

# Kurze Mitteilungen zur Mikro-Elementaranalyse nach Pregl.

Von Franz Hernler.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.)

(Eingelangt am 10. Mai 1929.)

## I. Erfahrungen auf verschiedenen Gebieten der Mikro-analyse.

Im folgenden sollen einige Erfahrungen auf dem Gebiete der Mikro-Elementaranalyse mitgeteilt werden, wie sie sich bei der Ausführung der PREGL'schen Methode im Laufe der Jahre ergeben haben. Wenn sie auch keine grundlegenden Änderungen der so bewährten PREGL'schen Arbeitsvorschriften und Apparaturen enthalten, so sind sie vielleicht doch dem einen oder anderen Mikro-analytiker willkommen, dem Anfänger vielleicht sogar erwünscht und vielleicht auch geeignet mitzuhelfen, anfänglich öfters auftretende Schwierigkeiten leichter zu überwinden. Und nicht zuletzt sollen sie auch ein kleiner Beitrag zu dem von FLASCHENTRÄGER<sup>1)</sup> in so begrüßenswerter Weise angeregten Meinungs- und Gedankenaustausch über die Mikro-Elementaranalyse sein.

### Das Wägen.

Hier ist wohl nach dem Erscheinen der in F. EMICH's Institut ausgeführten, grundlegenden Arbeit von SCHWARZ-BERGMAMPF<sup>2)</sup> nichts mehr zu sagen. Als günstigste Temperatur, gemessen im Waageninnern, hat sich für sehr genaue Wägungen eine solche etwa im Bereiche von 22 bis 24° C ergeben, bei der der Einfluß der Körperwärme des Wägenden während der Dauer einer Wägung kaum mehr von Einfluß ist. Sehr zweckmäßig ist bei jeder Wägung, einen gleichen Gegenstand als Tara zu benutzen.

Die nach dem feucht-trockenen Abwischen von Glasgegenständen auftretende, scheinbare Gewichtsverminderung, die von M. SCHOORL<sup>3)</sup> „der Verdünnung der in denselben befindlichen Luft durch die unvermeidliche Erwärmung“ zugeschrieben wird, sicher aber auch, und nicht zum kleinsten Teil, durch elektrosta-

<sup>1)</sup> FLASCHENTRÄGER, Zeitschr. f. angew. Chemie, 39, S. 717 (1926).

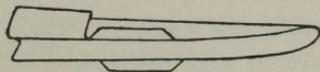
<sup>2)</sup> SCHWARZ-BERGMAMPF, Fr. 69, S. 321 (1926).

<sup>3)</sup> M. SCHOORL, Chem. Weekblad 16, 481 (1919); KLEIN-STREBINGER, Fortschritte d. Mikrochemie, Wien 1928, S. 301.

tische Ladungen<sup>4)</sup> verursacht wird — jedes Glasgefäß zeigt ja schon nach geringfügigem Berühren leicht nachweisbare elektrostatische Ladungen — kann, einer Anregung KARL BRUNNER's folgend, stark vermindert und ihre Dauer wesentlich gekürzt werden durch Einstellen eines radioaktiven Präparates in das Waageninnere, dessen Aktivität gar nicht besonders stark zu sein braucht, um die umgebende Luft genügend zu ionisieren. Dadurch wird eine kürzere, sich lediglich auf den notwendigen Temperaturausgleich erstreckende Wartezeit erreicht.

Zum Einwägen von festen Substanzen in ein Gefäß, insbesondere beim Mikro-Dumas in das Mischröhrchen, hat sich ein von K. BRUNNER angegebenes Wägeschiffchen aus Silber- oder aus Platinblech besser bewährt als die von PREGL angegebenen Wägeröhrchen (l. c. S. 105). Das Arbeiten mit ihm ist so einfach und sicher, seine Reinigung durch bloßes Abpinseln so rasch durchführbar und eine recht genaue Dosierung der Substanzmenge so leicht möglich, daß seine Form in untenstehender Skizze wiedergegeben sei.

Es kann aus einem entsprechend geschnittenen Silber- oder Platinblech leicht selbst gebogen werden; es besitzt eine Länge von etwa 60 mm, am rückwärtigen Ende eine Breite von 10 mm und verjüngt sich gegen die Spitze zu um etwa 3 mm. Die beiden Flügel dienen zum Anfassen mit der Pinzette und verhindern ein



zu tiefes Einschieben des Schiffchens in das Gefäß, während die hinteren Enden des seitlichen Randes so nach abwärts gebogen sind, daß dadurch ein sicherer Stand auf der Waagenschale gewährleistet ist. Den zu wägenden Körper bringt man auf den Teil zwischen Spitze und Flügel, führt die Spitze nach der Wägung in die Öffnung des Gefäßes, bringt durch leichtes Aufstoßen die Substanz in dasselbe und wägt das Schiffchen mit den noch anhaftenden Substanzteilchen zurück. Als Tara dient ein zweckmäßig zusammengebogenes Blech aus gleichem Material. Es ist selbstverständlich, daß hygroskopische Substanzen damit nicht gewogen werden können.

<sup>4)</sup> PREGL, Org. Mikroanalyse, 2. Aufl., 1923, S. 47.

## Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Als Gasbehälter haben sich Glockengasometer, die einen annähernd konstanten Druck aufrechtzuerhalten gestatten, gegenüber anderen bestens bewährt. An den Enden der beiden Druckregler werden Glassplitter herausgebrochen, um kleineren Blasen den Austritt zu ermöglichen, da sonst durch das Herauswölben von großen Blasen jeweils ganz erhebliche Drucksteigerungen verursacht werden<sup>5)</sup>. Der Blasenähler hat zur besseren Verfolgung der Stromgeschwindigkeit eine etwas größere Blasenfrequenz als manche käuflichen, und sie liegt zweckmäßig für eine Stromgeschwindigkeit von 3 bis 5 cm<sup>3</sup>/min. innerhalb der Grenzen von etwa 15 bis 25 Blasen in 10 Sekunden. Als Trockensystem werden zwei kleine, zusammengeschmolzene U-Röhrchen verwendet, von denen das eine mit Natronkalk, das andere nur mit Chlorkalzium gefüllt wird. Dadurch kann man durch Sperren der Hähne das Chlorkalzium vor der ständigen Berührung mit dem feuchten Natronkalk schützen und leichter eine Gleichwertigkeit des Kalziumchlorids im Trockenapparat und den Absorptionsröhrchen erreichen.

Der Gasstrom wird, ähnlich wie bei der Apparatur von MÜLLER und WILLENBERG<sup>6)</sup>, seitlich in das Verbrennungsrohr durch ein angeschmolzenes Glasröhrchen eingeführt, das seinerseits mit einem an das Trockensystem angeschmolzenen und rechtwinklig abgelenkten Kapillarrohr Glas an Glas durch ein paraffiniertes Schlauchstück verbunden ist. Dadurch erreicht man eine stabilere Anordnung der Apparatur und enthebt sich des jedesmaligen Verschiebens des Trockensystems beim Einbringen der Substanz in die Verbrennungsröhre. Als Verbrennungsröhren haben sich solche aus Jenaer Supremaxglas glänzend bewährt und da ihre Bearbeitung in der Sauerstoffgebläseflamme leicht möglich ist, wird der Schnabel bis zur gewünschten Stärke jeweils ausgezogen, da die angesetzten Schnäbel leicht wieder abbrechen. Als Rohrfüllung hat sich die PREGL'sche „Universalfüllung“ bestens bewährt und wurde nur einmal durch Vorlegen von Feingolddraht in den Schnabel bei der Analyse von Quecksilberverbindungen zur vollständigen Zurückhaltung des Quecksilbers abgeändert. Das Bleisuperoxyd wird mit der „Massivgranate“ erhitzt, deren Tempera-

<sup>5)</sup> Vergl. a. MEIXNER und KRÖCKER, diese Zeitschrift, Bd. V, S. 121 (1927).

<sup>6)</sup> J. f. prakt. Ch. 99, S. 34 (1919).

tur durch einen Cymoldampfdruckregulator konstant gehalten wird. Übrigens scheint es sehr zweckmäßig, bei der Verbrennung von stickstofffreien Körpern das Bleisuperoxyd, diesen wohl recht heiklen Körper, bei der Rohrfüllung zu vermeiden. Hinter das Schiffchen wird noch eine 10 bis 15 mm lange Platindrahtspirale gegeben, die ein Zurücksteigen unverbrannter Substanz verhindert.

Neue Absorptionsapparate werden nach FRIEDRICH<sup>7)</sup> ausgekocht. Bei ihrer Wägung werden als Tara ebenfalls gefüllte Absorptionsröhrchen verwendet, die gleich behandelt und während der Verbrennung mit Schlauchkappen verschlossen auf dem „Federgestell“ liegengelassen werden<sup>8)</sup>. Dadurch wird eine leichter erreichbare Gewichtskonstanz erzielt und man ist nicht so sehr an die genaue Einhaltung der Wartezeit gebunden, was sonst unbedingt notwendig erscheint<sup>9)</sup>.

#### Die Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Als Kohlensäureentwickler wird im allgemeinen ein nach PREGL hergerichteter Kippapparat benützt. Versuche mit dem von SCHOELLER<sup>10)</sup> angegebenen Apparat waren sehr zufriedenstellend und das erhaltene Gas ebenso wie das mit dem Bikarbonatröhrchen nach W. BRUNNER<sup>11)</sup> erhaltene noch etwas besser. Letzteres eignet sich immer dann, wenn nur selten Stickstoffbestimmungen auszuführen sind oder wenn einmal mit einem sonst tadellos arbeitenden Kippapparat keine brauchbaren Mikroblasen erhalten werden können, was zwar selten, aber immerhin manchmal eintritt. Die ständige Beaufsichtigung, die es allerdings erfordert, scheint durch die Einschaltung eines Dreiweghahnes von DIEPOLDER<sup>12)</sup> stark vermindert worden zu sein und ermöglicht damit ebenfalls die Durchführung der Verbrennung bei geschlossenem Hahn.

Eine seinerzeit versuchsweise Verlegung der reduzierten Kupferschicht in die Spitze des Verbrennungsrohres hat sich ungünstig auf die Analysenergebnisse ausgewirkt<sup>13)</sup>. An Stelle des reduzier-

<sup>7)</sup> Ztsch. f. angew. Chem. 36, S. 481 (1923).

<sup>8)</sup> Vergl. a. SCHOELLER, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, S. 582 (1921).

<sup>9)</sup> Vergl. MEIXNER und KRÖCKER, l. c. S. 124.

<sup>10)</sup> l. c. S. 586.

<sup>11)</sup> Dissertation, Freiburg i. Br. (1914); vergl. a. Chem. Ztg. 38, S. 767 (1914).

<sup>12)</sup> Chem. Ztg. 43, S. 353 (1913).

<sup>13)</sup> Vergl. dazu BÖCK und BEAUCOURT, diese Zeitschrift, Bd. VI, S. 70 ff. (1928).

ten, drahtförmigen Kupfers wird eine mit Methylalkohol reduzierte Kupferspirale verwendet, die die bleibende Füllung in ihrer Lage festhält und den Asbestpfropf erübrigt<sup>14)</sup>). Das drahtförmige Kupferoxyd und das daraus durch Zerreiben im Achatmörser selbst dargestellte feine Kupferoxyd für die „bewegliche Füllung“ wird nach jedem Ausglühen sofort in einen kurzhalsigen Kjeldahlkolben geschüttet und dieser dreimal abwechselnd evakuiert und mit luftfreier Kohlensäure gefüllt und schließlich unter Kohlensäuredruck erkalten gelassen. Mit diesem Kupferoxyd wird auch im Blindversuch keine besonders merkliche Vergrößerung der Blasen und nach einer Verbrennung stets wieder Mikroblasen erhalten.

Recht angenehm wurde folgende Aufstellung des Azotometers empfunden: es wird mit Hilfe eines Glühringes mit Muffe fest mit seinem Fuß auf ein Plattenstativ gepreßt, das durch Aufstellen auf Glasröhren<sup>15)</sup> nach allen Richtungen hin leicht beweglich gemacht ist. Das Einstellen der Birne erfolgt durch Einhängen eines an ihrem Hals befestigten Hakens in die Glieder einer längs des Stativs eingespannten Kette, wie sie bei Zugjalousien verwendet werden.

### Die Halogenbestimmung.

Die nach PREGL's Vorschriften durchgeführten Bestimmungen ließen nichts zu wünschen übrig. Seinerzeit angestellte Versuche, an Stelle der Asbestfilterröhrchen solche mit Glasfritten der Firma SCHOTT und GEN. zu verwenden, waren wenig befriedigend, da die automatische Überführung des Niederschlages durch das Auftreten eines gleichen Oberflächenspannungsphänomens, wie es WINTERSTEINER<sup>16)</sup> für den Mikro-Neubauertiegel beschreibt, sehr erschwert wurde. Nach Erscheinen dieser Arbeit wurde durch Anwendung einer ähnlichen Filtriervorrichtung, die auf eine konische Erweiterung der Glasröhre, in der das Filterröhrchen steckt, mit einer Gummimanschette aufgesetzt wurde, die automatische Überführung des Niederschlages anstandslos durchgeführt und die erhaltenen Resultate waren recht befriedigend.

<sup>14)</sup> Vergl. FLASCHENTRÄGER, l. c. S. 718.

<sup>15)</sup> SCHOELLER, l. c. S. 586.

<sup>16)</sup> WINTERSTEINER, diese Zeitschrift, Bd. II, S. 16 (1924).

Handelt es sich um die Bestimmung ionisierbar gebundenen Halogens, so eignen sich dazu die von SCHWARZ-BER GKAMPF<sup>17)</sup> beschriebenen Filterbecher ausgezeichnet. Das angenehme und sichere Arbeiten mit ihnen ließ den Versuch naheliegend erscheinen, sie in etwas vergrößertem Maßstabe auch auf die Bestimmung organisch gebundenen Halogens anzuwenden.

Die von der Firma SCHOTT und GEN. gelieferten Filterbecher hatten einen Durchmesser von 35 mm, bei einer Höhe von 54 mm. Die Achse des Ansatzstutzens hatte eine solche Neigung, daß ihre Verlängerung die gegenüberliegende Bodenkante traf. Der Fassungsraum bis zum Ansatz mit der Filterschicht betrug etwa 33 cm<sup>3</sup>. Da zum dreimaligen Ausspülen des Perlenrohrs nie mehr als 20 bis 25 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit benötigt wurden, schien eine Verwendung dieser Becher unter der Voraussetzung möglich, daß so große Glasgefäße mit einem Gewicht von etwa 18 g noch die nötige Gewichtskonstanz zeigen. Nachstehende Zahlen beweisen die Brauchbarkeit dieser großen Becher, die den großen Vorteil bieten, einen Verlust an Niederschlag fast unmöglich zu machen. Gewogen wurde unter den eingangs erwähnten Vorsichtsmaßregeln bei einer konstanten Temperatur von 23 bis 24° C. Als Tara diente ein gleicher Filterbecher, der vor der Wägung ebenfalls feucht-trocken abgewischt wurde. Die Empfindlichkeit der Kuhlmann-Waage zeigte trotz der großen Belastung nur eine geringfügige Änderung, die berücksichtigt wurde. Die Becher waren nach einer etwa halbstündigen Wartezeit gewichtskonstant. Der Trockenkasten von SCHWARZ-BER GKAMPF war entsprechend größer dimensioniert und seine Temperatur wurde einfachheitshalber mit einem Regulator auf 122° C eingestellt. Die Sodalösung wurde in einer Jenaer Proberröhre mit 2 bis 3 Tropfen Bisulfitlösung gemischt, im Perlenrohr aufgesaugt, nach dem Abtropfen und Ausblasen die Spitze des Rohres reingewischt und zum Schutz gegen Staub mit dem gewogenen Filterbecher bedeckt. Die Sodalösung wurde für folgende Bestimmungen wieder verwendet. Die weiteren Arbeiten wurden gemäß dem PREGL'schen Vorschriften durchgeführt.

Die Gewichtskonstanz der Filterbecher beim Blindversuch schwankte zwischen — 0,021 und + 0,003 mg.

Die zunächst durchgeführten Cl-Bestimmungen in reinem Kochsalz ergaben folgende Werte:

<sup>17)</sup> SCHWARZ-BER GKAMPF, Fr. 69, S. 336.

Einwage NaCl in mg	Gef. AgCl in mg	Gef. % Cl	Ber. % Cl	$\Delta$ %
4,586	11,274	60,82	60,66	+ 0,16
3,438	8,464	60,90	60,66	+ 0,24
3,922	9,596	60,53	60,66	- 0,13
2,845	6,969	60,60	60,66	- 0,06
6,734	16,569	60,87	60,66	+ 0,21
5,232	12,811	60,57	60,66	- 0,09

In nachfolgender Tabelle (S. 147) ist eine Reihe von Beleganalysen zusammengestellt. Wie die Zahlen zeigen, können die großen Filterbecher sehr gut zur Bestimmung der Halogene verwendet werden und bieten dabei folgende Vorteile: Fast sichere Gewähr, daß kein Niederschlag verloren werden kann. Das oft mühsame Entfernen von festhaftendem Niederschlag aus der Fällungsproberöhre mit dem Federchen entfällt. Kürzung der Arbeitszeit durch die geringe Menge von Waschflüssigkeit. Vielleicht bestehende leichte Durchführbarkeit einer Trennung von Halogen und Schwefel, bei Fällung des letzteren mit salpetersaurer Bariumnitratlösung. Nicht zuletzt das einfache und angenehme Arbeiten mit den Filterbechern.

### Die Schwefelbestimmung.

Die Verbrennung wurde nach der von PREGL gegebenen Vorschrift, die Überführung des Bariumsulfates in den Mikrotiegel mit Hilfe der von WINTERSTEINER<sup>18)</sup> angegebenen Filtriervorrichtung ausgeführt. Versuche mit den Mikro-Porzellanfiltertiegeln von der Berliner Porzellanmanufaktur haben sich sehr gut bewährt. Da in der Literatur nur wenige diesbezügliche Zahlen zu finden sind<sup>19)</sup>, sei kurz folgendes darüber gesagt: Die Gewichtskonstanz bei einer Reihe von Blindversuchen schwankte zwischen - 0,011 und + 0,003 mg. Da sie auch kalt gefälltes Bariumsulfat vollständig zurückhalten, bieten sie einen recht vollwertigen Ersatz für den immerhin kostspieligen Mikro-Neubauertiegel.

$$3,562 \text{ mg BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 3,399 \text{ mg BaSO}_4 = 56,15\% \text{ Ba gef. ;} \\ \text{ber. } 56,23\% \text{ Ba. } \Delta = - 0,08\%.$$

<sup>18)</sup> WINTERSTEINER, diese Zeitschrift, Bd. II, S. 15 (1924).

<sup>19)</sup> FLASCHENTRÄGER, l. c. S. 721; MEIXNER und KRÖCKER, l. c. S. 128.

Substanz	Einwage in mg	Gef. Hal. Ag in mg	Gef. %	Ber. %	$\Delta$ %
$C_6H_5 \cdot (CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{1)}$	4,557	3,121 AgCl	16,94	16,92	+ 0,02
$o-CH_3 \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{2)}$	5,111	3,268 AgCl	15,82	15,86	- 0,04
$m-CH_3 \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{2)}$	4,963	3,164 AgCl	15,77	15,86	- 0,09
$p-CH_3 \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{2)}$	4,776	3,079 AgCl	15,95	15,86	+ 0,09
$p-BrC_6H_4 \cdot (CH_3)_2 \cdot C_2N_3^{3)}$	3,936	2,927 AgBr	31,65	31,71	- 0,06
$p-BrC_6H_4 \cdot (CH_3)_2 \cdot C_2N_3^{3)}$	4,112	3,071 AgBr	31,78	31,71	+ 0,07
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7^{4)}$	4,202	1,628 AgBr	16,48	16,61	- 0,13
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7^{4)}$	6,111	2,354 AgBr	16,39	16,61	- 0,22
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{5)}$	3,868	4,417 AgCl + AgBr	39,79	39,99	- 0,20
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{5)}$	4,633	5,292 AgCl + AgBr	39,80	39,99	- 0,19
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{5)*}$	4,881	2,403 AgCl	12,18	12,29	- 0,11
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HCl^{5)*}$	2,973	1,484 AgCl	12,35	12,29	+ 0,06
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HJ^{6)}$	4,375	4,857 AgBr + AgJ	54,34	54,44	- 0,10
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HJ^{6)}$	5,114	5,697 AgBr + AgJ	54,52	54,44	+ 0,08
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HJ^{6)*}$	4,385	2,696 AgJ	33,23	33,40	- 0,17
$p-BrC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2N_3 \cdot HJ^{6)*}$	2,996	1,853 AgJ	33,43	33,40	+ 0,03

1) Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid, 2) *o*-, *m*- u. *p*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid, 3) *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4, 4) *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-pikrat, 5) *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid, 6) *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid, 7) *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrojodid, \*) Wurden in den kleinen Filterbechern von Schwarz-Bergkamp durch Ausfällen der salpetersauren Lösung bestimmt.

- 4,579 mg  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 4,365 mg  $\text{BaSO}_4$  = 56,09% Ba gef.;  
ber. 56,23% Ba.  $\Delta = -0,14\%$ .
- 5,611 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 5,335 mg  $\text{BaSO}_4$  = 13,06% S gef.;  
ber. 12,84% S  $\Delta = +0,22\%$ .
- 6,002 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 5,672 mg  $\text{BaSO}_4$  = 12,98% S gef.;  
ber. 12,84% S  $\Delta = +0,14\%$ .
- 5,111 mg Sulfonal : 10,498 mg  $\text{BaSO}_4$  = 28,21% S gef.;  
ber. 28,10% S  $\Delta = +0,11\%$ .
- 4,997 mg Sulfonal : 10,304 mg  $\text{BaSO}_4$  = 28,33% S gef.;  
ber. 28,10% S  $\Delta = +0,22\%$ .
- 4,779 mg Cystin : 9,266 mg  $\text{BaSO}_4$  = 26,63% S gef.;  
ber. 26,48% S  $\Delta = +0,15\%$ .
- 5,342 mg Cystin : 10,264 mg  $\text{BaSO}_4$  = 26,39% S gef.;  
ber. 26,48% S.  $\Delta = -0,09\%$ .

Zur Sublimation unter vermindertem Druck hat sich der kleine Apparat von R. EDER<sup>20)</sup>, der zweckmäßig in einem Metallbad erhitzt wird, sehr gut bewährt.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß ich die Mikro-Elementaranalyse lediglich nach PREGL's Buch erlernt habe, dessen Anleitungen in jeder Hinsicht als ausreichend und vollständig genügend empfunden wurden.

## II. Über eine temperaturkonstante Granate zur C-H-Bestimmung.

Wie PREGL in seinem Buch „Die quantitative organische Mikroanalyse“ (Verl. J. SPRINGER, Berlin, 2. Aufl., 1923), S. 33ff. eingehend erörtert, ist das Bleisuperoxyd bei der Mikroelementaranalyse stickstoffhaltiger Verbindungen nicht zu entbehren<sup>1)</sup>, „trotzdem es mehrfach Aufmerksamkeit in seiner Behandlung und Anwendung erfordert“. Einer seiner Mängel ist das Festhalten von Feuchtigkeit<sup>2)</sup> und es ist daher, „um korrekte Wasserstoffwerte zu erhalten, notwendig, das Bleisuperoxyd nicht nur während der Verbrennung, sondern auch schon früher während des Ausglühens des Rohres, auf konstanter Temperatur zu erhalten“. Dies

<sup>20)</sup> HOUBEN, Methoden der org. Ch., 2. Aufl. Bd. I., S. 698 (Leipzig 1925).

<sup>1)</sup> Vergl. a. J. LINDNER, Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse, Fr. 66, S. 334 (1925), und Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse I: Das Bleisuperoxyd, B. 59, S. 2561 (1926).

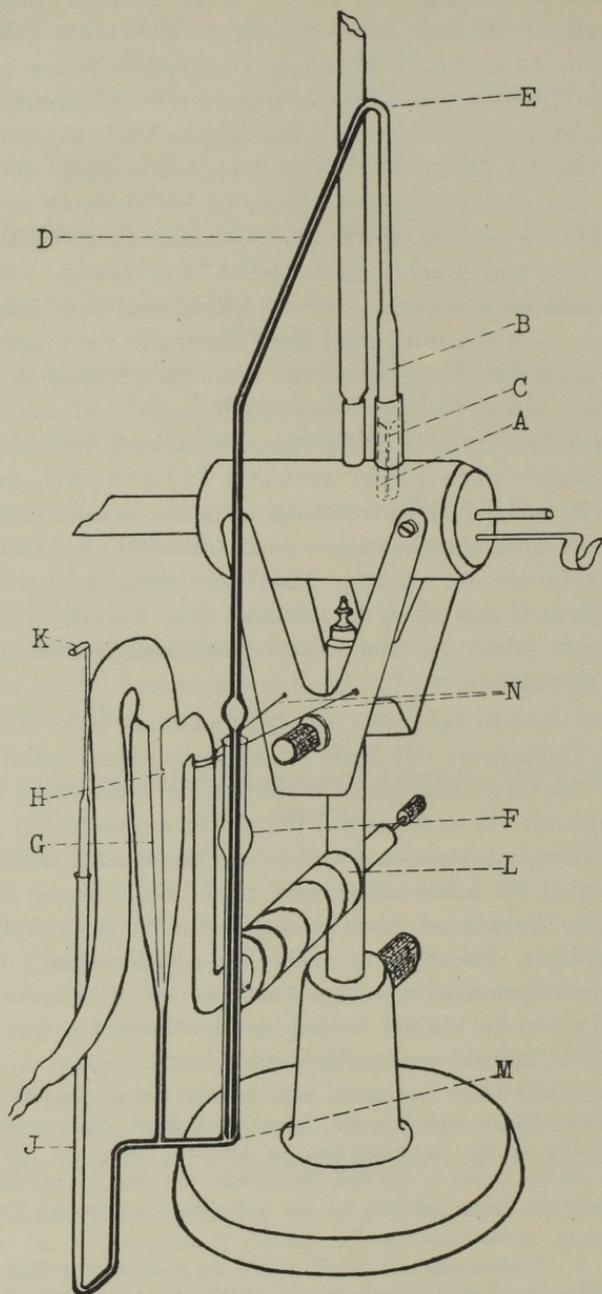
<sup>2)</sup> PREGL, l. c. S. 37.

erreichte PREGL zunächst mit seiner „Massivgranate“ aus Kupfer, später durch die „Hohlgranate“, bei der die konstante Temperatur durch eine in ihr kochende Flüssigkeit aufrechterhalten wird. Die am hiesigen Institut mit letzterer gemachten Erfahrungen waren insofern nicht die günstigsten, da des öfteren Undichtigkeiten, insbesondere an der Einkittstelle des Steigrohrs, dann auch Überhitzungen des Bleisuperoxydes eintraten, die dadurch verursacht wurden, daß die geringe Menge der Siedeflüssigkeit in das Steigrohr hinaufkochte. Daher wurde schon vor Jahren wieder zur Massivgranate zurückgekehrt, die die Einhaltung einer konstanten Temperatur — einen gleichmäßigen Gasdruck vorausgesetzt — recht gut gestattet, besonders wenn man die Flamme des Mikrobrenners mit einem kleinen Schornstein gegen Luftzug und mit einer kleinen Asbestplatte gegen Wärmestrahlung durch den Langbrenner schützt; auch PREGL berichtet (1. c. S. 38), daß er in neuerer Zeit, wenn auch aus anderen Gründen, wieder erfolgreiche Versuche mit einer Massivgranate aus Aluminium angestellt hat<sup>3)</sup>. Immerhin erfordert sie ständige Beaufsichtigung, und es kann bei schwankendem Gasdruck z. B. während dem Wägen der Absorptionsapparate leicht zu Temperaturschwankungen bis zu 20° C und mehr kommen.

LINDNER erreicht bei seiner Analysenmethode (1. c. S. 347) die konstante Temperatur mit Hilfe eines Dampfdruckregulators, und es war der Versuch naheliegend, auch für die PREGL'sche Methode die Granate mit einem ähnlichen Regulator auszustatten. Die mit ihm gemachten, jahrelangen Erfahrungen hinsichtlich Temperaturkonstanz sind so befriedigend, daß seine Einrichtung und Herstellung hier kurz geschildert werden soll. Wenn auch bei einer betriebsmäßigen Herstellung sicherlich Änderungen und Verbesserungen angebracht werden können, so sei er hier doch so beschrieben, wie er bei einiger Übung im Glasblasen an jeder Massivgranate leicht selbst angebracht werden kann.

Zu diesem Zweck bohrt man in die Massivgranate (vergl. umstehende Figur) neben der Hülse, die zur Aufnahme des Thermometers dient, ein etwa 8 mm weites Loch bis knapp an die Durchbohrung der Granate, setzt ein dünnwandiges Messingrohr ein und fixiert es mit drei Nutschlägen mit dem Spitzmeißel. In diese Öffnung kommt der kleine Behälter, der zur Aufnahme einer geringen Cymolmenge

<sup>3)</sup> Vergl. a.: DIEPOLDER, Chem. Ztg. 43, S. 354 (1923); MEIXNER und KRÖCKER, diese Zeitschrift, Bd. V, S. 121 (1927). Über eine dadurch mögliche Fehlerquelle s. a. BÖCK und BEAUCOURT, diese Zeitschrift, Bd. VI, S. 139 (1928).



( $\frac{1}{2}$  natürl. Größe.)

und des Quecksilbers dient. Er besteht aus zwei Gefäßen, von denen das obere (B) mit dem unteren (A), das etwa eine Höhe von 7 mm besitzt, durch eine Kapillare (C), die bis knapp an seinen Boden reicht, in Verbindung steht. Er wird aus einer dünnen Glasröhre geblasen, die eben in die Öffnung der Messingröhre hineinpaßt. Das obere Gefäß (B) verjüngt sich in einer Höhe von ungefähr 35 mm zu einer Röhre von 5 mm äußeren Durchmesser und hat eine solche Länge, daß sie, das Gefäß in die Granate eingesetzt, etwa 10 cm über ihren oberen Rand emporragt. Daran schmilzt man eine zweimal gebogene Kapillare (D) von ungefähr 4 mm äußeren Durchmesser, die in ihrem absteigenden Teil zu einer kleinen Kugel erweitert ist. Bevor man das Quecksilbergefaß mit der Kapillare zusammenschmilzt, schreitet man aber zu seiner Füllung.

Zunächst bringt man unter Zuhilfenahme der Saugpumpe einen kleinen Tropfen Cymol in das untere Gefäß (A) und bringt ihn durch Umdrehen des Röhrchens und Klopfen an die Ansatzstelle der Kapillare (C). Nun füllt man in das obere Gefäß (B) eine entsprechende Menge t r o c k e n e n Quecksilbers, evakuiert möglichst stark und läßt durch Aufheben des Vakuums das Quecksilber in das untere Gefäß (A) eintreten. Ist dieses auf diese Weise fast vollständig mit Quecksilber gefüllt, so saugt man durch nochmaliges, starkes Evakuieren den größten Teil des Quecksilbers in das obere Gefäß (B) und bringt durch vorsichtiges Erwärmen über ganz kleiner Flamme das im unteren Gefäß (A) verbleibende Quecksilber zum Verdampfen, ohne dabei das Cymol zu stark zu erhitzen, wobei man dem Röhrchen eine solche Neigung gibt, daß die Luft durch die Kapillare (C) entweichen kann. Durch Senkrechtstellen und Aufheben des Vakuums füllt sich nun das untere Gefäß (A) vollständig mit Quecksilber, während auf ihm noch eine genügende Menge Cymol verbleibt. Im oberen Gefäß (B) beläßt man Quecksilber in einer Höhe von 3 bis 5 mm.

Die Anordnung und Darstellung des eigentlichen Regulatorgefäßes geht aus der Abbildung hervor. (Vergl. a. d. Abbdg. b. LINDNER, 1. c. S. 347.) Bei seiner Herstellung sind folgende Punkte zu berücksichtigen: Das aufsteigende Glasrohr (F) ist in seiner lichten Weite so zu wählen, daß es durch die Kapillare (D) gut ausgefüllt wird. Die Spitze des dünnen Einleitungsrohrchens (G) im Regulatorgefäß ist entgegen den Angaben C. DRUCKER's<sup>4)</sup> abzuschrägen, da bei vollkommen eben abgeschnittenen Zuleitungsrohrchen durch Haftenbleiben der Quecksilberoberfläche und zu spätem Abreißen der sich bildenden Quecksilberkuppe unzulässige Temperaturschwankungen bedingt werden. Außerdem ist seine Spitze zur Erreichung einer großen Temperaturempfindlichkeit möglichst weit in das sich verjüngende, äußere Rohr einzuführen und es gelingt sogar bei recht genauer Dimensionierung dieser Stelle auch ohne Cymol, lediglich durch die Ausdehnung des Quecksilbers, einen recht brauchbaren Regulator darzustellen. Immerhin soll man auf die Anwendung des Cymols nicht verzichten, wird doch dadurch eine unüberschreitbare Temperaturgrenze gewährleistet. Die kleine Öffnung (H) für die Sparflamme in der Zuleitungsrohre ist so zu wählen, daß die mit ihr erhaltene Flamme genügt, um die Temperatur der Granate auf etwa 150 bis 160° C zu bringen und wird zweckmäßig vor dem Zusammenblasen des Regulators ausprobiert. Das zweite aufsteigende Glasrohrchen (J) am Regulatorgefäß, das etwa

<sup>4)</sup> OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 4. neubearb. Aufl., S. 116 (1925).

eine lichte Weite von 3 bis 4 mm hat, dient als Niveaurohr und gestattet ein einfaches Dosieren der Quecksilbermenge im Regulatorgefäß. In seine Öffnung paßt ein Glasstäbchen (K), das sich durch schwaches Drehen infolge der nicht genau kreisrunden Querschnitte in jeder Lage darin fixieren läßt und mit dem man das Quecksilber im Regulator bis zur gewünschten Höhe empordrücken und festhalten kann.

Hat man das Regulatorgefäß an der Gaszuleitungsröhre (L) der Granate mit einem dickwandigen Gummischlauch befestigt und mit Drahtligaturen gesichert, so setzt man die Kapillare (D) in die Röhre (F) ein, schneidet sie an der Stelle (E) ab, an der sie mit dem in die Granate eingesetzten Quecksilberröhrchen zusammenstößt, schmilzt beide zusammen und biegt es an der Lötstelle so, daß sich die Kapillare in das Regulatorgefäß und der Quecksilberbehälter in die Messingröhre ohne Spannung einführen läßt. Für ein sicheres Arbeiten ist es unerlässlich, daß die Spitze der Kapillare in der Biegung (M) des Regulators aufsteht. Dies erreicht man am einfachsten dadurch, daß man bei dem so montierten Apparat die eine oder die andere Biegung der Überleitungsröhre (D) mit der Gebläseflamme bis zum Weichwerden erhitzt und bis zum Aufsitzen in der Biegung niederdrückt. Um jede Verschiebung und dadurch bedingte Temperaturschwankung zu vermeiden, kann man noch den Regulator, wie aus der Abbildung ersichtlich, mit einem dünnen Aluminiumdraht (N) am Granatengestell befestigen.

Nun füllt man durch das Niveaurohr (J) Quecksilber in den Regulator und entzündet die Flamme des Mikrobrenners. Ist der Siedepunkt des Cymols erreicht, so drückt dieses beim Verdampfen das Quecksilber in das obere Gefäß (B) und dieses durch Luftverdrängung das Quecksilber im Regulatorgefäß, das man mit Hilfe des Glasstäbchens (K) im Niveaurohr (J) bis knapp unter die Öffnung der Einleitungskapillare (G) eingestellt hat, nach oben, verschließt die Gaszuleitungsöffnung und verhindert jede weitere Temperatursteigerung.

Beim Erkalten der Granate wird Quecksilber in die Kapillare (D) aufgesaugt und es kann daher erst beim zweiten Erhitzen die endgültige Einstellung des Quecksilbers im Regulator vorgenommen werden.

Da der Siedepunkt des Cymols bei  $175^{\circ}$  C liegt, so hat man es in der Hand, durch Änderung der Quecksilbermenge, entweder in der absteigenden Kapillare (D) oder im oberen Gefäß (B), durch die dadurch bewirkte Druckänderung die Temperatur der Granate im Bereiche von etwa  $170$  bis  $190^{\circ}$  C festzulegen. Bei gut arbeitendem Regulator beträgt die größte Temperaturschwankung  $\pm 2^{\circ}$  C, für den vorliegenden Zweck sicherlich genügend konstant, wobei seine Abhängigkeit vom Luftdruck belanglos ist.

Nach sehr langem Gebrauch wird der Regulator allmählich infolge immerhin verdampfenden Cymols weniger wirksam und es ist dann eine Neufüllung des Quecksilbergefäßes notwendig. Nach Entfernen der Drahtbefestigung (N) wird die Kapillare (D) aus dem Regulatorgefäß gehoben, an der Biegung (E) abgeschnitten und nach dem Entleeren, Reinigen und Neufüllen des Quecksilber-

gefäßes die Apparatur in der oben beschriebenen Weise wieder zusammengesetzt.

Dadurch, daß der Regulator auf der dem Experimentator abgewendeten Seite der Apparatur montiert ist, ist die Bruchgefahr sehr gering und die Angst davor jedenfalls verschwindend gegenüber dem Sicherheitsgefühl, daß die Temperatur des Bleisuperoxydes, sei es nun während dem Wägen der Absorptionsapparate oder dem oft länger dauernden Ausglühen der Verbrennungsröhre, sicher und dauernd die gewünschte bleibt. Vielleicht kann dieser kleine und recht brauchbare Apparat auch anderwärts gute Dienste leisten.

---