

Eine wesentliche Erweiterung des Anwendungsgebietes der mikroanalytischen Methoden wurde im Jahre 1913 durch ihre Ausdehnung auf Flüssigkeiten erreicht und in erster Linie für das schwierigste Gebiet ausgearbeitet, das der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

Die Wandlungen, die die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes in organischen Substanzen durchgemacht hat, waren dadurch veranlaßt, daß jede einzelne Bedingung, jede in den Kreis der Betrachtungen gezogene Abänderung durch eine große Zahl blinder Versuche und durch Analysen bekannter, bestimmt reiner Substanzen geprüft wurde. Über eine große Anzahl von Versuchsanordnungen, die sich bei diesen Prüfungen zwar als mehr oder weniger tauglich, aber weniger empfehlenswert erwiesen haben, soll im Nachstehenden überhaupt nicht berichtet werden, sondern das Hauptgewicht darauf gelegt werden, wie es und warum es zur Ausbildung der nun seit Jahren unter allen, auch den schwierigsten Umständen bewährten Methode gekommen ist. Aus diesem Grunde werde ich bei der Schilderung der zu ihrer Durchführung notwendigen Erfordernisse, Apparate und Utensilien auf die gemachten Erfahrungen des näheren eingehen. Daran anschließend soll die Vorbereitung der zu analysierenden Substanz für die Analyse und schließlich die Ausführung einer solchen selbst besprochen werden.

Der Sauerstoff, die Luft und die Schläuche für deren Zuleitung.

Der Sauerstoff wurde ursprünglich aus chlorsaurem Kalium und Braunstein in der üblichen Weise entwickelt. Bei der Kontrolle sämtlicher Bedingungen und aller Einflüsse, die sich bei der Kohlenstoffbestimmung geltend machen, hat es sich herausgestellt, daß auf diese Weise gewonnener Sauerstoff stets irreführende Gewichtszuwächse des Chlorcalciumrohres und des Kaliapparates hervorrief. Die Erscheinung trat hingegen bei Verwendung des aus flüssiger Luft hergestellten Sauerstoffes nicht auf und seither wird aus diesem Grunde für die Kohlenstoffbestimmung ausschließlich solcher verwendet. Aus Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelter Sauerstoff hat sich nur dann als brauchbar erwiesen, wenn er sehr langsam entwickelt, unmittelbar in eine Reihe gut

wirkender Kühler einzutreten gezwungen war und erst in vollkommen abgekühltem Zustande durch einen Schlauch in den Gasometer eingeleitet wurde. In den ursprünglichen Versuchen hat also der heiße Sauerstoff auf seinem Wege durch den Einleitungsschlauch diesem vermutlich kohlenstoff-wasserstoffhaltige Verbindungen entzogen und mitgeführt. Diese Erkenntnis war von außerordentlichem Werte für die Verfeinerung der mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen und erklärte mir erst eine Reihe von damals zwar bekannten, aber noch unaufgeklärten Erscheinungen; so z. B. die, daß eine tadellos aufgestellte Apparatur in einem anderen Laboratorium mit einwandfrei guten neuen Schläuchen konsequent zu hohe Werte sowohl bei der Analyse als im blinden Versuch gezeigt hat. Erst nach vielen Versuchen, also langem Durchleiten von Gasen durch die neuen Schläuche, ist diese Fehlerquelle verschwunden. Dies war für mich der Anlaß, alle Kautschukschlauchleitungen, die bei der Mikroanalyse auf dem Wege von den Gasometern bis zum Verbrennungsrohr zur Verwendung kommen, vorher einem künstlichen Alterungsprozeß zu unterziehen, indem durch sie im Trockenschranke während einer Stunde Luft von 100—110° mit der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt wird. Nach dieser „künstlichen Alterung“ neuer Schläuche sind diese ohne weiteres bei der Kohlenwasserstoffbestimmung für die Zufuhr reiner Luft und reinen Sauerstoffs verwendbar.

Aus den besprochenen Gründen ist es sehr bequem und empfehlenswert, die längeren Zufuhrleitungen für die genannten Gase aus dünnen Bleiröhren anzulegen, durch die man vor ihrer ersten Verwendung Alkohol und dann Wasser durchdestilliert, um etwaige störende Verunreinigungen gänzlich zu entfernen und nur an jenen Stellen gealterte Kautschukschläuche anzubringen, wo entweder eine größere Beweglichkeit oder die Anwendung eines Quetschhahnes unvermeidlich ist.

Auch die für die Analyse verwendete Luft erfordert eine gewisse Beachtung; denn es hat sich gezeigt, daß die Verwendung mit Dämpfen organischer Lösungsmittel geschwängelter Laboratoriumsluft, wie nicht anders zu erwarten, auch positive Gewichtszuwächse im blinden Versuch und etwas erhöhte Analysenresultate bedingt. Aus diesem Grunde wird die Luft zur Füllung des Luftgasometers im Freien z. B. bei einem offenen Fenster entnommen.

Es ist selbstverständlich, daß sehr fein regulierbare Druckreduzierventile in Stahlflaschen die unmittelbare Entnahme komprimierter Gase gestatten.

Der Druckregler.

Die schon frühzeitig (1912) gewonnene Erkenntnis, daß für das Gelingen einer Analyse eine entsprechende minimale Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe mit den einzelnen Teilen der Rohrfüllung unerlässlich ist, machte es notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß in gleichen Zeiten immer gleiche Mengen der zu verbrennenden Dämpfe den Querschnitt des glühenden Rohres passieren. Diese Geschwindigkeit ist in hohem Maße von dem Druck des zuströmenden Sauerstoffes oder der Luft abhängig. Zur Regulierung solcher Gasströme bedient man sich im allgemeinen entsprechender Quetschhähne an Schlauchleitungen, und ich selbst habe mich bei meinen Versuchen, die in meiner ersten schon öfter erwähnten Publikation beschrieben sind, der Quetschhahnregulierung bedient. Mit der zunehmenden Verfeinerung der Analyse war es aber dringend geboten, Sicherungsvorkehrungen zu finden, die auch bei einer unvorsichtigen Handhabung des Quetschhahnes eine unvorhergesehene Druck- und infolgedessen Geschwindigkeitssteigerung der zugeführten Gase unmöglich machen.

In höchst vollkommener Weise erfüllt dies der auf einem Brette montierte Druckregler *DR*, welcher im wesentlichen aus zwei Glockengasometern besteht, von denen der eine für die Zufuhr der Luft, der andere für die Zufuhr des Sauerstoffes bestimmt ist. Jeder besteht aus einer auf dem Brett befestigten 240 mm hohen und etwa 60 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasflasche, die etwa bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt wird, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, und deren Mündung mit übergestülpter Holzkappe versehen ist. Durch die zentrale Bohrung der Holzkappe läßt sich die eigentliche Gasometerglocke in der Höhe verschieben, wobei sie von drei Metallfedern gehalten wird. Diese Gasometerglocke besteht im wesentlichen aus einer 20 mm im Durchmesser messenden, 200 mm langen Glasröhre, in deren Innerem eine enge Glasröhre von oben, wo sie angeschmolzen ist, bis zu ihrem unten offenen Ende reicht. Diese axial gelegene, für die Zuleitung des Gases bestimmte Glasröhre ist in ihrem äußeren