

gestaltet sich besonders einfach insofern, als durch Zurückwägung des Schiffchens nach erfolgter Verbrennung der Gehalt der Substanz an dem betreffenden Metall unmittelbar und mühelos zu den Ergebnissen der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung hinzukommt. Auch Kupferbestimmungen können in dieser Weise, wenn die Verbrennung sehr vorsichtig gemacht wird und es niemals zu einer Abscheidung metallischen Kupfers infolge Sauerstoffmangels kommt, ausgeführt werden, denn das Kupfer bleibt dann ausschließlich als Kupferoxyd im Schiffchen zurück und läßt sich daraus durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure restlos entfernen. Ist es jedoch in einem Momente der Verbrennung zur Bildung von metallischem Kupfer gekommen, dann besteht die Gefahr der Bildung einer Legierung mit dem Platin des Schiffchens, und neben dem zu niedrigen Kupferwert hat man es dann auch mit einer bleibenden Schädigung des angewendeten Schiffchens zu tun. Viel gefahrloser und daher sicher läßt sich das Eisen in Eisensalzen bestimmen, wobei es schließlich als Ferrioxyd zur Wägung kommt.

### **Die Ausführung der Kohlenstoff - Wasserstoff - Bestimmung unter Benutzung des Quecksilbergasometers.**

Der Vollständigkeit halber und weil vielleicht die Sache ein gewisses historisches Interesse beansprucht, und um auch dem Wunsche meines lieben Kollegen J. Herzig in Wien zu entsprechen, möchte ich darauf hinweisen, daß ich bei meinen ersten gelungenen Versuchen, den Kohlenstoff und Wasserstoff in kleinen Mengen organischer Substanzen zu bestimmen, infolge zu geringer Länge der Rohrfüllung genötigt war, die bei der Verbrennung aus dem Kaliapparat austretenden Gase, welche damals noch etwas Unverbranntes enthalten haben, in einem Quecksilbergasometer zu sammeln, um sie nochmals durch das glühende Verbrennungsrohr durchzuschicken. Dieser Vorgang ist bei genauerer Betrachtung nicht vollkommen gleichwertig den Vorgängen bei der Verbrennung derselben Substanz mit reichlicherer Rohrfüllung; denn die in dem Quecksilbergasometer aufgesammelten Verbrennungsgase sind, nachdem sie das erstemal den Kaliapparat passiert, völlig frei von Kohlendioxyd, und es wäre denkbar, daß die Beseitigung dieses Reaktionsproduktes in ganz

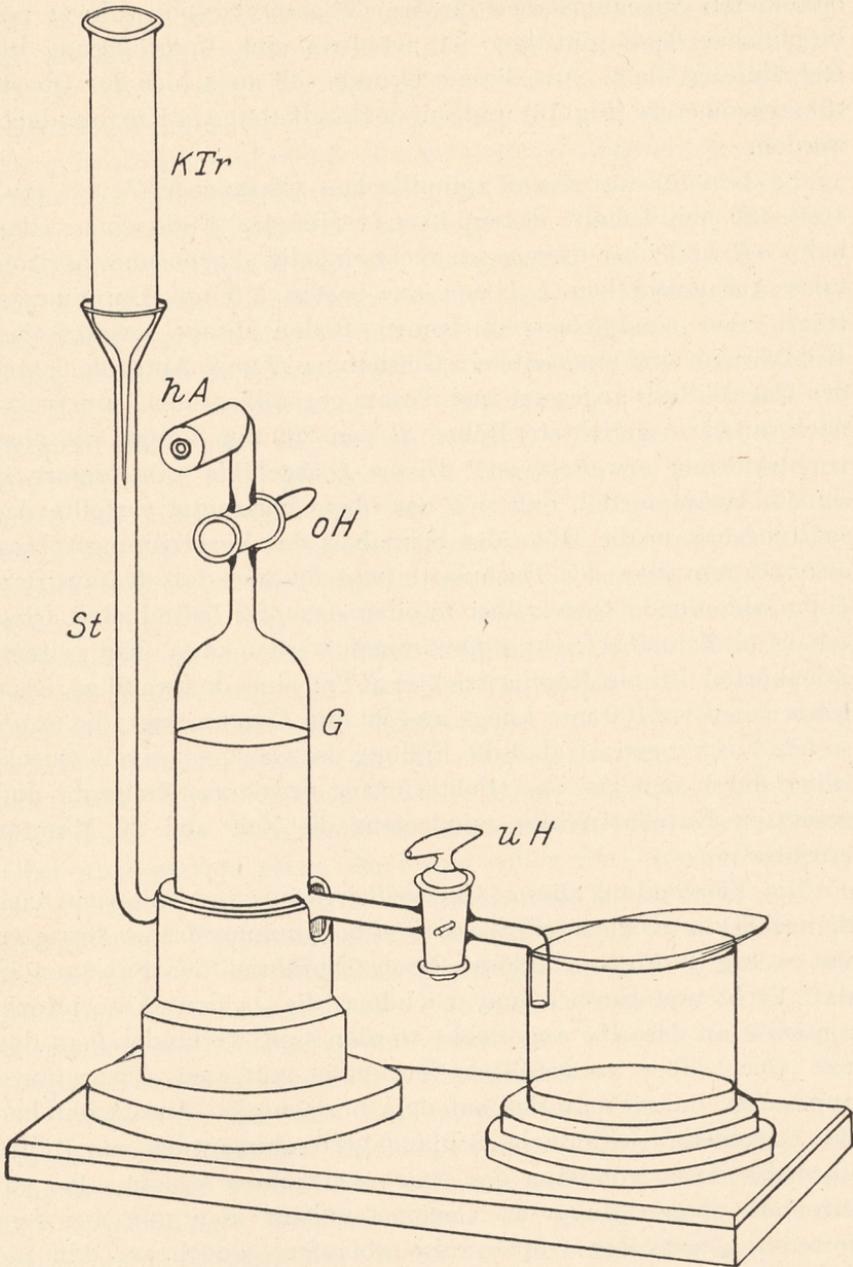


Fig. 16. Quecksilbergasometer. ( $\frac{1}{2}$  natürl. Größe.)

*G* Gasometer, *oH* oberer, *uH* unterer Hahn, *St* Steigrohr, *hA* horizontales Ansatzröhrchen, *KTr* Kapillartrichter.

besonderen Ausnahmefällen für die völlige Oxydation schwer verbrennlicher Gase günstiger ist als etwa eine Vergrößerung der Rohrfüllung allein. Aus diesem Grunde soll auch hier des Quecksilbergasometers (Fig. 16) und seiner Handhabung in Kürze gedacht werden.

Er besteht aus einem zylindrischen Glaskörper  $G$  von etwa 100—120 ccm Inhalt, dessen oben verjüngtes Ende einen Glashahn  $oH$  und über diesem ein rechtwinkelig abgebogenes horizontales Ansatzröhrchen  $hA$  von am besten 3,5 mm Durchmesser trägt. Am rund abgeschmolzenen Boden dieses zylindrischen Hohlkörpers sind einerseits ein Glashahn  $uH$  zum Abtropfenlassen des Quecksilbers angesetzt und diesem gegenüber eine 7 mm weite, nach aufwärts gerichtete Röhre  $St$  von 200 mm Länge, die oben trichterförmig erweitert ist. Dieses Glasgebilde ruht derart in seinem Holzunterteil, daß sich das obere horizontal gestellte Ansatzröhrchen in die Höhe des Schnabels des Verbrennungsrohres, also 215 mm über der Tischplatte befindet und daß das aus dem Hahn ablaufende Quecksilber in einer darunter befindlichen Glasschale mit Schnabel leicht aufgesammelt werden kann. Ein weiterer Zubehörteil ist ein Kapillartrichter  $KTr$ : eine dickwandige Glasröhre von etwa 100 mm Länge und 20 mm Durchmesser, die unten so fein ausgezogen ist, daß die Füllung des Gasometers mit Quecksilber durch den auf das trichterförmig erweiterte Steigrohr aufgesetzten Kapillartrichter mindestens die Zeit von 20 Minuten erfordert.

Die Verwendung dieses Quecksilbergasometers läßt sich nach dem über die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bisher Gesagten mit wenig Worten schildern: Nach Einführen der Substanz in das Verbrennungsrohr, und nachdem die beiden Absorptionsapparate an dasselbe angesteckt worden sind, verbindet man den mit Quecksilber vollgefüllten Gasometer mit den Absorptionsapparaten, indem man das auf dem horizontalen Ansatzröhrchen des Gasometers befindliche Schlauchverbindungsstück zur Hälfte über das Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres schiebt. Bei geöffnetem oberem Hahn des Gasometers läßt man nun aus dem unteren Quecksilber tropfenweise ablaufen, jedoch so, daß nie mehr als 2 Tropfen in der Sekunde fallen. Das Steigrohr des Gasometers gestattet es, den im Innern desselben und der Absorptionsapparate herrschenden Druck jederzeit zu kontrollieren. Er

darf nach dem schon früher ausführlich Besprochenen nie größer sein als der Atmosphärendruck, d. h. die Quecksilberkuppe im Steigrohr darf nie höher stehen als das Niveau im Gasometer selbst. Sie soll auch während der Verbrennung niemals tiefer als 5 mm sinken (dies entspricht ungefähr der Niveaudifferenz [60 mm Wasser], welche bei der Mariotteschen Flasche in der Regel in Anwendung kommt). In gewohnter Weise erfolgt die Verbrennung der Substanz. Zur Zeit der größten Kohlendioxydabsorption beginnt der Druck im Gasometer rapid zu sinken, und man ist genötigt, um einen übermäßig verminderten Innendruck zu vermeiden, den Auslaufhahn des Gasometers auf so lange zu schließen, bis das Niveau im Steigrohr sich wieder zu erheben beginnt, worauf man das Quecksilber wieder in einer Menge von 2 Tropfen in der Sekunde austreten läßt. Ist unterdessen die Substanz völlig verbrannt und der leere Teil des Verbrennungsrohres nochmals mit dem beweglichen Brenner durchgeglüht worden, so schließt man zuerst beide Hähne des Gasometers und zieht das U-Rohr mit dem Blasenähler samt dem darauf befindlichen Schlauchstück von der im Kautschukpfropf des Verbrennungsrohres steckenden Thermometerkapillare ab. Hierauf löst man die Verbindung zwischen dem Ansatzröhrchen des Gasometers und des Natronkalkrohres durch Zurückschrauben des Schlauchverbindungsstückes auf das Ansatzrohr des Gasometers. Die über Quecksilber abgesperrten Gase, die bisher schon die Absorptionsapparate einmal passiert haben, schickt man ein zweites Mal durch das glühende Verbrennungsrohr, nachdem man den Gasometer auf die andere Seite desselben übertragen und ihn genau so wie früher mit dem Ansatzrohr des Natronkalkrohres hier durch Darüberziehen des Schlauchverbindungsstückes mit der konisch verjüngten Thermometerkapillare verbunden hat.

Durch Aufsetzen des Kapillartrichters, Öffnen des oberen Hahnes und Eingießen des abgetropften Quecksilbers in den Kapillartrichter werden die aufgesammelten Verbrennungsgase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit in das glühende Verbrennungsrohr hineingetrieben. Wenn der Gasometer bis zum oberen Hahn mit Quecksilber vollgelaufen ist, stellt man wieder die ursprüngliche Anordnung her, d. h. man verbindet das U-Rohr mit dem Blasenähler mit der konischen Kapillare einerseits und

den Gasometer mit dem Natronkalkrohr andererseits, worauf man nach Einschaltung von Luft an Stelle des früher benutzten Sauerstoffes den Quecksilbergasometer mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde völlig auslaufen läßt. Hernach können die Absorptionsapparate abgenommen und zur Wägung gebracht werden.

#### IV. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes in kleinen Mengen organischer Substanzen (Mikro-Dumas).

In meiner schon wiederholt angeführten Abhandlung über die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen habe ich auch eine Stickstoffbestimmung ausführlich beschrieben, bei welcher ein Gasvolumen erhalten wird, dessen zehnten Teil wir stets abziehen mußten, um jenes Gasvolumen zu finden, welches den richtigen Stickstoffwert ergab. Die Ursache dieses Zuviel im abgelesenen Stickstoffvolumen bezog ich anfänglich allein auf die raumbeschränkende Wirkung der der Rohrwandung des Mikroazotometers anhaftenden 50 proz. Kalilauge. Später ausgeführte direkte Bestimmungen haben nun ergeben, daß die raumbeschränkende Wirkung der 50 proz. Kalilauge in Röhren gleicher Dimension, wie die Meßröhre des neuen Präzisionsmikroazotometers nur rund 2% (1,70%) des abgelesenen Volumens ausmacht.

Die Bestimmung dieses Wertes erfolgte in der Weise, daß solche an einem Ende verschlossene Röhren einmal aus einer Bürette, wie ich sie für die Ausführung des Mikro-Kjeldahl verwende, bis zu ihrer Mündung mit ebenem Niveau mit Wasser vollgefüllt wurden, das andere Mal nach dem Trocknen zuerst mit 50 proz. Kalilauge, und nach Auslaufen dieser neuerlich aus derselben Bürette mit Wasser vollgefüllt wurden. Die Differenz beider Wasserwerte ergab im Mittel einen Wert von 1,70% des Rauminhaltes der Röhre.

Es entfallen daher bei der früher beschriebenen Stickstoffbestimmungsmethode 8 Prozent des entbundenen Gases auf andere Einflüsse, die ich unter den damaligen Umständen als „unvermeidlich“ ansehen mußte. Eine Anzahl von Erfahrungen haben allmählich diese Einflüsse, ihre stete Proportionalität mit der Stickstoffmenge und der Substanzmenge erkennen lassen