

Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren

von

Dr. Fritz Blau.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen ist eine so häufig auszuführende Operation, dass Neuerungen, die gestatten, dieselbe weitaus schneller und zugleich sicherer zu erzielen, wohl allgemein willkommen geheissen werden dürften.

In Folgendem will ich eine der zumeist gebräuchlichen Verbrennungsmethode im offenen Rohr sich auf das engste anschliessende und ohne wesentliche Mühe und Kosten leicht einzurichtende Modification beschreiben, die ich durch eine Reihe von Analysen als vollkommen zweckentsprechend erkannt habe, und die inzwischen auch von Anderen adoptirt und mit völlig zufriedenstellendem Erfolge angewandt wurde.

Der von mir durch längere Zeit benutzte Apparat besteht aus einem 114 *cm* langen Verbrennungsrohr, das, in einem 85 *cm* langen (Glaser'schen) Ofen liegend, hinten 10, vorne 19 *cm* aus demselben hervorragt.

An das Rohr sind nacheinander ein Chlorcalciumrohr (nicht unter 30 *g* Chlorcalcium enthaltend) und zwei Absorptionsröhren, jede zu zwei Drittel mit Natronkalk (nicht unter 20 *g*), zu ein Drittel mit Chlorcalcium gefüllt, angesetzt. Das zweite Natronkalkrohr nimmt in der Regel um höchstens 1 *mg* zu, kann also beliebig oft benützt werden, im ersten ist der Natronkalk nach jeder Analyse durch frischen zu ersetzen, daher dasselbe zweck-

mässig mit gut eingeschliffenen Glasstoppeln versehen ist. An die Absorptionsröhren schliesst sich ein Schwefelsäure enthaltender Indicator von möglichst kleinem Volumen, doch nicht unter 1 *dm* hoch, endlich folgt eine unten tubulirte Mariotte'sche Flasche von 2 *l* Inhalt, die unten mit einem Hahn versehen ist; sie dient als ein gleichmässig wirkender, niemals versagender Aspirator (man saugt mittelst einer Wassersäule von etwa 10 *cm*).

Das Verbrennungsrohr enthält eine Schicht von etwa 60 *cm* Länge (vom vorderen Ende des Ofens bis 25 *cm* vom hinteren Ende desselben reichend), bestehend aus Kupferdrahtnetzrollen (etwa sechs von je 10 *cm* Länge), die fest gerollt überall an den Wänden des Rohres gut anliegen. Die Drahtnetze werden, bevor der vorderste Theil des Rohres gefüllt wird, so lange im Sauerstoffstrom erhitzt, als sie noch dieses Gas aufnehmen, dann im Wasserstoff- oder Alkoholdampfstrom wieder reducirt und nun nochmals oxydirt, wodurch eine sehr wirksame Oberfläche erhalten wird. Das dazu zu benützte Kupferdrahtnetz enthalte circa 75 Drähte von 0·3 *mm* Durchmesser auf den Decimeter.¹

Hat man auf halogenhaltige Substanzen Rücksicht zu nehmen, so ist die vorderste Kupferdrahtnetzspirale durch eine Silberdrahtnetzrolle zu ersetzen.

Das Rohr ragt, wie schon erwähnt, 19 *cm* aus dem Ofen hervor; in diesem vordersten Theil befindet sich, 6 *cm* vor dem Ofen beginnend und 3 *cm* vor dem Kautschuk, der das Chlorcalciumrohr trägt, entfernt endend, eine 10 *cm* lange Schicht reinen körnigen Bleisuperoxyds, eingeschlossen zwischen zwei ganz schmalen Kupferdrahtnetzröllchen. Das Bleisuperoxyd, das, wie bekannt, zur Absorption von Stickoxyden und schwefeliger Säure dient, wird innerhalb eines kleinen, längs des Rohres verschiebbaren Luftbades auf etwa 160° erwärmt.

Das hintere Ende des Rohres trägt mittelst eines einfach gebohrten Kautschuks einen sehr leicht herzustellenden kleinen

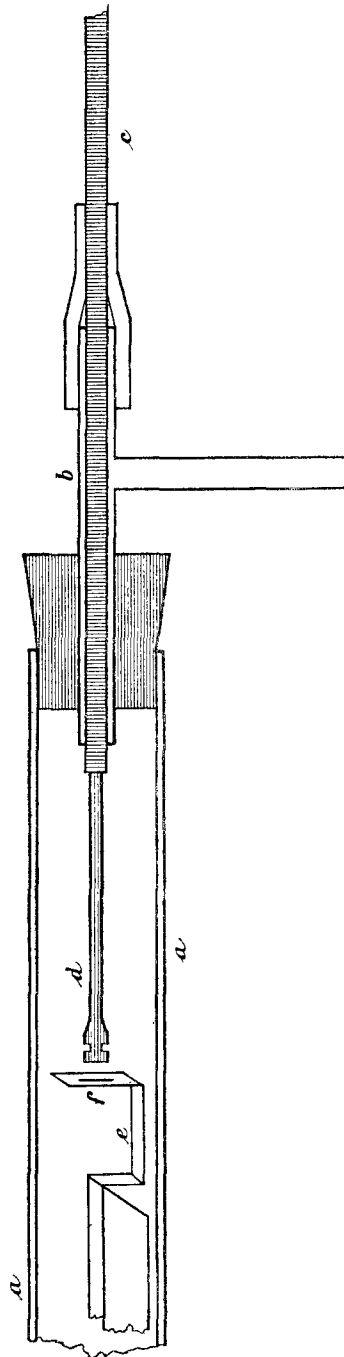
¹ Ich empfehle gerade dieses Drahtnetz, das Handelswaare ist, zu verwenden, weil es nur an seiner äussersten Oberfläche Sauerstoff aufnimmt und in Folge dessen niemals zerfällt. Dies gilt von dickeren Drähten nicht. Der Grund liegt wohl in der durch das Ziehen zu Draht von verschiedener Dicke in verschiedener Weise veränderten physikalischen Beschaffenheit.

Apparat — das einzige wesentlich Neue an der ganzen Einrichtung —, der den Zweck hat, das Schiffchen innerhalb des Rohres verschieben zu können, selbstverständlich bei vollkommenem Abschluss gegen aussen.

Seine Einrichtung wird durch die beigegebene Zeichnung deutlich.

Er besteht aus einem *T*-Rohr, dessen seitlicher Ansatz zur Luft-, respective Sauerstoffzuführung dient; der horizontale Schenkel *b* ist 10 *cm* lang und hat ein Lumen von etwa 3 *mm*; durch denselben ist ein Glasstab von nur so viel geringerer Dicke, dass er ohne Reibung innerhalb *b* verschoben werden kann, gesteckt und mittelst eines dickwandigen, englumigen, 4 *cm* langen Kautschukschlauches, der zugleich über das Rohr *b* und über den Stab *c* geschoben ist, so mit *b* verbunden, dass er *b* (und damit auch das Brennrohr) von der äusseren Luft völlig abschliesst, zugleich aber mit nur geringer Reibung nach Belieben innerhalb *b* hin- und hergeschoben werden kann.

Dieser Verschluss ist bei Anwendung von gutem Kautschukmaterial, und wenn die Differenz zwischen der Dicke des Glasstabes und dem äusseren Durchmesser von *b* keine unnöthig grosse ist, vollkommen dicht;



sollte die Reibung etwas gross sein, so bringt man eine Spur Federweiss (Magnesiumsilicat) in den Schlauch.

In das Ende des (4 *dm* langen) Glasstabes ist ein Platindraht von 10 *cm* Länge und 1 *mm* Durchmesser eingeschmolzen; derselbe ist an seinem vorderen, mit *d* bezeichneten Ende plattgeschlagen und durch Ausfeilen zu einem Haken gestaltet.

Das Platinschiffchen trägt einen Ansatz, dessen Form durch die Zeichnung wohl vollkommen deutlich ist, aus starkem, 4—5 *mm* breitem Platinblech, in dessen senkrecht aufgebogenem (vom Schiffchen abgekehrten) Ende ein vertikaler Schlitz (*f*) von 1 *mm* Breite und 3—4 *mm* Länge sich befindet.

Schiebt man den Glasstab *c* vorwärts, so dass der Haken in den Schlitz *f* fällt und dreht man den Stab 90° um seine Axe, so sitzt der Haken, und das Schiffchen ist mit dem Glasstabe fix verbunden, kann also bei völligem Luftabschluss von aussen im Rohr hin- und hergeschoben werden.

Diese Beweglichkeit benütze ich zur Regulirung des Verbrennungsganges, und es ist ohne jede Erörterung klar, dass man dieselbe ausserordentlich viel feiner gestalten kann, als wenn man, wie bisher, durch Anzünden, respective Auslöschten von Brennern, Auflegen von Kacheln, Einschieben von Eisenringen die Hitze verstärkt oder verringert.

Man erzielt durch die beschriebene Einrichtung zunächst den Vortheil, dass man die Verbrennung mit fast vollständiger Gleichmässigkeit leiten kann, und eine einfache Rechnung lehrt, dass dann, wenn in jedem Zeittheilchen wirklich eine annähernd gleiche Menge von Verbrennungsproducten erzeugt wird und man nicht unnöthig viel Substanz anwendet, ein Zeitraum von 20 Minuten weitaus hinreichend ist, um die Verbrennung so weit zu bringen, dass nur noch übrig bleibt, die kohligen Ausscheidungen durch Sauerstoff zu oxydiren und diesen durch trockene Luft zu ersetzen, ohne dass deshalb ein besonders rascher Gang nöthig wäre.

Dazu kommt, dass man ein Zuschnellwerden des Ganges nicht befürchten muss, da man in jenem Momente, wo die gestattete Grenze der Geschwindigkeit überschritten werden könnte, diese durch Zurückziehen des Schiffchens fast augenblicklich bis

zu jedem gewünschten Grade mässigen kann, während, im Falle das Schiffchen nicht beweglich ist, ein zu rascher Gang von den nachtheiligsten Folgen begleitet wird, da derselbe auch nach dem Entfernen der Wärmequelle längere Zeit anhält, so lange nämlich das Rohr selbst noch heiss ist.

Ferner kann die Verbrennung von dem Moment, wo das Schiffchen im Rohr und der Apparat geschlossen ist, sogleich mit voller Geschwindigkeit begonnen werden, ja, es schadet nichts, wenn gerade zu Anfang dieselbe etwas grösser wird als später gestattet wäre, da ja die Gase zunächst doch nicht über die „Verbrennungszone“ hinausgetrieben werden und das, was zuerst durch die Apparate streicht, nur reine trockene Luft ist.

Soll eine Analyse ausgeführt werden, so wird, während ein Luftstrom durch das Rohr streicht, das Bleisuperoxyd auf 160 bis 180° erwärmt, der hintere Theil des Ofens dagegen vor der Hitze des vorderen, zum Glühen gebrachten, durch Herausnehmen der Eisenkerne bis auf einen oder zwei ganz hinten befindliche und eventuell (bei flüchtigen Substanzen) durch einen Asbestschirm geschützt.

(Man heizt bis ungefähr 5 *cm* über das Kupfer hinaus.)

Während des Anheizens werden die nöthigen Wägungen ausgeführt.

Glüht der Ofen — ein Erhitzen bloss zur schwachen Rothgluth ist entschieden zu verwerfen —, so setzt man die Absorptionsapparate an, führt das Schiffchen ins Rohr, verkuppelt es mit dem Haken, verbindet den Indicator mit dem Aspirator, öffnet den Hahn des letzteren vorsichtig, aber so weit, dass er in gleicher Zeit mehr Luft wegzusaugen im Stande ist, als ihm während der Verbrennung je zugeführt werden kann, schiebt nun das Schiffchen an die passende Stelle, die man bei einiger Übung in 1—2 Minuten gefunden hat, und verbrennt in einem Luftstrom, der stark genug ist, um zu verhindern, dass etwas von der Substanz oder deren Zersetzungsproducten zu weit zurücksublimire (damit man nicht gezwungen wird, zum Schlusse auch den Glasstab zum Glühen zu erhitzen, da er in diesem Falle deformirt werden könnte). Bei einiger Vorsicht wird dieser Fall kaum jemals eintreten, sollte es doch einmal geschehen, so ist

der Schaden nach beendigter Verbrennung in einigen Minuten reparirt.

In dem Maasse, als der Gang träger wird, rückt man das Schiffchen vorwärts, schliesslich bis in den glühenden Theil des Rohres, schiebt die noch fehlenden vorgewärmten Eisenringe ein, erhitzt sie zum Glühen und ersetzt den Luftstrom durch einen kräftigen Sauerstoffstrom, der, wenn er bis zum reducirten Kupfer gedrungen ist, geradezu stürmisch durchgeleitet werden kann, da ja das Gas völlig aufgenommen wird.

Ist das Kupfer gesättigt, was sich durch einen rascheren Gang der Blasen durch den Indicator und Aspirator bemerklich macht, so wird der Sauerstoffstrom sogleich durch einen ziemlich kräftigen Luftstrom wieder ersetzt, ohne dass man abwartet, bis der erstere bis zum Indicator gedrungen wäre, nimmt den Aspirator ab und weist nach kurzer Zeit den Sauerstoff und bald darauf die nachströmende Luft nach.

Das im vordersten Theile des Rohres sich condensirende Wasser wird während der zweiten Hälfte der Verbrennung durch Verschieben des erhitzten Kästchens bis zum Stoppel ins Chlorcalciumrohr getrieben.

Die Verbrennungsdauer, gerechnet von der Einführung des Schiffchens bis zur Abnahme der Absorptionsapparate, beträgt durchschnittlich 30—35 Minuten, niemals ist man gezwungen, die Zeit von 50 Minuten zu überschreiten, häufig aber kann man noch weit schneller arbeiten, wie auch meine Beleganalysen zeigen, die ich hier anschliessen will.

A. Rohrzucker.

- I. 0·2283 *g* Substanz gaben 0·1319 *g* Wasser und 0·3525 *g* Kohlensäure.
- II. 0·2091 *g* Substanz gaben 0·1211 *g* Wasser und 0·3220 *g* Kohlensäure.
- III. 0·2025 *g* Substanz gaben 0·1196 *g* Wasser und 0·3122 *g* Kohlensäure.
- IV. 0·2116 *g* Substanz gaben 0·1177 *g* Wasser und 0·3241 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
	I	II	III	IV	
H	6·43	6·45	6·61	6·19	6·45
C	42·11	42·00	42·05	41·77	42·10
Dauer der Verbrennung in Minuten	35	30	19	14.	

B. Naphtalin.

- I. 0·1917 *g* Substanz gaben 0·1057 *g* Wasser und 0·6580 *g* Kohlensäure.
 II. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·0982 *g* Wasser und 0·6187 *g* Kohlensäure.
 III. 0·1588 *g* Substanz gaben 0·0904 *g* Wasser und 0·5469 *g* Kohlensäure.
 IV. 0·1768 *g* Substanz gaben 0·0961 *g* Wasser und 0·6062 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_8$
	I	II	III	IV	
H	6·13	6·04	6·32	6·04	6·26
C	93·61	93·48	93·93	93·51	93·74
Dauer der Verbrennung in Minuten	40	30	29	24.	

C. Benzoësäure.

- I. 0·1822 *g* Substanz gaben 0·0778 *g* Wasser und 0·4577 *g* Kohlensäure.
 II. 0·2018 *g* Substanz gaben 0·0892 *g* Wasser und 0·5108 *g* Kohlensäure.
 III. 0·1904 *g* Substanz gaben 0·0874 *g* Wasser und 0·4813 *g* Kohlensäure.
 IV. 0·2022 *g* Substanz gaben 0·0896 *g* Wasser und 0·5100 *g* Kohlensäure.
 V. 0·1495 *g* Substanz gaben 0·0674 *g* Wasser und 0·3784 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_7H_6O_2$
H	4.76	4.92	5.11	4.93	5.02	4.93
C	68.51	69.03	68.94	68.79	69.03	68.84
Dauer der Verbrennung in Minuten ...	45	30	29	31	10.	

D. Colchicin.

- I. 0.1876 g Substanz gaben 0.1024 g Wasser und 0.4536 g Kohlensäure.
 II. 0.1759 g Substanz gaben 0.0997 g Wasser und 0.4263 g Kohlensäure.
 III. 0.1870 g Substanz gaben 0.1071 g Wasser und 0.4516 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{22}H_{25}NO_6$
H	6.08	6.31	6.38	6.08
C	65.94	66.20	65.86	66.15
Dauer der Verbrennung in Minuten	47	50	38.	

E. α -Dipyridyl.

0.2210 g Substanz gaben 0.1073 g Wasser und 0.6208 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_{10}H_8N_2$	
H	5.40	5.14
C	76.61	76.87
Dauer der Verbrennung in Minuten .	35.	

F. α -Dipiperidyl.

I. 0·1653 g Substanz gaben 0·1748 g Wasser und 0·4335 g Kohlensäure.

II. 0·14375 g Substanz gaben 0·1531 g Wasser und 0·3760 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{20}N_2$
H	11·78	11·85	11·92
C	71·52	71·34	71·37
Dauer der Verbrennung in			
Minuten.....	48	50.	

G. Nicotinsäure.

0·1858 g Substanz gaben 0·0665 g Wasser und 0·4000 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_5NO_2$
H	3·98	4·07
C	58·71	58·51
Dauer der Verbrennung in Minuten .	30.	

H. γ -Pyridincarbonsäure.

I. 0·1759 g Substanz gaben 0·0617 g Wasser und 0·3758 g Kohlensäure.

II. 0·2033 g Substanz gaben 0·0723 g Wasser und 0·4343 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_5NO_2$
H	3·90	3·96	4·07
C	58·27	58·26	58·51
Dauer der Verbrennung in			
Minuten	37	33.	

Ich will hier noch einige Analysenzahlen anschliessen, die mir mein Freund Herr Dr. Hugo Strache, der sich seit einiger Zeit meines Verfahrens bedient, bereitwilligst zur Verfügung stellte, wofür ich ihm meinen besten Dank sage. Sie sind einer inzwischen vorläufig publicirten Arbeit entnommen.

a) Cinchomeronaminsäure.

0·1841 g Substanz gaben 0·0642 g Wasser und 0·3440 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
H....	3·88	3·62
C....	50·96	50·57.

b) Cinchomeronaminsaures Silber.

0·2159 g Substanz gaben 0·0400 g Wasser und 0·2427 g Kohlensäure, das zurückbleibende Silber wog 0·0856 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5N_2O_3Ag$
H.....	2·06	1·84
C.....	30·66	30·78
Ag....	39·65	39·54.

c) Cinchomeronsäure-Imid.

0·1923 g Substanz gaben 0·0465 g Wasser und 0·4003 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4N_2O_2$
H.....	2·68	2·71
C.....	56·77	56·72.

d) Saurer Cinchomeronsäureäthylester.

0·1782 g Substanz gaben 0·0754 g Wasser und 0·3615 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_4$
H.....	4·71	4·63
C.....	55·33	55·37.

e) Silbersalz des sauren Cinchomeronsäureäthylesters.

0·2174 g Substanz gaben 0·0487 g Wasser und 0·2826 g Kohlensäure; es hinterblieben 0·0780 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8NO_4Ag$
H.....	2·49	2·66
C.....	35·45	35·76
Ag....	35·88	35·74.

Die Verbrennungsdauer wurde nicht genau gemessen, war aber meist kürzer als 40 Minuten.

Her Rudolph Jahoda stellte mir ebenfalls eine Anzahl, im Laufe einer bisher nicht veröffentlichten Arbeit nach meiner Modification des Verbrennungsverfahrens gewonnener Analysenresultate zur Verfügung, wofür ich hiemit meinen besten Dank ausspreche. Die Zeit von $\frac{3}{4}$ Stunden wurde nie überschritten.

 α) Orthonitrobenzylsulfid.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2S$
	I	II	
H.....	4·22	4·03	3·94
C.....	55·33	55·08	55·26.

β) Orthoamidobenzylsulfidchlorhydrat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$2(\text{HCl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{S}$
H.....	5·95	5·27	5·68
C.....	52·84	52·88	52·91.

 γ) Platindoppelsalz des vorigen Körpers.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$(\text{PtCl}_4)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{S}$
H.....	2·47		2·75
C.....	25·53		25·72
Pt....	29·51		29·71.

 δ) Orthoamidobenzylsulfid (freie Base).

In 100 Theile:

	Gefunden		Berechnet für
			$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{S}$
H.....	6·35		6·55
C.....	68·70		68·85.

Aus den angeführten Verbrennungszeiten ersieht man, dass meine Modification in Bezug auf Schnelligkeit der Ausführung jeder bisher bekannten überlegen ist.

Von Versuchen, die Verbrennungsdauer abzukürzen, ist zunächst die Kopper'sche Methode zu erwähnen, doch leidet sie an dem Fehler, dass die Richtigkeit der Analysenresultate von dem Verhältniss der Menge des zugeführten Sauerstoffes zur gleichzeitig zu verbrennenden Substanzmenge abhängig ist. Sie ist übrigens, auch davon abgesehen, nicht allgemein anwendbar.¹

Das sich diesem Verfahren anschliessende Lippmann-Fleissner'sche ist von dem erwähnten Fehler frei und dem Kopper'schen unbedingt überlegen.²

¹ Siehe Monatsheft VII, S. 573.

² Monatsheft VII, S. 9.

Aber einerseits erreichen die beiden angeführten Methoden mein Verfahren bei weitem nicht an Schnelligkeit, andererseits gibt es Substanzen, die ausserordentlich schwer verbrennliche Gase abgeben, für die eine so kurze Verbrennungszone, wie sie in beiden Fällen benützt wird, und eine Temperatur, die jedenfalls bedeutend unter der liegt, wie man sie im Glaser'schen (oder einem ähnlichen) Ofen erzeugt, nicht zur völligen Oxydation genügt.

So konnte ich Colchicin in der Zeit von $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Anwendung des Lippmann-Fleissner'schen Verfahrens nicht mit gutem Resultate verbrennen.

Wie immer man übrigens über die verschiedenen Verbrennungsmodificationen urtheilen mag, so ist es doch immer klar, dass eine lange Verbrennungszone, die stark erhitzt wird, mehr Sicherheit bieten muss als eine kurze, mässig erhitzte, und dies ist der Grund, wesshalb ich mich bei der Ausarbeitung meines Verfahrens dem alten und bewährten, im langen Ofen zu verbrennen, angeschlossen habe.

Was die Füllung der Verbrennungszone anbelangt, so war ich auf ein Material bedacht, das eine bedeutende Oberfläche bietet und im Raume gleichmässig vertheilt ist, ohne aber diesen stark zu erfüllen.

Die letzteren zwei Bedingungen werden von dem gewöhnlichen körnigen Kupferoxyd nicht besonders erfüllt, denn dieses gruppirt sich von selbst, wenigstens nach einiger Zeit so, dass im unteren Theile des Rohres die Körner dichter liegen als im oberen, wodurch, wenn auch nicht gerade ein Kanal entsteht, doch die Gase vorwiegend den oberen Theil des Rohres passiren werden.

Andererseits nimmt das Material selbst ein bedeutendes Volumen ein, wodurch die Gase zu schnellerem Durchstreichen gezwungen werden.

Um die letzte Bemerkung zu verdeutlichen, will ich ein etwas extremes Beispiel benützen. Nehmen wir an, die Verbrennungszone enthalte 100 cm^3 und die Durchgangsgeschwindigkeit der Gase sei 2 cm^3 per Secunde.

Ist die Verbrennungszone nun zu einem Zehntel mit Oxydationsmaterial erfüllt, so nehmen die Gase den Raum von 90 cm^3

ein und werden daher 45 Secunden in der Zone verweilen. Erfüllt dagegen das Oxydationsmaterial neun Zehntel des Raumes, so bleiben nur 10 cm^3 für die Gase, die dann schon in 5 Secunden den Raum passiren werden.

Man sieht daraus, dass unter sonst gleichen Umständen in dem ersten Falle irgend eine Substanzmenge mit neunfach grösserer Geschwindigkeit total verbrannt werden kann, wie im zweiten.

Will man doch körniges Kupferoxyd anwenden, so ist es rathsam, dasselbe vor der ersten Analyse seiner ganzen Länge nach wenigstens oberflächlich zu reduciren und wieder zu oxydiren, wodurch es bedeutend an Wirksamkeit gewinnt.

Der Lippmann-Fleissner'sche Kupferoxydasbest ist in fast jeder Beziehung ausgezeichnet, nur kommt es, besonders wenn man längere Schichten anwendet, leicht vor, dass Verstopfung eintritt.

Es ist vortheilhaft, demselben etwa 10 *g* moleculares Silber zuzusetzen (Halogene).

In letzter Zeit wurde von Dudley Mangansuperoxyd (respective Manganoxyduloxyd) vorgeschlagen.

Dieses Material mag als Oxydationsmittel ganz ausgezeichnet sein, es hat aber einen principiellen Fehler, der vielleicht in der Praxis weniger zu Tage tritt, der mich aber bisher abgehalten hat es zu versuchen; den nämlich, dass es je nach der Temperatur und der Atmosphäre, in der es sich befindet, im Stande ist, Sauerstoff aufzunehmen oder abzugeben.

Da nun die Temperatur bei Verbrennungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann und die Natur des umgebenden Gases in verschiedenen Phasen verschieden ist, so mag es leicht geschehen, dass, während Sauerstoff durchgeleitet wird, dieser in grossen Mengen aufgenommen wird, wodurch Zeit verloren geht, und dass dann, wenn der Sauerstoffstrom durch einen Luftstrom ersetzt wird, dieser beständig Sauerstoff wegführt, so dass beim Prüfen, ob noch Sauerstoff nachweisbar ist, der glimmende Span sich noch längere Zeit entflammt, wenn schon ein bedeutendes Luftquantum das Rohr durchstrichen hat und die Absorp-

¹ Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XXI, S. 3172.

tionsapparate mit einer an Sauerstoff reicheren, also schwereren Luft erfüllt sind. Bei Verwendung von möglichst wenig Material wird dieser Fehler gewiss auf ein Minimum reducirt, so dass Manganoxydasbest vielleicht Vortheile verspricht.

Die Anwendung von Natronkalk statt der Kalilauge bei Verbrennungen ist nicht neu, verdient aber bei der bedeutend grösseren Absorptionsfähigkeit desselben für stark durch fremde Gase verdünnte Kohlensäure eine grössere Anwendung.

Wie immer man übrigens die Details des Verbrennungsapparates gestalten mag, die Regulirung der Temperatur durch Verschieben des Schiffchens im Rohr wird unter allen Umständen gegenüber der bisher üblichen ziemlich rohen Regulirung immer eine bedeutende Zeitersparniss und eine beträchtlich vergrösserte Sicherheit der Ausführung nach sich ziehen müssen.
