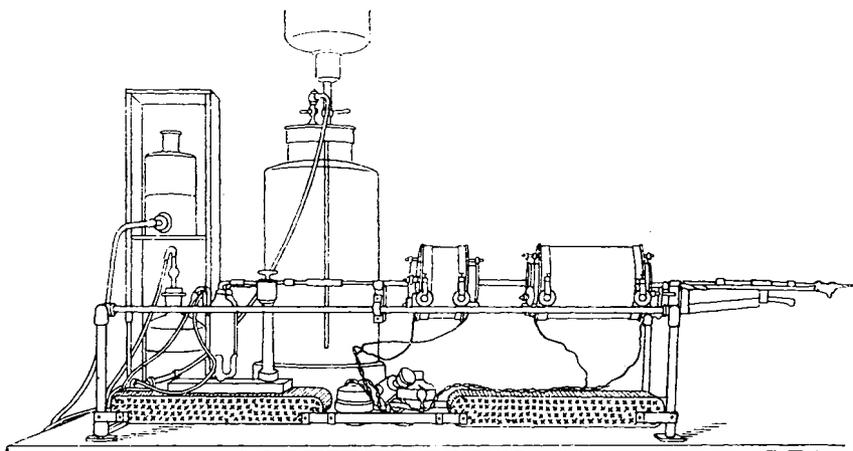
Die allgemein bekannten Vorzüge der elektrischen Verbrennungsöfen veranlaßten uns, auch für die Mikro-Elementaranalyse organischer Substanzen solche Öfen zu verwenden. Dank der hochherzigen, verständnisvollen Unterstützung des Kuratoriums der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität 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.

Das Verbrennungsrohr wird so in den Ofen eingelegt, daß der lange Ofen das Kupferoxyd bedeckt. Durch Einschalten beider Öfen, bei etwa zur Hälfte ausgeschaltetem Widerstand, kann unter Durchleiten getrockneter Luft das Rohr von Feuchtigkeit befreit werden.



Zur Verbrennung muß der kleine Ofen kalt sein. Es wird zuerst der große Ofen eingeschaltet und zwar kann behufs schnelleren Anheizens sehr bald kurzgeschlossen werden, d. h. der Widerstand ausgeschaltet werden. Fängt er zu glühen an, so wird der Vorschaltwiderstand wieder allmählich eingeschaltet, so daß der Ofen stets auf schwacher Rotglut sich befindet. Wenn das Kupferoxyd glüht, so kann das Schiffchen mit der Substanz eingeschoben werden. Es wird dann der kleine Ofen eingeschaltet und mehr oder weniger schnell erhitzt und nach Bedarf über das Schiffchen geschoben.

Es ist vorteilhaft, in die Leitung eine Sicherung und einen Ausschalter oder an die Stelle des letzteren eine Anschlußdose einzuschalten¹⁾. Die Sicherung darf nicht zu klein bemessen sein, da die Öfen in kaltem Zustande einen bedeutend kleineren Widerstand haben. Um möglichst schnell anheizen zu können, werden Sicherungen zweckmäßig für ca. die doppelte der angegebenen Stromstärke gewählt. Die Schalter auf der Schaltertafel dienen zum Aus- und Einschalten der Öfen. Der Strom ist unterbrochen, wenn der Hartgummigriff in der Richtung auf o steht. Die Widerstandskurbeln gehören zu jenem Ofen, dessen Schalter dem Drehpunkt nahe liegt. Die Wider-

¹⁾ Die seitlich in der Mitte der Schaltertafel angebrachte Litze dient zum Anschluß an die Leitung.

stände sind eingeschaltet, wenn die Hebel nach innen stehen; der Ofen ist kurzgeschlossen, wenn der Hebel nach außen steht.

Der Ofen wurde für unsere Zwecke passend ausgebaut, durch Anbringen eines beweglichen Drahtbügels zum Vertreiben des Wassers und des umklappbaren Stativs für die Absorptionsapparate der neueren Form nach Ferd. Blumer.

Die Vorzüge des elektrischen Ofens von Heraeus sind eine außerordentlich gleichmäßige Erwärmung des Ofens von der Peripherie nach der Mitte, so daß ein Zurückdestillieren der Substanz nicht vorkommt, fast keine Wärmestrahlung, genaue Regulierbarkeit der Temperatur, die Schonung des Verbrennungsrohrs infolge der gleichmäßigen Erwärmung der Röhre von allen Seiten. Der mittlere Stromverbrauch beider Öfen beträgt 7.5 Amp. Volt 110; der Preis des Ofens beträgt 375 Mark, ausschließlich Platin. Die kurzen Spezialöfen konnten nicht mit Platinfolie bewickelt werden, man mußte sie mit Platindraht als Heizwiderstand versehen und zwar benötigte man 18 gr Platin.

Einem Vorschlage des Hrn. Privatdozenten Dr. D. Reichinstein und Prof. Dr. H. Staudinger folgend, versuchten wir auch, das Platin als Heizwiderstand durch unedle Metalle zu ersetzen; die kritische Lage der letzten Zeit spornte uns ebenfalls an, den Gasverbrauch auf diese Weise einzuschränken.

Als Heizwiderstand kam vorläufig nur der Chromnickel-Draht von 0.4 mm Dicke in Betracht, den uns die Firma »Therma« in Schwanden in entsprechender Menge in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung stellte. Hr. Dr. Reichinstein vermittelte uns die folgenden Daten des Drahtes: 1 m Draht hat 9—10 Ohm Widerstand; bei ca. 3 Amp. wird er rotglühend und schmilzt bei 8 Amp. durch; der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur schwankt zwischen 1 bis 1.2.

Als Heizrohr nahmen wir zwei Quarzröhren von je 15 bzw. 25 cm Länge und dem Durchmesser 16 mm; die Verwendung des Quarzrohrs gestattet ein schnelles Anheizen, die geringe lichte Weite des Rohrs ist ebenfalls in diesem Sinne günstig¹⁾. Das Quarzrohr wird mit einer Lage dünnen Asbestpapiers überdeckt, und alsdann der Heizdraht in entsprechender Länge — 2.5 m bis 4 m — sorgfältig aufgewickelt und mit Wasserglas überstrichen, getrocknet. Die Enden des Heizdrahtes verbindet man passend mit dickerem Kupferdraht und versieht das Heizrohr mit einer dicken Lage eines halbfesten Kitts

¹⁾ Hr. Prof. Ephraim hatte die Liebenswürdigkeit, mich auf die Verwendung von Eisenröhren mit Asbestumhüllung aufmerksam zu machen.

aus Wasserglas, Zinkoxyd und Magnesiumoxyd (event. Asbestpulver). Nach kurzem Trocknen an der Luft oder im Trockenschrank wird die Kitt-Einhüllung wiederholt und das Ganze in dünnes Asbestpapier eingehüllt¹⁾. Jetzt trocknet man den Heizkörper, am besten, indem man vorsichtig unter Einschaltung größerer Widerstände den Strom einleitet. Der trockene Heizkörper wird alsdann eingehüllt in ein passendes Mantelrohr, z. B. ein Porzellanrohr oder vorteilhafter ein weites Asbestrohr, dessen Enden durch Blechhülsen geschützt sind, und der Raum zwischen dem Heizrohr und dem Mantelrohr wird mit Isoliermaterial ausgefüllt, z. B. Asbestpulver, Infusorienerde usw.

Ein einfaches Gestell, die dünne Eisenschiene, der doppelt gebogene Drahtbügel und ein Stativ ergänzen die Apparatur zum sofortigen Gebrauch.

Da alle diese Öfen den Nachteil des langsamen Abkühlens zeigen, so versuchten wir auch dies zu umgehen und konstruierten in der Hälfte abnehmbare Mantelrohre.

Diese aufklappbaren Öfen stellen das Ideal eines elektrischen Ofens und dürften wohl bald bei allen elektrischen Öfen eingeführt werden.

Solche elektrischen Öfen bringt die Firma Dr. Bender & Dr. Hobein, Zürich in den Handel²⁾; das kleine Quarzrohr ist mit 4 m Draht umwickelt von 0.4 mm Dicke, das große mit 5.6 m Draht von 0.52 mm Dicke; diese Drahtlängen gestatten direkt zu arbeiten, ohne Zwischeneinschaltung von Widerständen. Die einzelnen Drahtwicklungen sind durch Asbestfaden isoliert, die Drahtenden doppelt verbunden und hart gelötet. Das umwickelte Quarzrohr wird direkt mit einer Asbestlage umhüllt und ist nun gebrauchsfähig. Der aufklappbare Eisenblechmantel zeigt eine Fütterung aus Diatomith, einer leichten aber vorzüglichsten Isoliermasse aus Kieselguhr.

Dieser Ofen hat die Vorzüge eines leichten Ersatzes der Drahtwicklung beim Durchbrennen, Vermeidung von Widerständen und schnelles Abkühlen nach dem Gebrauch³⁾.

Der Stromverbrauch beträgt 3.6 Ampère, Volt 110 per Heizofen. Preis des kompletten Ofens 120 Franken, Preis einer neuen Umwicklung des Quarzrohres 3—4 Franken.

¹⁾ Es empfiehlt sich, den Kitt immer in dünnen Lagen aufzutragen und gut zu trocknen, um starke Rißbildung zu vermeiden.

²⁾ Hergestellt bei Bachmann und Kleiner in Oerlikon.

³⁾ Diese elektrischen Öfen wurden am 22. 1. 1917 in der Chemischen Gesellschaft, Zürich und am 11. 9. 1917 in der Schweizerischen Chem. Ges., Zürich vorgeführt; vergl. auch Schweiz. Chem.-Ztg. 1, 108 [1917].

Zum Schluß sei es mir vergönnt, Hrn. Prof. Dr. A. Werner und dem Kuratorium der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich, sowie der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft für die hochherzige, verständnisvolle Förderung dieser Arbeiten durch den Jahrespreis meinen besten Dank auszusprechen.

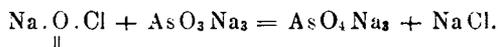
Meinen Mitarbeitern, besonders den HHrn. Ch. Gränacher, Ferd. Blumer, E. Dingemanse und Dr. D. Reichinstein spreche ich ebenfalls meinen besten Dank aus.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

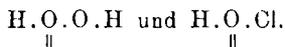
225. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Unterchlorigsäure-ester.

(Eingegangen am 15. Oktober 1917.)

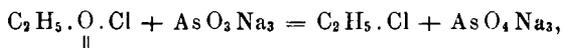
Die unterchlorige Säure bzw. deren Salze entwickeln insbesondere bei Gegenwart von gewissen Substanzen, wie Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Eisensalzen, glatt Sauerstoff in Gasform; mit Alkaliarsenit reagieren sie quantitativ nach:



Wegen dieser leichten Sauerstoff-Abgabe kann die unterchlorige Säure auch als Chlorid des Wasserstoffsperoxyds aufgefaßt werden:



Die Alkylester der unterchlorigen Säure oder nach vorstehender Auffassung das Chlorid des betr. Alkylhydroperoxyds kann auf zweierlei Weise auf Alkaliarsenit einwirken. Entweder es gibt an Arsenit glatt Sauerstoff ab unter Bildung von Arsenat und Alkylchlorid nach:



oder es entsteht unter Bildung einer Zwischenphase, eines Alkylhydroperoxyds bzw. dessen Verseifungsprodukt Alkalihydroperoxyd, Arsenat, Alkohol und Alkalichlorid nach:

