

verbogene Zeigerspitze läßt sich bei sorgsamer Arbeit mit Hilfe der Pinzette wieder in Ordnung bringen.

Trifft keine dieser vier Ursachen zu, so liegt der Fehler in der Schneide, z. B. durch Aufschlagen der Schneide auf das Lager infolge eines Stoßes. In diesem Falle muß die Waage durch einen Fachmann oder durch die Fabrik repariert werden.

Zeigt eine Waage eine stark verminderte Empfindlichkeit, so läßt man ihre Einregulierung ebenfalls nur durch einen Fachmann oder die Fabrik durchführen. Die Regulierung erfolgt durch Verstellen der zwei gegeneinander gezogenen Schrauben *E*.

Im allgemeinen halten die mikrochemischen Waagen ein größeres Maß an Beanspruchung aus als man ihnen infolge ihrer feinen Konstruktion zumuten würde. Bei älteren Modellen, welche noch kein Gegengewicht für das Fenster haben, sondern eine seitlich angebrachte Feder, ist das Anbringen eines einfachen Gegenzuges an der Außenseite der Waage sehr zu empfehlen. Beschädigungen der Waage infolge Herabfallen des Fensters sind sehr häufig.

Mikrochemische Waagen können durch die Firmen W. H. F. Kuhlmann in Hamburg, P. Bunge in Hamburg, Satoriuswerke A. G. in Göttingen, Starke und Kammerer A. G. in Wien bezogen werden. Im Handel werden auch mikrochemische Waagen ohne Fabrikmarke vertrieben. Ein Ankauf solcher Waagen ist im eigenen Interesse prinzipiell abzulehnen.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

Die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes wurde nach dem Vorbild der makroanalytischen Methoden von J. Liebig und M. Dennstedt geschaffen. Die gewogene Substanz wird im Sauerstoffstrome verbrannt, die Verbrennungsgase über glühendes Kupferoxyd geleitet, das gebildete Wasser und die gebildete Kohlensäure in gewogenen Absorptionsapparaten, welche mit Chlorcalcium bzw. Natronkalk beschickt sind, aufgefangen. Zur Zurückhaltung saurer Verbrennungsgase (Stickstoff-, Halogen- und Schwefelverbindungen) dient Bleidioxyd. Die erste Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurde von F. Pregl geschaffen; ihre Besonderheiten und Abweichungen gegenüber den makroanalytischen Methoden seien nachstehend besprochen.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach F. Pregl.¹⁾

Die Bestimmung ist für Analysen von zwei bis sechs Milligramm Substanz ausgearbeitet. Die Verkleinerung der Apparatur wird am besten durch das Verbrennungsrohr zum Ausdruck gebracht, welches bei einer Länge von 50 bis 60 cm ein Lumen von 0,7 cm aufweist. Das Verbrennungsrohr weicht von den Röhren der Makroanalyse insofern ab, als es nur an der Mündung mittels eines Kautschukstopfens verschlossen wird, während das den Absorptionsapparaten zugewandte Ende schnabelförmig ausgezogen ist und im Durchmesser an die Ansatzröhrchen der Absorptionsapparate paßt.

Prinzipiell neu ist die Anwendung der Gase (Sauerstoff und Luft) unter geringem Druck. Im Schnabelstück der Verbrennungsröhre befindet sich ein festgestopfter Asbestpfropf, sogenannter Bremspfropf, welcher dem durchziehenden Gase einen Widerstand entgegensetzt, wodurch es zu einem kleinen Überdruck der Gase im Verbrennungsrohr kommt. Dieser Überdruck wird vor dem Eintritt des Gases in das Verbrennungsrohr mit einem Druckregler gemessen bzw. eingestellt. Der Druckregler besteht aus einer einseitig geschlossenen zylindrischen Röhre, welche in Wasser taucht. Das Gas nimmt seinen Weg durch die Röhre. Steht das Gas unter Druck, wird das Wasser aus dem Zylinder gedrängt, bis schließlich das Gas selbst durch die untere Öffnung entweicht. Je tiefer der Zylinder in das Wasser eintaucht, bzw. je höher die durch das Gas verdrängte Flüssigkeitssäule ist, umso größer ist der Druck. Durch die Anwendung des Gasüberdruckes im Verbrennungsrohr wird der quantitative Verlauf der Verbrennung bzw. Oxydation unterstützt.

Die Geschwindigkeit des durchziehenden Gases ist nicht beliebig; sie wurde von F. Pregl mit 4 ccm pro Minute als günstigste Gasgeschwindigkeit festgelegt und wird mit Hilfe einer kleinen Waschflasche (Blasenzähler) gemessen.

Die Rohrfüllung besteht (vom Schnabel beginnend) aus dem Bremspfropf, einer Schicht Bleidioxid, einer Schicht feinen Silberdrahtes und schließlich der eigentlichen Oxydationsfüllung, einem Gemisch von drahtförmigen Kupferoxyd und pulvrigem Bleichromat. Diese Rohrfüllung, von Pregl als „Universalfüllung“ bezeichnet, ist so gedacht, daß die Oxydationsschicht durch die gleichzeitige Anwesenheit von Bleichromat die Schwefelgase zurückhält, das Silber Halogenverbindungen aufnimmt und

¹⁾ F. Pregl, l. c.

das Bleidioxyd für die Aufnahme von Stickoxydgasen vorbehalten bleibt.

Durch die Verwendung des Bleidioxydes, welches sehr stark Wasser adsorbiert und bei bestimmten Temperaturen einen bestimmten Wassergehalt beibehält, mußte ein eigener Apparat geschaffen werden, welcher diesen Teil der Rohrfüllung temperaturkonstant hält. Es ist dies die „Hohlgranate“, ein geschlossener hohler Metallmantel, der über das Verbrennungsrohr geschoben wird und mit einem Kühlrohr versehen ist. Der Mantel ist teilweise mit einer höher siedenden Flüssigkeit, z. B. Cymol, Anilin, Dekalin, oder einer Petroleumfraktion gefüllt, welche durch eine kleine Flamme im Sieden erhalten wird. In die Granate ist ein verschiebbarer Kupferbügel eingelassen, welcher auf das benachbarte Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres die Wärme überträgt und die Kondensation von Wasser verhindert.

Die von Pregl geschaffenen Absorptionsapparate sind stabförmig, damit sie leicht gereinigt und bequem gewogen werden können. Die Apparate haben keinen Hahnverschluß; der Abschluß nach außen erfolgt durch kapillare Verengungen der Ansatzröhrchen. Diese Apparate bedingen zwei weitere Erfordernisse: Da sie offen gewogen werden, muß nach vollendeter Verbrennung im Sauerstoffstrom die ganze Apparatur mit Luft ausgespült werden. Es sind daher zwei Gasometer erforderlich, desgleichen zwei Druckregler. Durch die kapillaren Verengungen wird ferner dem Gasstrom ein Widerstand entgegengesetzt, der an den Verbindungsstellen zur Auswirkung kommt. Um die Inanspruchnahme der Verbindungsschläuche zu vermeiden, wird an die Absorptionsapparate eine Mariottesche Flasche angeschlossen. Der Hebel der Mariotteschen Flasche wird soweit gesenkt, daß die durch die Kapillaren hervorgerufenen Widerstände wieder aufgehoben werden.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl bringt somit eine Reihe neuer Einrichtungen: Bremspfropf, Druckregler, geeichter Blasenähler, Hohlgranate, offene Absorptionsapparate, zwei Gasometer und die Mariottesche Flasche. Außer diesen Apparaten erfordert die Methodik noch Messung der Gasgeschwindigkeit, Berücksichtigung der Reinheit der Gase, (Fehlerquellen durch Schläuche und so weiter), welche bei der makroanalytischen Bestimmung vernachlässigt werden können.

Durch die Apparatur Pregls wurde zum erstenmal der Beweis erbracht, daß es möglich ist, in Substanzmengen von 2 bis 3 mg den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt quantitativ einwandfrei zu bestimmen. Alle Fortschritte in der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-

bestimmung bauen sich auf die Grundlage der Preglschen Apparatur und der mit ihr gemachten Erfahrung auf.

Die Durchführung der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl erfordert viel Erfahrung, Sorgfalt und Erziehung in analytischer Hinsicht, gibt jedoch sehr gute Resultate, wenn die Apparatur neu in Betrieb gesetzt und ständig benützt wird. Die Nachteile der Apparatur kommen zur Geltung, sobald diese längere Zeit unbenützt gestanden ist. Dann zeigt sich, daß gutfunktionierende Apparaturen wieder Blindwerte ergeben, das heißt, bei Analysen ohne Substanz unzulässige Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate aufweisen. Man prüft oft mehrere Tage die Apparatur, sucht nach der Fehlerquelle und erhält schließlich brauchbare Blindwerte ohne die eigentliche Fehlerquelle aufgefunden zu haben. Ob die Apparatur dann weiters für Analysen von halogen-, stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen brauchbar ist, kann nur durch die Analyse reiner Testsubstanzen festgestellt werden; es kommt vor, daß trotz zufriedenstellender Blindwerte dies nicht zutrifft.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist durch das Verhalten des Bleidioxides bedingt. Bleidioxid ist nicht nur befähigt die sauren Gase der Stickstoff-, Halogen- und Schwefeloxydationsprodukte aufzunehmen, es absorbiert auch quantitativ Joddämpfe und nimmt bei Zimmertemperatur Kohlensäure, Feuchtigkeit und organische Substanzdämpfe auf. Von diesen Eigenschaften ist die Aufnahme von Kohlensäure bei Zimmertemperatur von größter Bedeutung. Durch Erhitzen des Präparates wird die Kohlensäure wieder abgegeben; bei Anwendung der Hohlgranate (180 Grad C) dauert es oft einige Tage. Zum völligen Verschwinden der Blindwerte scheint es nie zu kommen. Werden bei einer Verbrennung saure Gase durch das Bleidioxid aufgenommen, und dies erfolgt quantitativ schon durch ganz geringe Mengen Bleidioxid, so können dadurch größere Mengen gebundenes Kohlendioxid in Freiheit gesetzt werden und die Analyse von Stickstoff-, Halogen- oder Schwefelverbindungen ergibt zu hohe Kohlenstoffwerte, obwohl der Blindversuch den Anforderungen entspricht.

Wie früher erwähnt, fallen diese Störungen bei frisch beschickten Apparaturen, die späterhin ständig in Betrieb gehalten werden, fort. Dem Bleidioxid sind infolge der kurzen Arbeitspausen, während welcher das Präparat überdies unter Druck der gereinigten Luft steht, keine Möglichkeit gegeben, Verunreinigungen durch Adsorption aufzunehmen. Erst die Erschöpfung des Präparates nach einer Reihe von Analysen kann neuerlich Störungen hervorrufen. Der Eintritt teilweiser Erschöpfung des

Bleidioxydes läßt sich nur durch Fehlanalysen reiner Testsubstanzen feststellen.

Da die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffapparatur oft nur fallweise, nach längeren Pausen in Betrieb gesetzt wird, ergeben sich in vielen Fällen Schwierigkeiten bei der Durchführung der Bestimmungen. Das langwierige Arbeiten an der Apparatur, um diese in Ordnung zu bringen, vor allem aber die Unsicherheit der Analysenresultate bei Apparaturen, die nur zeitweise benützt werden, lassen sich nur durch eine Rohrfüllung umgehen, bei welcher das Bleidioxyd leicht ausgetauscht und zweckentsprechend vorbehandelt werden kann. Die Durchführung dieser Bedingung, welche von einer weiteren weitgehenden Abänderung der Apparatur begleitet ist, wird im folgenden Abschnitt besprochen.

Die Preglsche Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ist außer der Originaldarstellung in seinem Lehrbuche „Die quantitative organische Mikroanalyse“ bereits in einer Reihe von Hand- und Laboratoriumsbüchern vollständig wiedergegeben worden. Aus diesem Grunde wird von einer nochmaligen ausführlichen Wiedergabe der Methode Abstand genommen.

Eine Reihe bemerkenswerter Abänderungen der Preglschen Originalmethodik ist in C. Weygands Buch „Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung“ (Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1931) in ausführlicher Weise wiedergegeben.

Vereinfachte Apparatur zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach A. Friedrich.¹⁾

Die vereinfachte Apparatur stellt in allen Punkten die logische Weiterentwicklung der Preglschen Apparatur dar. Für das verlässliche Funktionieren derselben waren folgende Punkte maßgebend:

1. Die fixe Rohrfüllung entfällt, an ihre Stelle tritt ein Platinkontakt. Zur Verbrennung von Stickstoff-, Halogen- oder Schwefelverbindungen wird das Bleidioxyd in zwei Schiffchen vorgelegt und unmittelbar vor einer Reihe aufeinanderfolgender Bestimmungen durch Erhitzen gereinigt. Der Bremspfropf als sehr zweckdienliche Einrichtung wird beibehalten. Sämtliche

¹⁾ Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Mikrochemie 10, 329 (1931).

Fehlerquellen durch Rohrfüllung und Bleisuperoxyd sind dadurch ferngehalten.

2. Die Absorptionsapparate sind von der gleichen Form wie die bewährten Apparate Pregls, jedoch durch Hähne verschließbar und ohne kapillare Verengungen an den Ansatzröhren. Sie leisten dem Gasstrom keinen Widerstand; die Mariottesche Flasche wird daher entbehrlich. Da sie mit Sauerstoff gefüllt gewogen werden können, entfällt ein Gasometer. Fehlerquellen durch atmosphärische Einflüsse kommen nicht in Betracht.

3. An Stelle des Druckreglers tritt ein kleiner Apparat, der Gasströmungsmesser, welcher die genaue Einstellung des Gasstromes und die direkte Ablesung der jeweiligen Gasgeschwindigkeit ermöglicht.

4. Das U-Rohr, dessen Schenkel mit Chlorcalcium bzw. Natronkalk gefüllt sind und das zur Reinigung des Sauerstoffes dient, ist mit Hähnen versehen, so daß sowohl die Feuchtigkeit von außen ferngehalten, wie auch der gegenseitige Feuchtigkeitsaustausch der Präparate verhindert wird, so lange die Apparatur außer Betrieb steht.

5. Zur Reinigung des Sauerstoffes kann das Katalysatorröhrchen von Böck-Beaucourt¹⁾ verwendet werden, welches organische Verunreinigungen zu Kohlensäure und Wasser verbrennt.

6. Die Verbrennung der Substanz erfolgt nicht im Platinschiffchen, sondern nach einer neuen Methode in kleinen Hartglasröhrchen, wodurch eine weitgehende Entlastung des Platinkontaktes erzielt wird. Diese Methodik erleichtert die Leitung des Verbrennungsprozesses und sichert den quantitativen Verlauf desselben.

Die Apparatur.

Die Apparatur ist in Abb. 4 wiedergegeben und besteht aus drei Teilen: die Zuleitungsapparatur, das Verbrennungsrohr und die Absorptionsapparate.

Die Apparate, welche sich zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr befinden, haben den Zweck, den Sauerstoffstrom in einer Geschwindigkeit von 4 ccm pro Minute und in vollkommen reinem Zustande dem Verbrennungsrohre zuzuführen. Die Zuleitungsapparatur besteht aus drei aneinandergeschlossenen Apparaten: dem Gasregulator, dem Katalysatorröhrchen und dem U-Rohr.

¹⁾ Mikrochemie 6, 133 (1928).

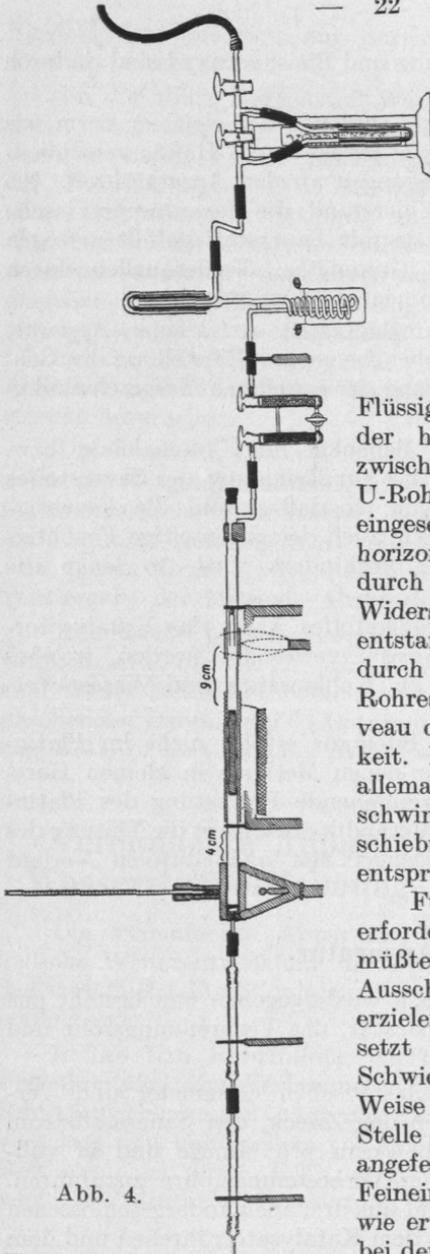


Abb. 4.

Der Gasregulator. Zur Messung der Gasgeschwindigkeit wird ein Apparat nach dem Prinzip des Gasströmungsmessers von Riesenfeld¹⁾ verwendet. Diese Gasströmungsmesser bestehen aus einer horizontalen Röhre, an welche in senkrechter Richtung ein U-Rohr angeschmolzen ist, das bis zur halben Höhe mit einer

Flüssigkeit gefüllt wird. In dem Teil der horizontalen Röhre, welcher zwischen den beiden Mündungen des U-Rohres liegt, ist eine Kapillare eingesetzt. Strömt Gas durch die horizontale Röhre, so wird diesem durch die kapillare Verengung ein Widerstand entgegengesetzt. Der entstandene Gasdruck pflanzt sich durch den einen Schenkel des U-Rohres fort und verschiebt das Niveau der darin befindlichen Flüssigkeit. Durch Messung wird ein für allemal ermittelt, welcher Gasgeschwindigkeit eine bestimmte Verschiebung der Flüssigkeitsmenisken entspricht.

Für die in der Mikroanalyse erforderlichen Gasgeschwindigkeiten müßte, um einen entsprechenden Ausschlag der Flüssigkeitssäule zu erzielen, eine Haarkapillare eingesetzt werden. Diese technische Schwierigkeit wurde in einfacher Weise dadurch behoben, daß an Stelle einer Kapillare ein Hahn mit angefeilter Bohrung (sogenannte Feineinstellung) verwendet wurde, wie er seinerzeit zur Gasregulierung bei der Mikro-Stickstoffbestimmung

¹⁾ E. H. Riesenfeld, Chem. Ztg. **42**, 510 (1918); Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, IV. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1925.

(Dumas) von Pregl eingeführt wurde. Durch einfache Drehung dieses Hahnes läßt sich nun jeder gewünschte kapillare Widerstand einstellen, wodurch der Gasströmungsmesser für jeden Bereich regulierbar zum Universalströmungsmesser wird.

In Abb. 5 ist der Apparat, welcher Gasgeschwindigkeitsmesser und Druckregler gleichzeitig ist, wiedergegeben. Er hat außer dem Hahn H_1 , welcher die Kapillare ersetzt, noch den Hahn H_2 , der ebenfalls Feineinstellung besitzt. Beide Hähne werden ganz schwach mit Vaseline gefettet¹⁾. Das U-Rohr ist der Bequemlichkeit halber ein Stück für sich und mit dem oberen Teil des Apparates durch Druckschläuche verbunden. Die Röhren stoßen im Kautschukschlauch zusammen. Als Meßflüssigkeit dient Paraffinum liquidum, welches mit etwas Sudan angefärbt ist. Die Skala ist verschiebbar.

Zur Eichung des Strömungsmessers läßt man in der Richtung von Hahn H_2 her Sauerstoff durchströmen und verbindet das entgegengesetzte Ende mit der Mariotteschen Flasche²⁾. Zunächst stellt man den Hahn H_1 auf volle Öffnung und reguliert den Hahn H_2 so ein, daß ungefähr 4 ccm Gas pro Minute durchströmen, gemessen am abtropfenden Wasser der Mariotteschen Flasche, deren Hebel vorher so weit gesenkt wird, daß die ganze Einleitungsröhre mit Luft gefüllt ist. Dann dreht man den Hahn H_1 so weit zu, daß die im U-Rohr befindliche Flüssigkeit genau um 20 mm vom Niveau abweicht. Die Feinregulierung des Hahnes erfolgt am besten durch Klopfen an der Hahnspindel mittels eines Hornlöffels oder eines kleinen Holzstieles. Durch die Drosselung des Hahnes H_1 wird die Gasgeschwindigkeit vermindert; man mißt die Gasgeschwindigkeit durch einige Minuten (Mariottesche Flasche) und berechnet das pro Minute durchgegangene Volumen.

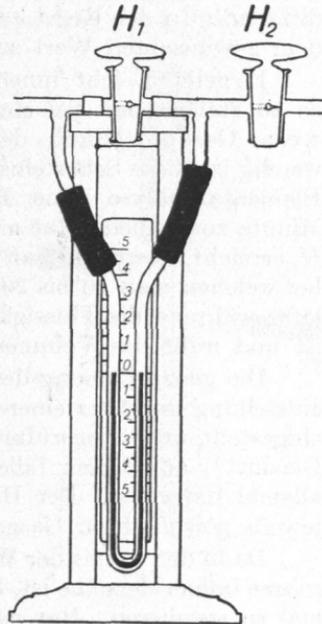


Abb. 5.

¹⁾ Beim Hahn H_1 läßt man die Spindel in der Mitte fettfrei, um den Gaskanal vollkommen rein zu halten. In das Zu- und Ableitungsröhrchen gibt man etwas Watte als Staubfilter.

²⁾ Mariottesche Flasche s. S. 39.

Für die weitere Einstellung kann man sich schon der Ableseung an der Skala bedienen. Findet man z. B., daß nach der ersten Einstellung des Hahnes H_1 auf 20 mm Niveaudifferenz nur 3,7 ccm Sauerstoff pro Minute durchgehen, so dreht man den Hahn H_2 etwas stärker auf (vorsichtig klopfen), bis die Flüssigkeit im U-Rohr auf 22 mm steigt (1 mm ist ungefähr 0,2 ccm) und reguliert anschließend wieder den Hahn H_1 auf 20 mm Niveaudifferenz. In der Regel kommt man mit der zweiten Einstellung dem gewünschten Wert schon sehr nahe.

Es gelingt leicht, innerhalb einer halben Stunde den Hahn H_1 so zu stellen, daß bei einer Niveaudifferenz von 20 mm genau 4 ccm Gas pro Minute den Apparat passieren. Unbedingt notwendig ist diese Scharfeinstellung nicht, da es für die Zwecke der Elementaranalyse ohne Belang ist, ob 3,9 oder 4,1 ccm pro Minute zuströmen. Hat man die richtige Einstellung des Hahnes H_1 erreicht, überprüft man dieselbe nochmals durch einen Versuch, bei welchem man 10 bis 20 Minuten lang Sauerstoff durchströmen läßt, während die Flüssigkeitssäule genau um 20 mm verschoben ist und mißt das Volumen.

Die ganze Eichung des Strömungsmessers bedarf bei Scharfeinstellung ungefähr einer Stunde Zeit. Ist der Hahn H_1 richtig eingestellt und überprüft, läßt man einige Tropfen Krönigschen Glaskitt¹⁾ auf diesen fallen, wodurch seine Einstellung ein für allemal fixiert ist. Der Hahn H_2 bleibt für die Einstellung der jeweils gewünschten Gasgeschwindigkeit beweglich.

Da in der Praxis der Widerstand des geheizten Verbrennungsröhres immer derselbe ist, braucht man den Hahn H_2 nur manchmal zu regulieren. Hat nach mehrstündigem Betrieb der Druck des Gasometers nachgelassen, so sinkt die Flüssigkeit im Strömungsmesser um einige Millimeter; durch Klopfen an der Hahnspindel H_2 wird die Gasgeschwindigkeit wieder einreguliert.

Veränderungen der Gasgeschwindigkeit während der Verbrennung sind direkt an der Skala ersichtlich; kommt es zur Explosion einer Substanz, so ruft der momentane Druck eine Senkung der Flüssigkeitssäule im vorderen Schenkel hervor. Diese wird jedoch durch den Widerstand des Kapillarahnes H_2 und durch den Gegendruck des Gasometers wieder aufgehalten, so daß es nur zu einer vorübergehenden Verschiebung der Menisken kommt.

Beim Gebrauch des Gasregulators beachte man, daß dieser zur Messung kleiner Gasmengen eingerichtet ist, die Regulierung

¹⁾ Krönigscher Glaskitt wird durch Zusammenschmelzen von einem Teile Wachs und vier Teilen Kolophonium hergestellt.

des Hahnes H_2 hat daher immer vorsichtig zu geschehen. Ein momentaner Überdruck kann die Flüssigkeit aus dem U-Rohr werfen.

Nach Neufüllung des Gasometers schließt man den Hahn H_2 und stellt die gewünschte Gasgeschwindigkeit neuerlich vorsichtig ein.

Eine Störung beim Gasregulator kann hervorgerufen werden, wenn in den fixierten Hahn H_1 Schmutz gelangt und die Kapillare verstopft. Man prüft den Apparat, indem man Gas durchströmen läßt, die Niveaushöhe der Flüssigkeit beobachtet und dann dem Gasstrom den Austritt absperrt. Die Flüssigkeit muß innerhalb weniger Sekunden auf den Nullpunkt zurücksinken, da sich beiderseitig gleicher Druck einstellt. Ist dies nicht der Fall, wird der Hahn H_1 herausgenommen, der ganze Apparat geputzt, die Hähne wieder eingesetzt und dann Hahn H_1 von neuem geeicht.

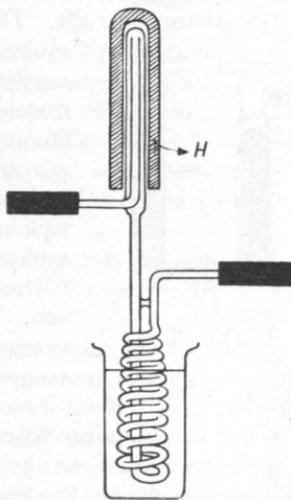


Abb. 6.

Katalysatorröhrchen. An den Gasregulator anschließend kommen zwei kleine Apparate, welche die Gasreinigung besorgen. Der erste ist das von Böck und Beaucourt¹⁾ geschaffene Katalysatorröhrchen. Es besteht, wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, aus einem kleinen Röhrchen, welches mit Platinasbest gefüllt ist und vom Gasstrom der ganzen Länge nach durchströmt wird. Über das Röhrchen ist ein elektrischer Heizkörper H gestülpt, welcher direkt an die Stromleitung angeschlossen werden kann und das Röhrchen in kurzer Zeit bis zur dunklen Rotglut erhitzt. In diesem Röhrchen werden sämtliche organische Verunreinigungen des Sauerstoffes, woher immer sie stammen, zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. An das Katalysatorröhrchen wurde eine Kühlspirale angeschmolzen, die in ein Becherglas mit Wasser taucht und das erhitzte Gas kühlt, ehe es die nächste Schlauchverbindung passiert.

Hat man reinen Sauerstoff zur Verfügung und führt man eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung innerhalb einer halben Stunde durch (normale Zeit), so kann man auf das Katalysatorröhrchen verzichten und den Gasregulator direkt an das U-Rohr

¹⁾ L. c.

schalten. Auf jeden Fall muß die ausreichende Reinheit des Sauerstoffes durch einen Blindversuch (Verbrennung ohne Substanz mit halbständigem Durchleiten von Sauerstoff) geprüft werden. Zulässige Gewichtszunahme für das Natronkalkrohr 0,02 mg, für das Chlorcalciumrohr 0,04 mg.

U-Rohr. Der die Kühlspirale verlassende Sauerstoff enthält nur mehr Kohlendioxyd und Wasser. Die Absorption derselben geschieht im U-Rohr (Abb. 7). Der an die Kühlspirale anschließende Schenkel ist mit Natronkalk, der zweite mit Chlorcalcium gefüllt. *Das U-Rohr und die Absorptionsapparate*

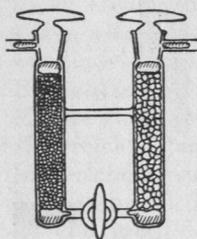


Abb. 7.

*müssen mit den gleichen Präparaten beschickt werden.*¹⁾ Die Füllungen werden oben und unten durch einen Wattebausch abgeschlossen. Um einen Feuchtigkeitsaustausch der beiden Präparate zu verhindern, sind die Schenkel des U-Rohres durch einen Glashahn getrennt, welcher geschlossen wird, sobald die Apparatur außer Betrieb kommt²⁾. Auch die oberen Öffnungen werden durch Glashähne verschlossen. Eine größere Bruchfestigkeit des Apparates wird durch den zwischen den Schenkeln eingeschmolzenen Glasstab erreicht. Die Hähne

werden mit reinem Vaselin schwach gefettet. Das U-Rohr muß vor der strahlenden Wärme des Ofens geschützt werden.

Der zweite Schenkel des U-Rohres schließt direkt an das Verbrennungsrohr an. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt beim Verbrennungsrohr durch ein seitlich angesetztes bajonettförmiges Röhrchen, wie dies aus Abb. 4 ersichtlich ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die ganze Zuleitungsapparatur in fester Stellung verbleibt.

Die einzelnen Apparate der Zuleitungsapparatur und das Verbrennungsrohr schließen Glas an Glas aneinander und sind durch kurze Gummischläuche verbunden. Für die Verbindung des Gasometers mit dem Gasregulator dient ein einfacher Gummischlauch, bei Apparaturen ohne Katalysatorröhrchen ein entsprechend gebogenes Glasrohr.

Das Verbrennungsrohr. Das Verbrennungsrohr ist aus Supremaxglas hergestellt und von gleichen Ausmaßen, wie sie von Pregl für die Mikro-Elementaranalyse vorgeschrieben sind

¹⁾ Das Anfeuchten des Natronkalkes kann hier unterbleiben (s. S. 37).

²⁾ Die Trennung der Schenkel des U-Rohres durch einen Hahn wurde erstmalig von E. Sucharda und B. Bobranski angewendet (Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen usw. Braunschweig 1929).

(Normalgröße). Ungefähr 2 cm von der Mündung ist seitlich das Röhrrchen angesetzt (Abb. 8), durch welches der Sauerstoff zuströmt. Das Röhrrchen soll bis zu seiner Biegung ungefähr 8 bis 10 cm lang sein, damit die daran angeschlossene Zuleitungsapparatur etwas zurücktritt und für die Handhabungen Platz frei läßt. Die seitliche Zuleitung des Sauerstoffes ist sehr vorteilhaft, da beim Öffnen des Rohres Sauerstoff aus der Mündung austritt und das Eindringen der Laboratoriumsluft hindert.

Diese Einrichtung erwies sich bei der Apparatur für Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen von E. Müller und H. Willenberg¹⁾, welche jede Schlauchverbindung vermeidet, als notwendig. C. Weygand²⁾ berichtet erstmalig über die Anwendung der seitlichen Sauerstoffzufuhr beim Verbrennungsrohr der Preglschen Apparatur.

Ein neues Verbrennungsrohr wird vorerst mit heißer Schwefelchromsäure³⁾ gereinigt, dann mit Wasser gut gewaschen und getrocknet.

Die einzige fixe Füllung, welche das Rohr erhält, ist der Preglsche Bremspfropf, durch welchen ein geringer Sauerstoffüberdruck geschaffen wird, was den quantitativen Verlauf des Verbrennungsprozesses begünstigt. Den bisher nach Vorschrift Pregls hergestellten großen Bremspfropf (wie er in der Abb. 8 wiedergegeben ist) haben wir in letzter Zeit aufgegeben, da es schwer gelingt, denselben so zu befestigen, daß er ständig, ohne sich zu lockern, den gleichen Widerstand leistet. Ein haltbarer Bremspfropf läßt sich dagegen leicht herstellen, wenn man denselben in das enge Ansatzröhrrchen des Verbrennungsrohres verlegt. Zu diesem Zwecke nimmt man einen langen Glasstab, welchen man in das Verbrennungsrohr einführt und dessen Stärke eben ausreicht, die innere Mündung des Ansatzröhrrchens abzuschließen. Dann führt man von außen ein längliches Bäuschchen Tressensilber ein (0,5 bis 1 cm) und preßt es mit einem passenden Glasstäbchen oder Hölzchen fest

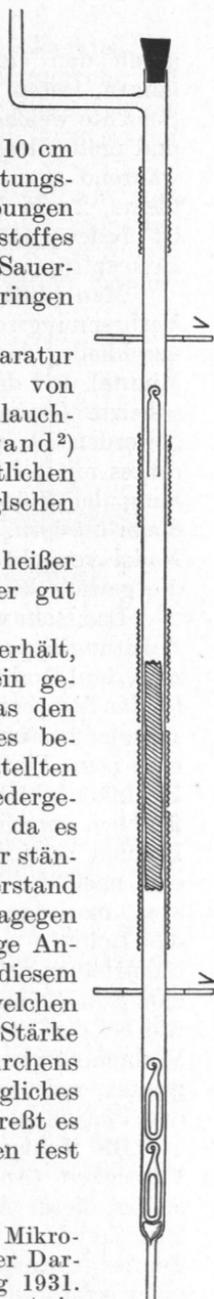


Abb. 8.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 99, 34 (1919).

²⁾ C. Weygand, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931.

³⁾ Auflösung von gepulvertem Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure.

gegen den eingelegten Glasstab, so daß es einen 2 bis 3 mm langen, festen Knäuel bildet. Nun führt man eine 10 mm lange Schichte weichen Asbest ein, welcher das Röhrchen eben ausfüllt und preßt diesen auf eine 2 bis 3 mm breite Schicht zusammen, während man den eingelegten Glasstab dagegen hält. Dieser kleine, 2 mm lange Bremspfropf hält von selbst sehr gut und ist bedeutend wirksamer als die früher verwendeten großen Bremspfropfe von 1 cm Schichtlänge.

Man prüft die Wirkung des Bremspfropfes, indem man das Verbrennungsrohr mit offener Mündung an die Zuleitungsapparatur anschließt, den Gasregulator auf 20 mm einstellt (4 cm pro Minute) und das Schnabelstück des Rohres in die auf 200 Grad geheizte Granate schiebt. Sobald dieser Teil des Rohres heiß geworden ist, verschließt man die Mündung des Verbrennungsrohres mit den Kautschuckstopfen und beobachtet nun die Senkung der Flüssigkeit im Gasregulator. Sie soll *höchstens 5 bis 8 mm betragen*. Ist sie wesentlich stärker, kratzt man mit einer Nadel vorsichtig etwas Asbest vom Bremspfropf weg, bis man die gewünschte Bremswirkung erreicht.

Das Rohr wird auf das Verbrennungsgestell gelegt und mit der Zuleitungsapparatur verbunden. Über das Rohr werden, wie Abb. 8 zeigt, fünf Drahtnetzrollen geschoben, wovon die ersten drei (je 5 cm) für den Langbrenner, die beiden letzten (je 3 cm) für den beweglichen Brenner bestimmt sind. Diese Unterteilung hat den Zweck, daß man beim Einführen und Herausnehmen der Schiffchen und des Platinkontaktsternes sich an jeder Stelle des Rohres bequemen Einblick verschaffen kann. Von den beiden für den beweglichen Brenner bestimmten Drahtnetzrollen befindet sich eine vor und eine nach der Stütze V des Verbrennungsgestelles; dadurch erspart man das Überheben der Rollen über die Stütze und kann das Rohr in seiner Lage belassen. Das Verbrennungsrohr wird unmittelbar neben dem bajonettförmigen Einleitungsröhrchen in eine Stativklemme gespannt. Das vordere Ende des Rohres liegt, wie bei der Preglschen Apparatur, in der Hohlgranate. Auf das Verbrennungsgestell wird ein Drahtnetzunnel von 18 cm Länge gesetzt, welcher die Hitze des Langbrenners reflektiert (Heizung des Platinkontaktes).

Die Hohlgranate. Die mit einer höher siedenden organischen Flüssigkeit (Anilin, Cymol, Dekalin usw.) gefüllte Hohlgranate ist bei dieser Apparatur entbehrlich. Bei den geringen Mengen Bleidioxid, die in zwei Schiffchen vorgelegt werden, ist die völlige Temperaturkonstanz dieses Teiles des Verbrennungsrohres nicht mehr erforderlich. Die Hohlgranaten schließen niemals dicht und geben immer geringe Mengen Dämpfe ab, die im ganzen Raum

bemerkbar werden. Dies ist ein offensichtlicher Nachteil, da beim Einführen der Substanz in das Brennrohr die Zimmerluft nicht ganz ferngehalten werden kann; weiters nehmen die Schläuche solche Dämpfe auf und geben sie nach innen wieder ab (Verunreinigung des Sauerstoffes).

Hat man eine Hohlgranate zur Verfügung, so entfernt man den Kühler, reinigt das Innere durch Ausspülen mit organischen Lösungsmitteln und glüht schließlich die Granate etwas durch. Nach dem Abkühlen füllt man sie mit fein gepulvertem Kupferoxyd und steckt in das Rohr ein Thermometer, welches man entweder ebenfalls in Kupferoxyd einbettet oder mit etwas Asbest befestigt (s. Abb. 9).

Die Granate wird vor Gebrauch mit dem Bunsenbrenner auf zirka 200 Grad geheizt und dann durch die kleine Gasflamme auf dieser Temperatur gehalten. Die kleine Gasflamme reguliert man nur einmal ein; bei gleichbleibender Einstellung des Brenners ist auch die Temperaturkonstanz ausreichend. Das Flämmchen ist vor Zugluft zu schützen.

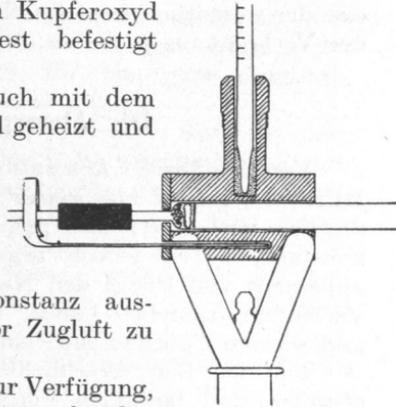


Abb. 9.

Hat man keine Hohlgranate zur Verfügung, kann man diese durch einen entsprechenden gebohrten Metallblock ersetzen. Außer der großen Bohrung, welche das Rohr aufnimmt, muß der Block auf der gegenüberliegenden Seite eine tieferliegende zweite Bohrung aufweisen, in welche der Heizbügel eingelegt wird (Abb. 9).

Neben der Hohlgranate wird eine größere, bis zum Heizbügel reichende Asbestscheibe aufgestellt, um die strahlende Wärme des Ofens von den Absorptionsapparaten abzuhalten. Ein kleines, in der Mitte durchlochstes Asbestscheibchen wird auf das vorstehende Ansatzröhrchen des Brennrohres als Wärmeschutz für die Schlauchverbindungen gesteckt.

Bewegliche Rohrfüllung. Die Mikroschiffchen, welche zur Vorlage des Bleidioxydes dienen, sind aus Jenaer Gerätéglass, ungefähr 2 cm lang, müssen bequem in das Rohr passen und mit einem Haken versehen sein (s. Abb. 8).

Der Platinkontakt kann ein passender Stern von 10 cm Länge sein. Am einfachsten rollt man ein 10 cm langes und 5 cm breites Stück Platinblech zu einer Spirale zusammen, welche bequem in das Rohr paßt und den Querschnitt gleichmäßig aus-

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

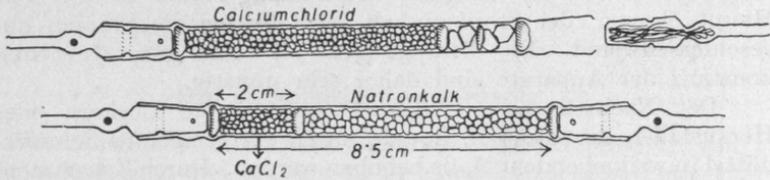


Abb. 10.

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

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

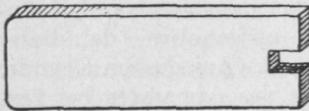


Abb. 11.

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-rens 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

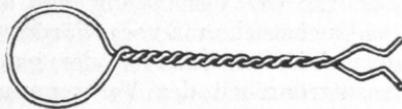


Abb. 12.

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.

Bleidioxyd, Natronkalk, Chlorcalcium.

Diese drei, bei der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung verwendeten Präparate müssen vor dem Gebrauch geprüft bzw. vorbehandelt werden.

Das Bleidioxyd wird nach Pregl einer Vorbehandlung unterzogen. Man verwendet die von der Firma E. Merck in Darmstadt, bzw. F. Kahlbaum in Berlin für analytische Zwecke gereinigten Präparate. Das Bleidioxyd wird in eine Abdampfschale gebracht, mit konzentrierter Salpetersäure übergossen und mindestens eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade unter ständigem Umrühren mit einem Glasstabe erhitzt. Die konzentrierte Salpetersäure wird dann abgegossen und nun das Präparat durch wiederholtes Aufschwemmen in heißem, destillierten Wasser gereinigt. Das Digerieren mit heißem Wasser und Abgießen desselben muß mindestens 6- bis 8mal wiederholt werden, ehe die letzten Spuren Salpetersäure entfernt sind. Schließlich stellt man das Präparat in einen Trockenschrank und trocknet bei 200 Grad unter öfterem Umschaukeln mit einem Spatel ein bis zwei Stunden lang. Bei dieser Gelegenheit zerdrückt man die kleinen Knollen, um ein feinpulvriges Präparat zu erhalten. Man läßt in einen Exsikkator abkühlen und füllt dann das Präparat in ein Pulverglas ab. Zweckmäßig wird dieses in einem Exsikkator aufbewahrt.

Das Chlorcalcium und der Natronkalk werden von der Firma E. Merck in Darmstadt unter der Bezeichnung „hirsekorngroß für Mikroanalyse nach Pregl“ geliefert.

Vom Natronkalk gibt man die für die Füllung des Absorptionsapparates erforderliche Menge auf ein Sieb, trennt den pulverigen Anteil ab und streut den körnigen Teil auf ein Blatt feuchtes Zeitungspapier. Man verteilt das Präparat, wälzt es ein wenig hin und her bis einzelne Körner bereits aneinander zu kleben beginnen. Dann überleert man den Natronkalk in den Absorptionsapparat. Durch das Anfeuchten des Natronkalkes wird die Aufnahmefähigkeit für Kohlendioxyd in keiner Weise erhöht; das Befeuchten hat lediglich den Zweck, die Absorption vom Wasser aus dem durchziehenden Sauerstoffstrom durch den Natronkalk zu verhindern, da sonst fälschliche Gewichtszunahmen entstehen. Verwendet man an Stelle des Chlorcalciumrohres ein Absorptionsrohr mit Phosphorpentoxyd, welches den Gasstrom vollkommen trocknet, so kann auch trockener Natronkalk angewendet werden. Daraus ergibt sich ferner, daß für die Füllung des U-Rohres der Natronkalk nicht angefeuchtet werden braucht.

Das von der Firma Merk in den Handel gebrachte Chlorcalcium für Mikroanalyse nach Pregl ist geschmolzenes Chlorcalcium in Hirsekorngröße und entspricht vollkommen den Anforderungen. Beim Erhitzen einer Probe im Reagenzglas ergibt sich ein eben merkbarer Beschlag von Wasser.

Ein zweckentsprechendes Präparat kann man sich nach einer Vorschrift von C. Weygand¹⁾ selbst herstellen. Man nimmt *schaumiges Chlorcalcium* und zerdrückt es in kleineren Portionen in einer Reibschale. Das hirsekorngroße Material wird durch Absieben vom Staub getrennt und in einem kurzhalsigen Kolben gesammelt. Dann verschließt man den Kolben mit einem Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr führt, saugt ein Vakuum an und erhitzt den Kolben unter ständigem Schütteln über der halbentleuchteten Bunsenflamme. Man unterbricht zeitweise das Vakuum, um das im Kolbenhals angesammelte Kondenswasser mit einem Tuche zu entfernen. Sobald das weitere Erhitzen nur mehr eine geringfügige Wasserabscheidung ergibt, ist das Trocknen des Präparates beendet. Man füllt von dem Präparate Reagensgläser zu Zweidrittel voll und schmilzt dieselben zu. Ein so gefülltes Reagenzglas reicht gerade für die einmalige Beschickung des U-Rohres und der Absorptionsapparate. Nach unseren Erfahrungen sind die so hergestellten Präparate sehr verlässlich.

Ascarite und Phosphorpentoxyd als Absorptionsmittel.

In den letzten Jahren wurde ein neues Präparat zur Absorption von Kohlendioxyd eingeführt, welches unter den Namen Ascarite von der Firma Arthur H. Thomas Company, Laboratory Apparatus and Reagents, Philadelphia, West Washington Square U. S. A., in den Handel gebracht wird. Ein ähnliches Präparat stellt die Firma E. Merck in Darmstadt unter dem Namen „Natronasbest“ her.

Der Ascarite bzw. Natronasbest hat den Vorzug, daß er die 5- bis 10fache Menge mehr an Kohlensäure aufzunehmen imstande ist als der Natronkalk. Er hat den Nachteil, daß er bei der Absorption von CO_2 aufquillt und gelegentlich den Gasdurchgang verstopft. Ferner muß er, da er mechanisch aus dem Absorptionsapparat nicht entfernt werden kann, herausgelöst werden. Da diese Präparate eine sehr geringe Dampfspannung besitzen, muß das verwendete Chlorcalcium vollkommen wasserfrei sein oder man ersetzt es durch Phosphorpentoxyd. Versuche, Ascarite und

¹⁾ L. c.

Phosphorpentoxyd (auf Goochziegelasbest verteilt) als Absorptionsmittel für Kohlensäure und Wasser zu verwenden, wurden durch einige Monate hindurch ausgeführt. Die Ergebnisse waren zufriedenstellend, doch wurden gelegentlich, mitten in einer Reihe aufeinanderfolgender Bestimmungen zu hohe Wasserstoffwerte gefunden, ohne daß diese aufgeklärt werden konnten. Infolge dieser Unsicherheit bei der Bestimmung des Wasserstoffwertes wurde von dieser Füllung wieder abgegangen. Der Vorteil der Ascaritefüllung ist nicht so groß, wie er auf den ersten Blick hin scheint. Das Natronkalkrohr verträgt eine Aufnahme bis zu 180 mg Kohlendioxyd; geht man aus Sicherheitsgründen nur bis zu einer Gewichtszunahme von 100 mg, so kann man bei Substanzeinwaagen von 3 bis 4 mg rund 10 bis 15 Verbrennungen mit einer Füllung durchführen. Das Auswechseln des Natronkalkes beansprucht 2 bis 3 Minuten Zeit. Die Verlässlichkeit der Natronkalk- und Chlorcalciumfüllung ist sowohl durch die Untersuchungen Pregls als auch durch eine mehr als 10jährige Erfahrung in den verschiedenen mikroanalytischen Laboratorien erwiesen.

Gebrauch der Mariotteschen Flasche.

Die Mariottesche Flasche (s. S. 199) ist für die vereinfachte Apparatur der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nicht erforderlich, da die Absorptionsapparate dem Gasstrom keinen Widerstand leisten. In der organischen Mikroanalyse ist sie jedoch unentbehrlich, da sie zur Prüfung von Gasgeschwindigkeiten gebraucht wird. Es empfiehlt sich, in größeren Zeitabständen die Mariottesche Flasche für einige Minuten an den Schnabel des Verbrennungsrohres zu schalten, um sich vom richtigen Funktionieren des Gasregulators zu überzeugen.

Die Einwaage der Substanz.

Feste Körper und hochsiedende Flüssigkeiten. Die Einwaage der Substanz erfolgt in kleinen, einseitig geschlossenen Röhren aus Supremaxglas. Die Röhren sind 4 cm lang (ohne Haken), haben eine Wandstärke von rund 0,6 mm und einen äußeren Durchmesser von 6 bis 7 mm (s. Abb. 13). Wesentlich ist, daß das geschlossene Ende so flach wie möglich gehalten ist. Am geschlossenen Ende ist ein Haken angesetzt. Um es bequem fassen und legen zu können, ist um das Röhren ein Aluminiumdraht mit vorstehenden, abgebogenen Enden gewickelt.



Abb. 13.

In letzter Zeit werden diese Röhrrchen von der Firma Paul Haack in Wien mit einer kleinen Klemme aus Nickelblech geliefert, und zwar so, daß für jedes Röhrrchen samt Fassung ein 2 g-Gewicht als Tara verwendet werden kann.

Die Substanzröhrrchen werden zur Reinigung außen und innen gründlich mit reinem Rehlleder abgewischt. Im allgemeinen können sie nach einer Verbrennung, sobald sie abgekühlt sind (20 Minuten), ohne weitere Zwischenreinigung wieder verwendet werden. Bei starken Verunreinigungen erhitzt man sie in einem Reagensglas mit Schwefelchromsäure auf dem Wasserbade oder man legt sie in ein altes oder gebrochenes Verbrunnungsrohr, welches in eine Klemme gespannt wird und glüht sie einmal durch.

Die Röhrrchen werden entweder mit der Pinzette oder mit der Kornzange am Aluminiumdraht bzw. Nickelblech angefaßt. Das Einfüllen der Substanz auf den Boden des Röhrrchens führt man entweder mit dem Mikro-Spatel durch, wobei man achtet, nicht an die Wandung zu streifen, oder man bedient sich der zu den Röhrrchen gehörigen kleinen Einfülltrichter, welche auf der Mündung aufsitzen und etwas kürzer sind als das Röhrrchen; man kann damit bequem die Substanz einfüllen, ohne die Wände zu benetzen, was für die Verbrennung von Vorteil ist. Bei Benutzung des Einfülltrichters klemmt man das Röhrrchen zweckmäßig senkrecht stehend in die auf dem Schreibheft liegende Kornzange. Für hygroskopische Substanzen verwendet man Röhrrchen mit eingeschliffenem Stöpsel. Die Schliffstücke der Röhrrchen halten das wiederholte Erhitzen ohneweiters aus.

Hochsiedende Flüssigkeiten bringt man mit Hilfe einer Kapillare auf den Boden des Verbrennungsröhrrchens.

Die Einwaage der Substanz soll 3 bis 4 mg betragen. Bei kohlenstoffreicheren Substanzen nimmt man kleinere Einwaagen (rund 2 mg), bei Substanzen mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt größere Einwaagen (5 mg eventuell etwas darüber). Kleinere Einwaagen als 2 mg sind wegen der Wägefehler nicht ratsam.

Bei Analysen von Salzen der Alkalien und Erdalkalien fügt man nach beendeter Einwaage eine Messerspitze Kaliumbichromat (reinst, trocken, feinpulverig) zu und durchmischt mit einem Platindraht, den man im Röhrrchen beläßt. Das Bichromat verhindert die Bildung von Carbonat im Rückstand. Schwer zersetzliche oder explosive Substanzen mischt man in gleicher Weise mit feingepulvertem, trockenem Kupferoxyd.

Die Wägung des Röhrrchens mit und ohne Substanz wird nur mit dem Reiter genauestens ausgeführt. Man vermeidet das An-

greifen der Röhrechen mit den Händen, desgleichen das Verweilen der Hand in der Waage; am besten verwendet man die Kornzange. Die Ausführung der beiden Wägungen, Röhrechen allein und Röhrechen mit Substanz, kann innerhalb von 5 Minuten beendet sein.

Nach der Wägung legt man das Röhrechen auf einen Kupferblock und stellt es in den Exsikkator. Der in der Mikroanalyse verwendete Exsikkator mit Kupferblock ist in Abb. 14 wieder gegeben.

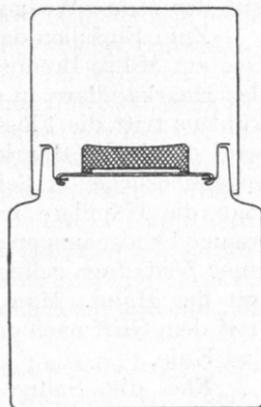


Abb. 14.

Flüssigkeiten. Die Einwaage von Flüssigkeiten für alle Verbrennungsanalysen geschieht nach der Vorschrift Pregls in Kapillaren. Man bedient sich hiezu einer Kapillare von ungefähr 1 mm Lumen, welche man sich durch Ausziehen einer nicht zu dünnwandigen Glasröhre (am besten gebrauchte Mikrobombenröhren) herstellt. Eine solche Kapillare von 8 bis 10 cm Länge hält man in der Mitte über das kleine Flämmchen eines Mikrobrenners und läßt das Glas zusammenfallen, bis sich ein massives Kügelchen gebildet hat. Dann zieht man dasselbe zu einem dünnen Faden von 2 bis 4 cm Länge aus (s. Abb. 15). Nach dem Erkalten bricht man den massiven Faden in der Mitte auseinander

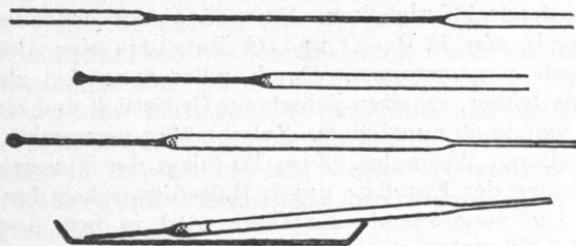


Abb. 15.

und rundet die beiden Enden in der Flamme ab. Dieser Glasfaden ist als Griff gedacht. In das Lumen der Kapillare gibt man ein Kriställchen Kaliumchlorat (bei schwer verbrennlichen Substanzen etwas mehr) und fixiert dasselbe am Boden durch vorsichtiges Anschmelzen. Bei Halogen-Bestimmungen nimmt man an Stelle von Kaliumchlorat Ammonitrat. Die Kapillare hält

man nun ungefähr 15 mm vom abgeschlossenen Ende in die Mikro-Flamme, läßt sie erweichen und zieht sie dann rasch aus, während man gleichzeitig aus der Flamme geht. Die so entstandene *Haarkapillare* soll eine Länge von ungefähr 1 cm haben, der übrige Teil wird abgebrochen. Die Kapillare wird dann auf der Mikro-Waage genauestens gewogen.

Zum Einfüllen der Flüssigkeit wird der Hohlraum der Kapillare am Mikro-Brenner vorsichtig erhitzt, dann sofort die Spitze der Haarkapillare in die Flüssigkeit getaucht. Während des Abkühlens tritt die Flüssigkeit in die Kapillare ein. Das Tröpfchen wird durch die Haarkapillare festgehalten und muß erst auf die gegenüberliegende Seite geschleudert werden. Am besten legt man die Kapillare in eine Handzentrifuge, mit welcher durch wenige Umdrehungen dieser Zweck erreicht wird. In Ermangelung einer Zentrifuge gelingt dies auch durch eine Schleuderbewegung mit der Hand. Man nimmt die Kapillare zwischen die Finger (mit dem Griff nach unten) und schlägt rasch mit der Hand gegen das Knie.

Ehe die Spitze der Haarkapillare zugeschmolzen wird, müssen die Flüssigkeitsspuren, welche an der Wandung des Hohlraumes bzw. in der Haarkapillare haften, entfernt werden. Man zieht den oberen Teil der Kapillare und die Haarkapillare einigemal durch die Flamme, läßt die Reste der Flüssigkeit verdampfen und schmilzt anschließend die Spitze der Haarkapillare zu. Die Kapillare wird nun zum zweitenmal gewogen. Das Vorbereiten der Kapillare, Einfüllen der Flüssigkeit und Abschließen der Kapillare ist nicht schwierig und kann rasch erlernt werden.

Tiefsiedende Flüssigkeiten. Für sehr nieder siedende Flüssigkeiten wurde von F. Pregl und G. Petridis eine Abänderung der Methode vorgenommen. Die Kapillaren werden gleich hergestellt wie früher, erhalten jedoch ein Griffstück und eine Haarkapillare von je 50 mm Länge. Zweckmäßig verwendet man für diese Kapillaren Weichglas. Zum Einfüllen der Flüssigkeit wird das Erwärmen der Kapillare durch Halten zwischen den Fingern besorgt. Die vorgewärmte Kapillare wird in fast horizontaler Lage in die Flüssigkeit getaucht, dann durch Berühren mit einem gekühlten Uhrglas (Kältemischung) abgekühlt. Auch während des Abzentrifugierens muß die Kapillare gekühlt werden. Sie wird rasch zugeschmolzen und nach dem Wägen in geschlossenem Zustand in das Verbrennungsrohr gebracht.

Über eine weitere Art der Kapillarenfüllung siehe S. 185.

Die Durchführung der Bestimmung.

Vorbereitung der Apparatur.

Die Vorbereitung der Apparatur besteht nur in der Beschickung des Verbrennungsrohres. Diese ist verschieden, je nach dem, ob Substanzen zur Analyse gelangen, welche Schwefel-, Halogen- oder Stickstoff enthalten oder nicht. Im letzteren Falle wird nur der Platinkontakt in das Rohr eingeführt (s. Abb. 8), das Rohr wieder verschlossen, womit die Vorbereitung beendet ist. Man öffnet die Hähne am U-Rohr, schaltet die Heizung des Katalysatorröhrchens ein und läßt 4 ccm Sauerstoff pro Minute durch die Apparatur strömen (Druckregler 20 mm). Dann heizt man den Langbrenner unterhalb des Platinkontaktes an, so daß der Saum der entleuchteten Flamme die Drahtnetzrollen berührt. Schließlich wird die Granate auf 200 Grad angeheizt und mit der Vorbereitung zur Verbrennung begonnen.

Bei Analysen stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen ist folgender Vorgang einzuhalten: Man entfernt zuerst die Granate vom Verbrennungsrohr, heizt diese mit dem Bunsenbrenner auf eine Temperatur von 200 Grad und überläßt die Einstellung der Temperaturkonstanz dem kleinen Flämmchen unter der Granate. Dann füllt man die zwei Mikro-Glasschiffchen bis zu zwei Drittel ihres Fassungsvermögens mit reinem, pulvrigem Bleidioxyd. (Über die Darstellung des Präparates siehe S. 37.) Die Schiffchen werden an der Außenseite säuberlich abgepinselt, in das Verbrennungsrohr gestellt und mit einem nicht zu dünnen Glasstabe, jedes für sich in das Verbrennungsrohr geschoben. Das erste Schiffchen soll das Schnabelstück berühren, das zweite Schiffchen unmittelbar an das erste anschließen. Nach den Schiffchen wird der Platinkontakt eingeführt und das Rohr verschlossen. Man öffnet die Hähne am U-Rohr, setzt das Katalysatorröhrchen in Betrieb und läßt 4 ccm Sauerstoff pro Minute durch das Rohr strömen. Dann heizt man, wie früher beschrieben, den Langbrenner an.

Reinigung des Bleidioxydes. Als letztes wird die Reinigung des Bleidioxydes vorgenommen. Man schiebt eine kurze Drahtnetzrolle (3 cm) über das erste Schiffchen, welches dem Platinkontakt benachbart ist, stellt einen Bunsenbrenner neben das Rohr und reguliert ihn so ein, daß die entleuchtete Flamme (ohne Kegel) 2 cm (eine Fingerbreite) über das Rohr hinausragt. Den so eingestellten Brenner stellt man unter die Drahtnetzrolle und erhitzt das erste Schiffchen genau eine Minute lang. Dann schiebt man das Drahtnetzröllchen über das zweite Schiffchen, erhitzt dieses

50 Sekunden lang und entfernt danach sofort Brenner und Drahtnetzrolle. Nun schiebt man die angeheizte Granate über das Rohr und setzt auf das vorstehende Schnabelansatzrohr ein Asbestscheibchen als Wärmeschutz für die Schlauchverbindungen. Die Bedingungen für das Erhitzen der Bleidioxyschiffchen müssen genau eingehalten werden; sie sind so bemessen, daß das Präparat vollkommen frei von störenden Verunreinigungen ist und ohne daß Mennige gebildet wird, welches seine Leistungsfähigkeit herabsetzt. Das Präparat darf seine Farbe nicht ändern.

Zwei Schiffchen mit Bleidioxyd reichen für die richtige Verbrennung von rund 12 mg Trichlordinitrobenzol; es können so nach bei größeren Substanzeinwaagen 3, bei kleineren Substanzeinwaagen 4 bis 6 Verbrennungen von stickstoff-, schwefel- oder halogenhaltigen Stoffen ausgeführt werden ohne das Bleidioxyd austauschen zu müssen. Auch wenn nach wenigen Verbrennungen eine mehrstündige Pause eintritt, das Rohr abgekühlt unter dem Druck des Sauerstoffes belassen wird, ist eine Neufüllung der Schiffchen nicht erforderlich.

Beim Einführen und Herausnehmen der Schiffchen mit Bleisuperoxyd achtet man darauf, daß nicht das Präparat in das Verbrennungsrohr fällt. Ist dies der Fall, muß das Rohr mit Hilfe eines an einem Draht festgeklemmten Wattebauschens gründlichst ausgewischt und anschließend einmal durchgeglüht werden.

Vorbereitung zur Verbrennung.

Man schaltet die Absorptionsapparate an das Verbrennungsrohr (Chlorcalciumrohr kühlen) und läßt 5 bis 8 Minuten lang Sauerstoff durchströmen. Gleichzeitig beginnt man den leeren Teil des Verbrennungsrohres mit dem beweglichen Brenner, von der Stativklemme ausgehend bis zum Langbrenner, in kurzen Abständen auszuglühen. Über das Schließen, Reinigen und Wägen der Absorptionsapparate siehe S. 34. Während der Wartezeit vor der Wägung der Absorptionsapparate wird die Substanzeinwaage durchgeführt (s. S. 39).

Da es erfahrungsgemäß nicht gut ist, wenn zwischen dem Ausglühen und Abkühlen des vorderen Teiles der Verbrennungsröhre und der nachfolgenden Verbrennung eine zu große Pause entsteht, richtet man das Ausglühen so ein, daß der leere Teil des Rohres erst unmittelbar vor der Verbrennung abgekühlt ist. Wenn es die Analysesubstanz gestattet, kann das Rohr bei der Einführung des Substanzröhrchens noch mäßig warm sein.

Nach dem Wägen der Absorptionsapparate werden diese an das Verbrennungsrohr geschaltet. Es sei an dieser Stelle noch

einmal darauf hingewiesen, das nach dem Anschalten der Apparate die Gasgeschwindigkeit keine Veränderung erfahren darf. Ist dies jedoch der Fall, so müssen *die Absorptionsapparate überprüft werden, niemals darf die eingestellte Gasgeschwindigkeit abgeändert werden* (s. S. 34).

Ferner sei daran erinnert, daß das *Verbindungsstück zwischen Verbrennungsrohr und Chlorcalciumrohr immer vorgewärmt sein muß* (s. S. 36); letzteres ist zu kühlen.

Ist alles in Ordnung, wird der Heizbügel auf das Ansatzrohr des Chlorcalciumapparates gelegt (nahe dem Stopfen), die Mündung des Verbrennungsrohres geöffnet, *mit Rehleder ausgewischt*, dann das Substanzröhrchen eingeführt.

Zum Einführen der Substanz erfaßt man das Röhrchen mit der Hand an der Metallfassung und schiebt es so weit in das Rohr, bis man mit der Fassung anstößt. Dann nimmt man einen Glasstab und schiebt das Röhrchen durch die Fassung. Die leere Fassung legt man in den Exsikkator zurück. Das Röhrchen wird so weit in das Rohr geschoben, *daß die Mündung 9 cm vom Platinkontakt entfernt ist* (s. die Abb. 4 u. 8). Man verschließt das Verbrennungsrohr und beginnt mit der Flamme zu heizen. Die Flamme hat einen Kegel, dessen Spitze die Drahtnetzrolle berührt und *genau unterhalb der Mündung des Substanzröhrchens liegt* (s. Abb. 4). Die Flammengröße wird während der ganzen Bestimmung unverändert beibehalten.

Die Verbrennung.

Die Verbrennung wird so durchgeführt, daß man mit dem beweglichen Brenner allmählich dem geschlossenen Ende des Röhrchens näherrückt, also gegen die Richtung des Sauerstoffstromes. Gleichgültig ob eine Substanz in der Hitze sublimiert, destilliert oder sich zersetzt, so kann sie vor der Flamme nicht fliehen, da das Röhrchen rückwärts verschlossen ist. Die Substanz muß nach und nach vergasen und die abziehenden Dämpfe sind gezwungen, an der heißesten Stelle des Röhrchens vorbeizustreichen, ehe sie das Röhrchen verlassen. Dadurch ist eine weitgehende thermische Zersetzung bedingt. Erst an der Mündung mischen sich die gasförmigen Zersetzungsprodukte mit dem Sauerstoffstrom und gehen weiter über den Platinkontakt.

Die Verbrennung verläuft in der Regel so, daß die Substanz zunächst schmilzt und das Tröpfchen an die rückwärtige Wand des Röhrchens wandert. Rückt man mit dem Brenner mehrere Millimeter weiter, so beginnt sie sich zu zersetzen, was sich durch Ausbreitung des Tropfens sowie Gelb- bis Braun-

färbung derselben bzw. Verkohlung zu erkennen gibt. Die Zersetzung schreitet weiter, bis schließlich ein Teil des Röhrchens einen schwarzen Belag aufweist, den man nach und nach verbrennt. Sobald man mit dem Brenner beim verschlossenen Teil des Röhrchens angelangt ist und dasselbe blank geworden ist, ist die Verbrennung beendet. Anschließend wird das Verbrennungsrohr wenige Zentimeter nach der Mündung bis zum Platinkontakt in 8 bis 10 Minuten durchgeglüht.

Die Verbrennung im Substanzröhrchen dauert je nach dem Verhalten der Substanz 15 bis 25 Minuten. Sollte eine Substanz besonders schwer verbrennliche Kohle bilden, so kann die Verbrennung auch um 10 Minuten länger dauern, ein Fehlresultat ist dadurch keineswegs bedingt. Es ist selbstverständlich, daß man mit dem Brenner *erst dann weiter rückt, wenn die vorangehende Reaktion vollkommen abgeklungen ist* bzw. keine weitere Veränderung zu bemerken ist. *Im allgemeinen rückt man mit dem Brenner alle 2 Minuten zwei bis drei Millimeter vor, nur wenn die Zersetzung der Substanz beginnt, bleibt man 4 bis 5 Minuten an Ort und Stelle.*

Der zwischen Substanzröhrchen und Platinkontakt freibleibende Raum von 9 cm Länge bleibt in der Regel vollkommen rein. Nur bei manchen schwer zersetzlichen Stoffen kommt es vor, daß sich ein dünner Belag ansetzt, den man nachträglich verbrennt, sobald die Verbrennung im Substanzröhrchen vorüber ist. Bei Verbrennung stickstoff- und halogenhaltiger Stoffe kommt es oft zur Bildung von Ammonchlorid bzw. -bromid, welches sich in diesem Zwischenraum kristallisiert absetzt. Auch die Kondensation von Quecksilberdämpfen kann hier erfolgen.

Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Stoffe kommt es in dem zwischen Hohlgranate und Verbrennungsgestell liegenden Raum zur Kondensation von Schwefelsäure. Diese muß mit dem beweglichen Brenner *vorsichtig* zum Bleidioxyd übergetrieben werden, da sich sonst zu niedere Wasserstoffwerte ergeben. Mit dem Übertreiben beginnt man nach beendeter Verbrennung vor dem Ausglühen des Rohres.

Bei Analyse wasserstoffreicher Substanzen kann es zu einer Kondensation von Wasser im Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres kommen. Man entfernt dieses durch Anfassen des Röhrchens mit einer heißen Metallpinzette,

Nach abgeschlossener Verbrennung im Substanzrohr bzw. in Ausnahmefällen im Zwischenraum wird das Verbrennungsrohr von der Stativklemme beginnend in kurzen Abständen innerhalb von 8 bis 10 Minuten durchgeglüht. Hierauf verschließt man die Absorptionsapparate und entfernt sie, wie dies früher beschrieben

wurde (s. S. 34). Das Substanzröhrchen wird mit Hilfe eines mit Haken versehenen, in einem Glasstabe eingeschmolzenen Platindrahtes zur Mündung des Rohres gebracht, dann mittels eines Messingdrahthakens wieder in die Fassung gezogen und auf den Kupferblock des Mikro-Exsikkators zum Auskühlen gelegt. Da zum Abkühlen des Röhrchens 20 Minuten erforderlich sind, braucht man für fortlaufende Bestimmungen zwei Substanzröhrchen. Bezüglich Reinigung der Röhrchen siehe S. 40.

Während der Wartezeit vor der Wägung der Absorptionsapparate wird die nächste Substanzeinwaage gemacht. Nach erfolgter Wägung der Absorptionsapparate kann die nächste Bestimmung beginnen. Durchschnittlich können bei aufeinanderfolgenden Analysen innerhalb von 2 Stunden 2 bis 3 Verbrennungen ausgeführt werden, je nach dem Verhalten der Substanz.

Verbrennung von Flüssigkeiten. Der Vorgang bei der Verbrennung von Flüssigkeiten richtet sich nach deren Siedepunkt. Über Einwaage s. S. 41.

Höher siedende Flüssigkeiten: Der an der Kapillare angeschmolzene Griff wird abgebrochen, die Kapillare auf ein Platinblech oder auch in ein Mikroschiffchen gelegt und unmittelbar vor der Einführung in das Rohr die Spitze der Haarkapillare geöffnet. Man führt die Kapillare nur bis auf eine Entfernung von 8 bis 10 cm vor den Flammenrand des Langbrenners ein. Das Erhitzen mit der Bunsenflamme beginnt man ebenfalls 4 bis 6 cm hinter der Kapillare. In den meisten Fällen genügt der heiße Sauerstoff und die warme Rohrwandung, um den Kapillareninhalt vollkommen zu vergasen. Erst wenn der weitaus größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert ist, rückt man mit der Flamme näher, bis schließlich die Kapillare selbst geglüht wird. Alles übrige ist gleich wie bei den festen Substanzen.

Tiefsiedende Flüssigkeiten: Nach der *Methode von Pregl* und Petrides wird die gekühlte Kapillare (Kupferblock auf Eis oder Kältemischung) in geschlossenem Zustande in das Verbrennungsrohr eingeführt (ohne Platinblech). Die Stelle des Verbrennungsrohres, wo die Kapillare zu liegen kommt, wird gekühlt. Dann wird durch rasches Erhitzen unter der Spitze der Haarkapillare diese erweicht, wobei sie sich durch den Innendruck von selbst öffnet. Dabei kann es vorkommen, daß die Kapillare durch den Gegenstoß zurückgeschleudert wird. Die Kapillare wird erst erhitzt, nachdem der Inhalt durch die Wärme des Verbrennungsrohres (nach Wegnahme der Kühlung) vergast ist.

Die Verbrennung von Flüssigkeiten in den früher beschriebenen Substanzröhrchen auszuführen, bietet keinen Vorteil.

Berechnung:

log. Faktor für C = 43573

log. „ „ „ H = 04884

log. % C = log. (Faktor) + log. (gefundenes CO₂) + (1 — log. Einwaage).

log. % H = log. (Faktor) + log. (gefundenes H₂O) + (1 — log. Einwaage).

Abschluß der Verbrennungen.

Zum Abschluß der Verbrennungen geht man folgendermaßen vor: Zuerst verschließt man den Schnabel des Verbrennungsrohres mit einem gut passenden Schlauchstück, welches an der einen Seite abgeklemmt oder durch einen Glasstab verstopft ist. Dann dreht man die Flamme unter der Granate, den Langbrenner und die elektrische Heizung des Katalysatorröhrchens ab. Es empfiehlt sich, während des Abkühlens der Apparatur diese unter dem Druck des Sauerstoffes zu belassen. Zum Schluß verschließt man die Hähne am U-Rohr. *Den Hahn des Sauerstoffgasometers läßt man offen, damit während des langsamen Abkühlens des Katalysatorröhrchens Gas nachströmen kann.* Wird eine Apparatur für längere Zeit nicht benützt, so löst man die Schlauchverbindung vom Gasometer und schließt diesen.

Der Blindversuch.

Vom fehlerfreien Funktionieren der Apparatur überzeugt man sich durch einen Blindversuch, vor allem dann, wenn eine Apparatur neu aufgestellt wurde oder eine Apparatur ohne Anwendung des Katalysatorröhrchens verwendet wird. Die Durchführung des Versuches erfolgt vollkommen analog einer Verbrennung, das Rohr wird vorher durchgeglüht, lediglich das Einführen des Substanzröhrchens unterbleibt. Die Gesamtdauer des Blindversuches muß mindestens 30 Minuten betragen. Die zulässige Gewichtszunahme für das Natronkalkrohr darf bis zu 0,02, die des Chlorcalciumrohres bis zu 0,04 mg betragen.

Ermittlung von Fehlerquellen.

Zeigt ein Blindversuch von halbstündiger Dauer zu große Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate, so schließt man einen zweiten Blindversuch in der Dauer von 10 Minuten an und vergleicht die beiden Resultate. Aus diesem Versuchsergebnis können zwei Folgerungen gezogen werden:

1. Sind die Gewichtszunahmen in beiden Blindversuchen annähernd die gleichen, so ist der Fehler durch die Schlauchverbindungsstücke der Absorptionsapparate bedingt. In solchen Fällen ist die Zunahme des Chlorcalciumrohres, dessen vorderes Ansatzröhrchen erhitzt wird, wesentlich größer als die des Natronkalkrohres. Über Verbindungsschläuche s. S. 36.

2. Stehen die Gewichtszunahmen ungefähr im gleichen Verhältnis wie die Zeitdauer der Blindversuche, so kann der Fehler entweder in der Apparatur oder in den Absorptionsmitteln liegen. Auch hier läßt sich aus der Gewichtszunahme der Apparate schließen, welche der beiden Möglichkeiten in Betracht kommt. Sind organische Verunreinigungen des Sauerstoffes vorhanden, so muß die Zunahme des Natronkalkrohres wesentlich höher sein als die des Chlorcalciumrohres; eine Gewichtszunahme muß jedoch bei beiden Apparaten eintreten. Nimmt das Chlorcalciumrohr stärker zu als das Natronkalkrohr oder das Chlorcalciumrohr bleibt gewichtskonstant (eventuell Gewichtsverminderung) und nur das Natronkalkrohr nimmt an Gewicht zu, so liegt der Fehler in den Absorptionsmitteln.

Organische Verunreinigungen des Sauerstoffes.

Organische Verunreinigungen des Sauerstoffes müssen in Betracht gezogen werden, sind jedoch sehr selten. Eher ist es möglich, daß der Sauerstoff beim Füllen des Gasometers verunreinigt wird, entweder durch das Schmiermittel eines Reduzierventiles oder durch einen mangelhaften Schlauch. Man entnimmt daher den Sauerstoff direkt aus der Stahlflasche ohne Reduzierventil und verwendet zum Überleiten einen alten Kühlerschlauch.

Organische Verunreinigungen des Sauerstoffes werden durch das Katalysatorröhrchen beseitigt. In der Regel wird man jedoch auf das Katalysatorröhrchen verzichten können. Bei Apparaturen ohne Katalysatorröhrchen ersetzt man den Verbindungsschlauch vom Gasometer zum Gasregulator durch eine Glasröhre.

Eine weitere Verunreinigung des Sauerstoffes kann unter Umständen durch die Zuleitungsapparatur oder das Verbrennungsrohr erfolgen.

Fehler in der Zuleitungsapparatur können nur entstehen, wenn irgendwie Schmutz oder organisches Material in das Katalysatorröhrchen gelangt. Dieses kann nur geringe Verunreinigungen des Sauerstoffes vollkommen verbrennen, während irgend welches organisches Material nur allmählich zersetzt wird und die Gase in das Verbrennungsrohr weitergehen. So kann es

z. B. vorkommen, daß durch falsche **Handhabung** nach Abschluß der Verbrennungen das Paraffin **liquid.** aus dem Druckregler in das Katalysatorröhrchen gesaugt wird. Bei dieser oder irgendwie immer gearteten Verunreinigung des Katalysatorröhrchens durch organische Substanz muß es samt Kühlspirale unter schwachem Durchsaugen von Luft (Wasserstrahlpumpe) über einer kräftigen Bunsenflamme mit blauem Kegel Stück für Stück gründlich ausgeglüht werden. In solchen Fällen muß auch das U-Rohr tadellos gereinigt und frisch beschickt werden.

Fehlresultate durch das Verbrennungsrohr können durch Unterlassung der Reinigung der Rohrmündung nach dem Herausziehen des Gummistopfens hervorgerufen werden oder auch dadurch, daß beim Ausglühen des Rohres der Bunsenbrenner zu lange in der Nähe der Mündung belassen und der Gummistopfen zu stark erhitzt wurde. Andere Ursachen sind, wenn das Rohr vor dem ersten Gebrauch einmal der ganzen Länge nach gründlich durchgeglüht wurde, nicht möglich.

Fehler durch Absorptionsmittel.

Fehlresultate durch die angewendeten Absorptionsmittel sind nach den durch die Schlauchverbindungsstücke hervorgerufenen Störungen die häufigsten. Sie können experimentell nachgewiesen werden, wenn die gewogenen Absorptionsapparate direkt an das U-Rohr angeschlossen werden und nach halbstündigem Durchleiten von Sauerstoff wieder gereinigt und gewogen werden.

Die Ursache solcher Erscheinungen liegt im verschiedenen Wirkungswert des Chlorcalciumpräparates im U-Rohr und in dem Absorptionsapparat. Bei frischbeschickten Apparaturen kommen daher solche Fehler nicht in Frage. Bei fortlaufender Verwendung der Apparatur kann sich jedoch die ursprüngliche Gleichwertigkeit der beiden Chlorcalciumfüllungen verschieben. Werden z. B. auf einer Apparatur lange Zeit hindurch nur Blindversuche ausgeführt, so muß es schließlich zu einer Gewichtszunahme des Chlorcalciumabsorptionsapparates kommen, da das Chlorcalcium im U-Rohr ständig Wasser aufnimmt (durchschnittlich 1 bis 2 mg pro Stunde), während das Chlorcalcium im Absorptionsapparat seinen ursprünglichen Wirkungswert beibehält.

Umgekehrt kann es vorkommen, daß nach vielen Analysen das Chlorcalcium im ersten Absorptionsapparat teilweise erschöpft ist, somit an den durchziehenden Gasstrom Wasser abgibt, welches im Natronkalkrohr wieder zur Absorption gelangt. In solchen Fällen bewirkt dann das Chlorcalcium Gewichtszunahmen des Natronkalkrohres.

Es ergeben sich für den Blindversuch folgende Möglichkeiten: 1. Chlorcalciumrohr starke Gewichtszunahme, Natronkalkrohr gewichtskonstant; Ursache: Fehler im Schlauchverbindungsstück oder minderwertiges Chlorcalcium im U-Rohr. 2. Chlorcalciumrohr gewichtskonstant, Natronkalkrohr Gewichtszunahme; Ursache: Natronkalk zu trocken. 3. Chlorcalciumrohr Gewichtsabnahme, Natronkalkrohr Gewichtszunahme; Ursache: Chlorcalciumrohr mit Wasser bereits gesättigt oder mangelhaftes Ausspülen des Kohlendioxydes nach der Frischbeschickung dieses Rohres. 4. Gewichtsabnahme beider Absorptionsapparate; Ursache: Unbrauchbar gewordene Chlorcalciumschichte in beiden Rohren. 5. Chlorcalciumrohr gewichtskonstant, Natronkalkrohr Gewichtsabnahme; erreichte Sättigung der Chlorcalciumschichte im Natronkalkrohr.

Die gesamten Fehler durch Absorptionsmitteln lassen sich vermeiden, wenn folgende Punkte beachtet werden:

1. Prüfung bzw. Darstellung des Chlorcalciumpräparates und des Natronkalkes wie S. 37 beschrieben.

2. Nach einer Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparates von 60 bis 70 mg werden die beiden Absorptionsapparate und das U-Rohr frisch beschickt. Eine Neufüllung der Apparate ist auch dann zu empfehlen, wenn nach einer Reihe von Analysen die Apparate monatelang nicht benützt wurden.

3. Das U-Rohr ist vor strahlender Wärme seitens des Verbrennungsofens, des Katalysatorröhrchens oder einer analogen Vorrichtung zu schützen.

Kurzer Überblick über die Ausführung der Bestimmung.

1. Beschickung des Verbrennungsrohres entweder mit Platinkontakt allein oder mit Platinkontakt und Bleidioxydschiffchen.

2. Öffnen des U-Rohres, Einstellen des Gasstromes, Anheizen des Katalysatorröhrchens, des Langbrenners und der Granate. Reinigung des Bleidioxydes.

3. Anschließen der Absorptionsapparate, Sauerstoffdurchleiten, Verschließen der Absorptionsapparate und Reinigung derselben.

4. Substanzeinwaage, Wägung der Absorptionsapparate, in der Zwischenzeit Ausglühen des leeren Teiles des Verbrennungsrohres mit dem Bunsenbrenner.

5. Anschalten der gewogenen Absorptionsapparate, Heizbügel auflegen, Gaskontrolle.

6. Rohrmündung öffnen, mit Rehleder reinigen, Substanzröhrchen einführen, Verbrennungsrohr wieder verschließen.

7. Durchführung der Verbrennung im Substanzröhrchen, anschließend innerhalb 8 bis 10 Minuten das Rohr ausglühen.
8. Absorptionsapparate abnehmen, reinigen und wägen.

Verzeichnis der Apparate und Gebrauchsgegenstände für die vereinfachte Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Die Verbrennungsapparatur besteht aus: 1 Gasometer, 1 Gasregulator (1 Katalysatorröhrchen), 1 U-Rohr, 1 Verbrennungsrohr, 1 Verbrennungsgestell, 1 Granate, 1 Platinkontakt, 2 Glasschiffchen, 2 Substanzröhrchen, 5 Drahtnetzrollen, 1 Drahtnetzunnel, 1 Langbrenner, 1 Bunsenbrenner, 2 Absorptionsapparate, 2 Mikrostativ.

Auf dem Tisch neben der Verbrennungsapparatur befinden sich: 1 Glasstab mit eingeschmolzenem Platindraht, Bleidioxid, 1 Rehlederlappen mit eingelegtem Stiel zum Auswischen der Mündung des Verbrennungsrohres, 1 alte Pinzette oder Tiegelflange zum Anfassen der Drahtnetzrollen, 1 kurze Drahtnetzrolle zum Erhitzen der Bleidioxidschiffchen, 1 Fläschchen Glycerin, dazu 1 aufgerauhter Draht, Watte, 2 Schlauchverbindungsstücke, 1 Messingdrahtknoten.

Auf dem Wägetisch befinden sich: 1 zugedeckte Glasschale mit reingewaschenen Rehlederlappen, 1 Drahtgestell zum Auflegen der Absorptionsapparate, 1 Glas mit langfaseriger Watte, 2 aufgerauhte Drähte, die Kornzange, die Pinzette, das Schreibheft und ein Block zum Aufschreiben der Ablesungen. Sehr praktisch ist für diesen Zweck ein Schreibblock mit verlöschbarer Schrift. Im Waagegehäuse befinden sich nur die Taragefäße und Gewichte.

Erfahrungen aus der Praxis.

Nach welcher Methode die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung durchgeführt werden soll, hängt von dem Ausmaße ab, in welchem sie angewandt wird. Für Laboratorien, welche Tag für Tag die Apparaturen in Betrieb setzen, kann die ursprüngliche Methode F. Pregls ohne weiteres mit sehr gutem Erfolge angewendet werden. In der heißen Jahreszeit wird man sich für die Verwendung verschließbarer Absorptionsapparate entscheiden. Bei ständiger Verwendung der Preglschen Apparatur wird es sich sehr empfehlen, den elektrischen Verbrennungssofen nach Heraeus-Flaschenträger¹⁾ zu verwenden.

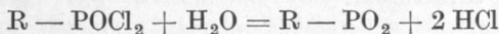
¹⁾ B. Flaschenträger, Mikrochemie IX, 15 (1931).

Für alle Laboratorien aber, in welchen nur zeitweise Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen durchgeführt werden, dürfte die vorangehend beschriebene vereinfachte Apparatur am Platze sein. Sie ist ständig betriebsfähig, zeigt selten zu hohe Blindwerte und wenn, so können diese auch von weniger Erfahrenen rasch beseitigt werden, da der ganze Aufbau der Apparatur eine Reihe von Fehlermöglichkeiten, wie sie bei der Preglschen Apparatur gelegentlich vorkommen¹⁾, von vornherein ausschließt. Seit zwei Jahren haben eine Reihe von Praktikanten nach dieser Methode gearbeitet und schon nach der zweiten oder dritten Analyse fortlaufend richtige Resultate erhalten. Besonders sei hervorgehoben, daß unter diesen Praktikanten mehrere Herren waren die überhaupt noch nie eine quantitative Verbrennungsanalyse durchgeführt hatten. Durch die Einführung der Verbrennungsröhrchen wurde der größte Nachteil dieser Methode (Fehlresultate durch unvollkommene, zu rasche Verbrennung schwer zersetzlicher Substanzen) nicht nur behoben, im Gegenteil, die Anwendung der Verbrennungsröhrchen hat sich als eine verlässlichere Methode erwiesen als die Verbrennung im Schiffchen mit einer Kupferoxyd-Bleichromat-Rohrfüllung.

Es ist wahrscheinlich ohne Belang, ob die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit der vorangehend beschriebenen Apparatur ausgeführt wird, oder ob man in einzelnen Teilen eine Abänderung trifft; z. B. an Stelle des Gasregulators den Preglschen Druckregler und Blasenähler beibehält oder mit den verschließbaren Absorptionsapparaten von Blumer-Flaschenträger arbeitet. Von der beweglichen Rohrfüllung jedoch wird man im Interesse verlässlicher Analysen von stickstoff-, halogen- und schwefelhaltigen Stoffen nicht abkommen können.

Maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach J. Lindner.²⁾

J. Lindner hat eine Methode geschaffen, welche die maßanalytische Bestimmung sowohl des bei der Verbrennung entstehenden Wassers als auch des Kohlendioxydes ermöglicht. Die Bestimmung des Wassers geschieht mit Hilfe von Naphtyloxychlorphosphin, welches sich mit Wasser nach der Gleichung



¹⁾ Siehe auch M. Boetius, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl. Verlag Chemie, Berlin 1931.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. **66**, 305 (1925).

umsetzt. Für ein Molekül Wasser gelangen 2 Moleküle Salzsäure zur Titration. Das Kohlendioxyd wird in Barytlaug titriert.

Die Methode erfordert Substanzeinwaagen von 10 bis 15 mg. Für die Mikroanalyse kommt sie zur Zeit noch nicht in Frage.

Kohlenstoffbestimmung durch nasse Verbrennung.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes durch nasse Verbrennung, bei welcher auf die Bestimmung des Wasserstoffes verzichtet wird, kommen zwei Methoden in Betracht, die Methode von H. Dieterle¹⁾ und die Methode von H. Lieb und H. G. Krainick.²⁾

In beiden Fällen wird die Substanz durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat oxydiert. Lieb und Krainick verwenden überdies noch Silberchromat (nach Simon), welches die rasche Zersetzung des organischen Materiales katalytisch beschleunigt. Die entstandenen Zersetzungsprodukte werden durch den Sauerstoffstrom weitergespült und passieren bei der Methode nach Dieterle eine glühende Schicht von Kupferoxyd-Bleichromat, bei der Methode Lieb-Krainick einen glühenden Platinkontakt, um die vollständige Oxydation zu Kohlendioxyd zu erreichen. Dieterle bringt das Kohlendioxyd in einem verschließbaren Absorptionsapparat zur Wägung. Lieb und Krainick titrieren das entstandene Kohlendioxyd in Barytlösung.

Die Methode von Lieb und Krainick ist sehr exakt ausgearbeitet. Da sie auch eine einfachere Apparatur erfordert als die Methode nach Dieterle und überdies die maÑanalytische Bestimmung des Kohlendioxydes ermöglicht, dürfte sie der letzteren vorzuziehen sein. Der praktische Wert dieser Methoden kann erst durch ihre Anwendung auf physiologisches Material voll zur Geltung kommen, worüber derzeit erst Vorversuche gemacht wurden³⁾. Aus diesem Grunde wird von einer näheren Besprechung abgesehen und auf die Originalliteratur verwiesen.

Nach Untersuchungen von Vladimir Michl (C. 1932, II, 257) ist die Oxydation mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure selbst bei Gegenwart von Silber in manchen Fällen, z. B. bei vielen Alkaloiden, nicht anwendbar.

¹⁾ Arch. Pharm. 1924, S. 35.

²⁾ Mikrochemie IX, 367 (1931).

³⁾ E. Schadendorff und M. K. Zacherl, Mikrochemie X, 99 (1931).