

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 Analysensubstanz 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: