

- 4,579 mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4,365 mg 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 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 BaSO_4 = 12,98% S gef.;
ber. 12,84% S $\Delta = +0,14\%$.
- 5,111 mg Sulfonal : 10,498 mg BaSO_4 = 28,21% S gef.;
ber. 28,10% S $\Delta = +0,11\%$.
- 4,997 mg Sulfonal : 10,304 mg BaSO_4 = 28,33% S gef.;
ber. 28,10% S $\Delta = +0,22\%$.
- 4,779 mg Cystin : 9,266 mg BaSO_4 = 26,63% S gef.;
ber. 26,48% S $\Delta = +0,15\%$.
- 5,342 mg Cystin : 10,264 mg 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. EDER²⁰⁾, 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 entbehren¹⁾, „trotzdem es mehrfach Aufmerksamkeit in seiner Behandlung und Anwendung erfordert“. Einer seiner Mängel ist das Festhalten von Feuchtigkeit²⁾ 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

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

¹⁾ 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).

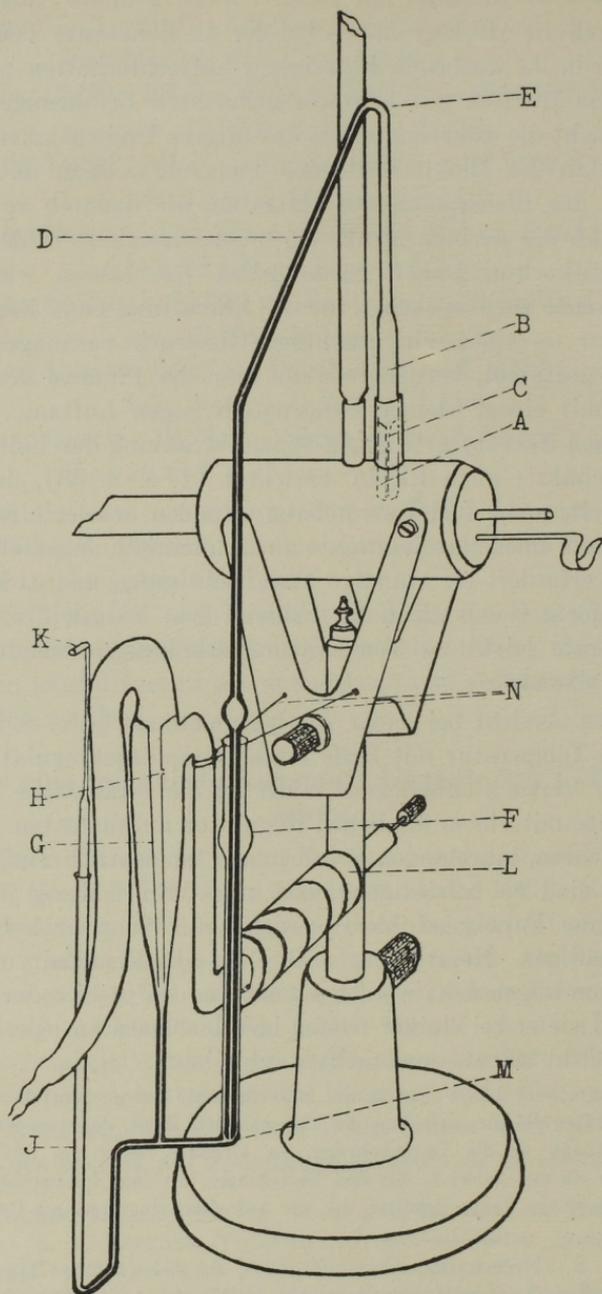
²⁾ PREGL, l. c. S. 37.

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 hat³⁾. 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

³⁾ 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's⁴⁾ 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

⁴⁾ 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° 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° 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.
