

füllt. An den beiden Enden soll der Platinkontakt durchlöchert sein, damit man ihn mit dem Platindraht bequem fassen kann. Der Platinkontakt kann auch aus mehreren Stücken bestehen, doch müssen diese eine Gesamtlänge von 10 cm erreichen.

Durch die Länge des Platinkontaktes von 10 cm ist im Verein mit der Gasgeschwindigkeit (4 ccm pro Minute) und dem Ausmaße des Rohres eine Berührungsdauer der Verbrennungsgase mit dem glühenden Platinkontakt von 60 bis 75 Sekunden gegeben. Dies bildet gemeinsam mit der Wirkung des Bremspropfes und der Verbrennungsmethode im Hartglasröhrchen eine der wesentlichsten Grundlagen für den quantitativen Verlauf des Verbrennungsprozesses.

Die Absorptionsapparate.

Verschließbare Absorptionsapparate wurden zuerst von Blumer¹⁾ gebaut und später von B. Flaschenträger²⁾ zweckdienlich verbessert. Die Apparate zeigen eine gute Gewichtskonstanz, haben jedoch gegenüber den offenen Absorptionsapparaten von Pregl den Nachteil, daß sie seitlich abstehende Verbindungsröhrchen haben, daher unbequemer zu handhaben und schwerer abzuwischen sind.

Für den Bau verschließbarer Absorptionsapparate war die erprobte und bewährte Form der Preglschen Apparate maßgebend. Es wurden zwei Modelle erprobt, welche stabförmig gebaut sind und beiderseits durch gleichartig konstruierte, drehbare Stopfen verschlossen werden können. Für die Praxis hat sich das hier wiedergegebene Modell am besten bewährt, da es die einfachste Konstruktion aufweist und auch in der Herstellung wesentlich billiger kommt. Die Glasstopfen haben nach Art der Absorptionsapparate nach Flaschenträger eine querlaufende Rille und werden nur unterhalb dieser gefettet. Das Schliffstück des Apparates hat eine kleine Ausbuchtung, welche bis in die Höhe der Stopfenbohrung reicht. Durch Drehung der Stopfenbohrung an diese Stelle wird der Apparat geöffnet. Die Ansatzröhrchen sind nahe dem Stopfen abgeflacht und können mit Hilfe eines ausgeschnittenen Holzplättchens (Abb. 11) an dieser Stelle angefaßt werden; dadurch wird das Öffnen und Schließen der Apparate erleichtert. Die Apparate werden durch die Firma Paul Haack in Wien jetzt so hergestellt, daß das Ansatzröhrchen sich im Inneren des Stopfens fortsetzt und an der Stopfenbohrung

¹⁾ B. 50, zitiert bei V. Dubsky, 1712 (1917).

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 39, 720 (1926).

mündet. Das Innere des Stopfens ist daher vollkommen abgeschlossen und kommt weder mit der Füllung des Apparates noch mit dem durchziehenden Gasstrom in Berührung. Durch diese, vom zweiten Modell der Absorptionsapparate übernommene Anordnung wird jede Fehlermöglichkeit durch den Hohlraum des Stopfens ausgeschlossen. In Abb. 10 sind die innerhalb der Stopfen verlaufenden Röhren nicht eingezeichnet.

Die Apparate haben den Vorzug, daß sie einfach zu behandeln sind, in der Herstellung billig kommen und die eingeschlossene Sauerstoffmenge sehr gering ist, da nur so viel Sauerstoff zur Wägung kommt, als zwischen der Füllung Raum bleibt. Das Hauptvolumen, der Stopfeninhalt, entfällt, da die Stopfen abgeschlossen sind. Die Bedingungen für eine gute Gewichtskonstanz der Apparate sind daher sehr günstig.

Der Nachteil dieser Apparate, das leichte Lockern oder Herausfallen der Stopfen, konnte durch ein geeignetes Schmiermittel in weitgehendem Maße behoben werden. Durch Zusammenschmelzen und gründliches Verrühren von 10 Teilen reinen Vaselins mit 14 Teilen hellgelben Kolophoniums erhält man nach dem Erkalten eine fadenziehende Masse, welche sich mit dem Finger bequem in dünner Schicht auftragen läßt, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur jedoch sehr zäh wird. Der nur unterhalb der Fettrille bestrichene Stopfen wird mit rascher Bewegung in den Schliff gedrückt, dann der Stopfen gedreht. Nach einiger Zeit ist der Stopfen nur mehr langsam drehbar und erfordert einen stärkeren Zug, um aus dem Schliff gerissen zu werden. Die Wirkung des Schmiermittels wird bei dem an das Verbrunnungsrohr anschließenden Glasstopfen aufgehoben, da dieser erhitzt wird und das Schmiermittel erweicht. Aus diesem Grunde, sowie auch wegen der Gewichtskonstanz des Apparates bei vermindertem Gasometerdruck wird das Chlorkalziumrohr mit einem nassen Lappen gekühlt, welcher beiderseits fast bis zum Rand der Schliffstücke reicht. Durch einen kurzen Schlitz im Lappen wird die Eintrittsstelle des Gases freigehalten.

Zum Reinigen des Stopfens vom Schmiermittel bedient man sich eines Lappens mit Benzol. Wurde zu viel Schmiermittel aufgetragen, so daß sich der Gasdurchgang verstopft, reißt man den Stopfen heraus, entfernt den überschüssigen Anteil und steckt ihn mit einem Schlag wieder in den Schliff zurück. Der Apparat darf dem Gasstrom keinen Widerstand entgegensetzen; der Gasregulator muß nach dem Anschalten der Absorptionsapparate dieselbe Geschwindigkeit anzeigen wie vorher. Werden bei längerem Lagern die Stopfen schwer drehbar, wärmt man den Schliff (durch Halten zwischen den Fingern) etwas vor und dreht

dann den Stopfen einigemal. Wenn dies nicht mehr leicht gelingt, entfernt man den Stopfen, reinigt ihn, desgleichen den Schliff mit einem benzolbefeuchteten Lappen und schmiert ihn frisch ein. Auch durch zu dünnes Auftragen des Schmiermittels wird der Stopfen schwer drehbar.

Ist das Kolophonium-Vaselingemisch mehrere Monate ge-
standen oder nicht mehr homogen, so schmilzt man es neuerlich,
rührt gut um und läßt wieder abkühlen.

Füllung der Absorptionsapparate. Neue Apparate werden
vor dem erstmaligen Gebrauch in verdünnte, heiße Salzsäure

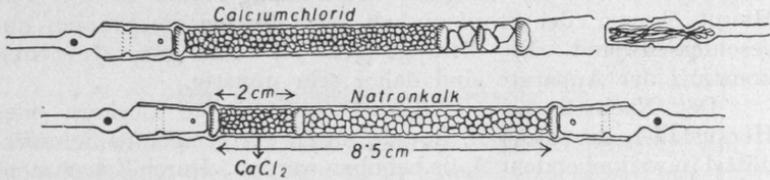


Abb. 10.

gelegt (ohne Stopfen), dann mit Wasser und Alkohol abgespült
und getrocknet. Apparate, die nicht vorbehandelt wurden,
zeigen in der ersten Zeit ihrer Verwendung geringe Gewichts-
verluste durch das Abwischen.

Die Füllung der Apparate ist die gleiche wie bei den Appa-
raten nach Pregl. Das Chlorcalciumrohr ist bis auf ein kurzes

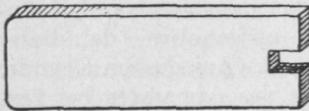


Abb. 11.

Stück mit einer Schicht hirsekorn-
großen Calciumchlorids gefüllt, wel-
che zu beiden Seiten durch einen
kleinen Wattebausch abgeschlossen
ist (s. Abb. 10). Das freigelassene
Stück, welches den vorderen, gegen
das Verbrennungsrohr gerichteten
Teil bildet, wird mit einigen größe-

ren Stücken Calciumchlorid beschickt, zwischen welche man
etwas Watte legt. Als Abschluß kommt auch hier wieder ein
Wattebausch. In das Röhrchen des Chlorcalciumrohres, welches
an das Verbrennungsrohr anschließt, schiebt man etwas Tressen-
silber, das von der flügelartigen Erweiterung des Ansatzröh-
rchens bis zur Krümmung desselben reicht (s. Abb. 10). Das
Tressensilber hat den Zweck, die vom Heizbügel der Granate
übertragene Wärme in das Innere des Röhrchens weiterzuleiten
und das Kondensieren von Wasserdämpfen zu vermeiden. Beim
Füllen des Apparates achtet man, daß keine überflüssigen Hohl-
räume entstehen.

Das Chlorcalciumrohr wird an einem Kippschen Apparat angeschlossen, mit Kohlendioxyd kurz durchgespült, dann einseitig verschlossen und unter dem Druck des Kippschen Apparates 10 Minuten stehengelassen. Dann schließt man es an die Mariottesche Flasche und saugt in raschem Tempo 100 ccm Luft durch. Anschließend schaltet man es an das Verbrennungsrohr an und leitet mindestens 15 Minuten lang Sauerstoff durch.

Das Natronkalkrohr enthält zwei Schichten (s. Abb. 10). Die rückwärtige kurze Schicht ist hirsekorngroßes Chlorcalcium (dasselbe Präparat wie im Chlorcalciumrohr), die vordere längere Schicht ist hirsekorngroß, feuchter Natronkalk. Beide Schichten sind voneinander und nach außen durch Wattebüsche abgeschlossen. Durch das Natronkalkrohr wird ebenfalls 10 Minuten lang Sauerstoff geleitet.

Nach dem Füllen der Absorptionsapparate müssen die Schliffe säuberlich ausgewischt werden, ehe der mit dem Schmiermittel versehene Stopfen eingesetzt wird.

Das Natronkalkrohr kann bis zu einer Gesichtszunahme von 100 mg, eventuell auch etwas darüber in Verwendung stehen. Dann muß die Natronkalkschicht wieder ausgewechselt werden. Die kurze Chlorcalciumschicht kann bleiben.

Das Chlorcalciumrohr kann bis zu einer Gewichtszunahme von 60 mg in Verwendung bleiben. Wird das Chlorcalciumrohr dann frisch beschickt, so müssen sowohl das Natronkalkrohr als auch das U-Rohr vollkommen frisch gefüllt werden, und zwar letzteres mit dem gleichen Chlorcalcium wie die Absorptionsapparate.

Behandlung und Reinigung der Absorptionsapparate. Zur Erreichung der erforderlichen Gewichtskonstanz müssen die Apparate jedesmal vor Beginn einer Reihe von Analysen an die Apparatur geschaltet und mit Sauerstoff durchströmt werden. Dies hat den Zweck, Fehler durch die Veränderung des Luftdruckes und der Temperatur zu vermeiden.

Man schiebt die beiden vorbehandelten Verbindungsschläuche (s. S. 36) bis zur Hälfte über die Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres, öffnet mit Hilfe des ausgeschnittenen Holzplättchens die Hähne und schiebt das vordere Verbindungsstück (Stopfen mit Tressensilber) über den Schnabel des Verbrennungsrohres, bis Glas an Glas stößt. Der Absorptionsapparat liegt auf ein Mikrostativ auf (Drahtbügel oder Gabel). Anschließend nimmt man das Natronkalkrohr, öffnet es unmittelbar neben der Apparatur und schaltet es an das Chlorcalciumrohr (Natronkalkschicht gegen das Chlorcalcium gerichtet). Nun wird der Heiz-

bügel auf das Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres gelegt und die Mantelfläche dieses Apparates zwecks Kühlung mit einem feuchten Lappen bedeckt (s. S. 31).

Durch das Anschalten der Absorptionsapparate darf die eingestellte Gasgeschwindigkeit keine Veränderung erfahren. Man überzeugt sich jedesmal durch Kontrolle des Gasregulators. Zeigt sich eine Verminderung der Gasgeschwindigkeit, so darf diese niemals nachgestellt werden, sondern die Absorptionsapparate sind genauestens zu überprüfen. Entweder ist ein Hahn nicht ordentlich geöffnet oder es liegt Verstopfung eines Gaskanals vor.

Nachdem die Apparate mehrere Minuten lang mit Sauerstoff durchströmt wurden, werden sie geschlossen. Zu diesem Zwecke schließt man zuerst den letzten Hahn des Natronkalkrohres, bei welchem der Sauerstoff austritt, *beobachtet das Zurücksinken der Flüssigkeit im Gasregulator bis auf einige Millimeter* und schließt erst dann den vorderen Hahn. Dies hat den Zweck, eine Stauung des Sauerstoffstromes herbeizuführen und somit einen kleinen Überdruck im Absorptionsapparat zu schaffen. Dann faßt man mit der einen Hand den Apparat, hält mit dem Daumen den Stopfen nieder, während man mit der zweiten Hand das Schlauchverbindungsstück hält und zieht nun den Apparat vorsichtig ab. Der Apparat wird sogleich auf das Drahtgestell neben die Waage gelegt. Nun schließt man den rückwärtigen Hahn des Chlorcalciumrohres, wartet ebenfalls das Sinken der Flüssigkeit im Druckregler ab und schließt dann den vorderen Hahn. Der Apparat *wird mit beiden Schlauchverbindungsstücken vom Verbrennungsrohr abgezogen. Beim Entfernen der Gummiverbindungsstücke hält man immer mit dem Daumen der einen Hand den Stopfen nieder.*

Das Schlauchstück, welches das Verbrennungsrohr mit dem Chlorcalciumrohr verbindet, wird später wieder auf den Schnabel des Verbrennungsrohres gesteckt, damit es vorgewärmt wird. Durch diese Vorsicht werden fälschliche Gewichtszunahmen des Chlorcalciumrohres vermieden.

Das Durchleiten von Sauerstoff muß *immer* zu Beginn einer Reihe aufeinanderfolgender Verbrennungen erfolgen und ist für die richtige Gewichtskonstanz der Apparate ausschlaggebend. Werden mehrere Analysen nacheinander durchgeführt, so kann das Gewicht des Apparates nach jeder Bestimmung für die folgenden Bestimmungen verwendet werden; ist jedoch zwischen zwei Analysen eine Pause von mehreren Stunden eingetreten, so muß vor der nächsten Bestimmung wieder Sauerstoff durchgeleitet werden. Im allgemeinen zeigen die Apparate eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz, doch müssen die besprochenen

Bedingungen wegen der Veränderlichkeit des Luftdruckes und der Zimmertemperatur eingehalten werden.

Vor dem Abwischen der Absorptionsapparate läßt man sie mindestens 2 Minuten neben der Waage liegen. Dann erfaßt man sie mit dem Rehlederlappen (um eine Erwärmung zu vermeiden), öffnet einen Hahn mit Hilfe des Holzplättchens für ungefähr 5 Sekunden, um den Überdruck abzulassen. Nachdem der Apparat wieder geschlossen ist, kann er abgewischt werden.

Das Reinigen der Absorptionsapparate erfolgt in zwei Teilen:

1. das Reinigen der Ansatzröhrchen,
2. das Reinigen der Mantelfläche.

Zum Reinigen der Ansatzröhrchen erfaßt man den verschlossenen Apparat mit der linken Hand (ohne Rehleder), drückt mit dem Daumen den Stopfen nieder, während man mit der rechten Hand das Röhrchen mit dem Rehleder umschließt und durch *rotierende Bewegung energisch abwischt*. Dann nimmt man einen aufgerauhten Draht mit aufgewickelter Wattebäuschchen und reinigt das Röhrchen innen ebenfalls durch drehende Bewegungen. In gleicher Weise wird mit dem zweiten Ansatzröhrchen verfahren.

Zum Abwischen der Mantelfläche verwendet man ein *reines, weiches, nicht zu trockenes Rehlederläppchen*. Da die Absorptionsapparate nur mit frischgewaschenen Händen angegriffen werden dürfen, ist ein langes Abfrottieren der Mantelfläche überflüssig. Man faßt zweckmäßig den Apparat mit einem Rehlederlappen am Schliffstück und wischt, vom gegenüberliegenden Stopfen beginnend, zwei Drittel der Mantelfläche ab; dann legt man den Apparat um und reinigt, vom zweiten Stopfen ausgehend, den anderen Teil der Mantelfläche. Den richtigen Grad der Reinheit erkennt man am leichten Gleiten des Rehleders.

Nach dem Abwischen werden die Apparate, nur auf zwei Punkten aufruhend, auf ein Drahtgestell¹⁾ (Schreibfederständer) neben die Waage gelegt und dürfen *vor der Wägung mit den Händen nicht mehr angefaßt werden*. Die gereinigten Apparate läßt man mindestens 7 Minuten liegen.

Wägung der Absorptions-

apparate. Zur Wägung der Absorptionsapparate werden diese mit Hilfe einer Drahtgabel (s. Abb. 12) am Ansatzröhrchen gefaßt und auf die Haken der linken Waagschale gelegt, wobei man sich der rechten Hand

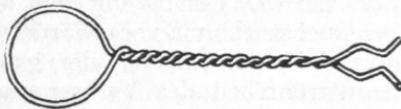


Abb. 12.

¹⁾ Bei Wägetischen mit Steinplatten muß unter das Drahtgestell eine Papierunterlage gelegt werden.

bedient. Man öffnet etwas die Arretierung und überzeugt sich, daß der Apparat horizontal hängt; eventuell muß er etwas gerichtet werden (bei geschlossener Arretierung). Nachdem die Tara aufgelegt ist, wird die Waage geschlossen; eine Minute später kann mit der Wägung begonnen werden. Die Wägung der Absorptionsapparate erfolgt nur auf 0,01 mg genau. Im äußersten Falle kann man auf 0,005 mg abrunden. Die Zeit, in welcher die abgewischten Apparate ihre Gewichtskonstanz erreichen, ist verschieden, je nach der Intensität, mit welcher die Reinigung vollzogen wurde; im Maximum 15 Minuten. Kommen die Apparate für längere Zeit außer Gebrauch, so gibt man sie zweckmäßig in dickwandige, mit Kork verschlossene Reagensgläser, um sie vor Bruchgefahr und Staub zu schützen.

Verbindungsschläuche. Die für die Verbindung der Absorptionsapparate erforderlichen dickwandigen Gummischläuche müssen von bester Qualität sein und bequem auf die Ansatzröhrchen passen. Die Stücke sollen 1 cm lang sein. Die Firma Paul Haack in Wien liefert für die Absorptionsapparate imprägnierte Schläuche von passendem Lumen und in spezieller, gegen Hitze beständigerer Qualität.

Für den Gebrauch werden die Verbindungsschläuche glyzeriniert, indem man sie mit Hilfe eines über einen aufgerauten Draht gewickelten, mit etwas Glyzerin befeuchteten Wattebäuschchens einschmiert. Anschließend müssen die Schläuche wieder mit einem trockenen Wattebäuschchen *nachgewischt werden, so daß nur ein eben merkbarer, matter Fettglanz hinterbleibt.* Auch die beiden Schnittflächen dürfen keine Spur von Glyzerin aufweisen. Die richtige Vorbehandlung der Gummischläuche ist von großer Wichtigkeit, da hier eine der wenigen Fehlerquellen, welche gelegentlich beobachtet werden, vorliegt. Das Glyzerinieren der Schläuche muß nicht unbedingt vor jedem Gebrauch derselben erfolgen, jedoch auf jeden Fall dann, wenn sich das Verbindungsstück nicht mehr leicht über das Ansatzröhrchen schieben läßt. Das für die Verbindung mit dem Verbrennungsrohr dienende Schlauchstück muß vorgewärmt werden. Man schiebt den schwach glyzerinierten Schlauch der ganzen Länge nach auf das heiße Ansatzröhrchen des Verbrennungsrohres, so daß die Mündung des letzteren eben sichtbar wird. Dann wird das Röhrchen mit einem Wattewickel innen ausgewischt, um das in die Mündung eingetretene Glyzerin zu entfernen. Mit dem Vorwärmen des Schlauchstückes beginnt man erst 5 bis 7 Minuten vor dem Anschalten der Absorptionsapparate, da ein längeres Erhitzen auf diese Weise schädlich ist. Das vorgewärmte Schlauchstück kommt so, wie es von der Ansatzröhre abgezogen wird, in Verwendung.