

Eine ähnliche Apparatur, jedoch mit einem zweckdienlich vereinfachten Kohlendioxydentwicklungsapparat wurde von W. Poethke¹⁾ verwendet. Dieser Apparat, welcher in Abb. 17 wiedergegeben ist, besteht aus einer mit Gummistopfen abgeschlossenen Pulverflasche, welche bis zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt ist. Der Gummistopfen ist zweifach durchbohrt. Durch eine Bohrung geht ein kurzes Rohr, welches nach außen führt, durch die zweite Bohrung ein besonders großes Chlorcalcium-aufsatzrohr, welches mit Marmor gefüllt ist. Das Aufsatzrohr ist oben durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung das Verbindungsstück zum Kippschen Apparat führt. Steigt im Kippschen Apparat die Salzsäure, so nimmt das überstehende Gas durch das Glasrohr, Aufsatzrohr und die Salzsäure seinen Weg ins Freie. Sinkt die Flüssigkeit im Kippschen Apparat, so wird die Salzsäure in das mit Marmor gefüllte Rohr gesaugt und das erforderliche Gasvolumen wird durch Kohlendioxyd ergänzt.

Die besprochenen Einrichtungen haben auf jeden Fall praktischen Wert. Wenn es auch nicht gelingt, einen einmalig entlüfteten Kippschen Apparat bis zum Verbrauch des letzten Marmorstückchens vollkommen luftfrei zu erhalten, so kann doch die sonst eintretende, relativ rasche Verunreinigung des Kohlendioxydes weitgehendst aufgehalten werden. Einen ständig luftfreien Kippschen Apparat schließt schon die Verwendung von Marmor aus. Dieser Nachteil kann durch die früher beschriebene Zerkleinerung und Vorbehandlung des Marmors (Vakuum) zum großen Teil behoben werden.

Für die Praxis wird sich nach den bisherigen Erfahrungen, die früher beschriebene Vorbehandlung des Marmors, die gründlich durchgeführte Entlüftung des Kippschen Apparates unter gleichzeitiger Anwendung der von Poethke beschriebenen Apparatur zum Luftabschluß am besten empfehlen.

Für spezielle mikroanalytische Arbeiten, bei welchen eine maximale Reinheit des Kohlendioxydes angestrebt werden muß, wird man auf den Kippschen Apparat verzichten und die Kohlen-säure durch Erhitzen von Magnesit herstellen. Die Verwendung von Magnesit für die Mikro-Dumas-Bestimmung wurde bereits von F. Govaert²⁾ mit sehr gutem Erfolge erprobt.

Das Verbrennungsrohr.

Das Verbrennungsrohr ist aus Supremaxglas hergestellt, 40 cm lang, mit einem Lumen von rund 8 mm und ist auf der

¹⁾ Siehe C. Weygand, l. c., S. 36.

²⁾ Mikrochemie IX, 338 (1931).

einen Seite durch ein Schnabelstück mit angesetztem Röhrchen abgeschlossen, analog dem bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung beschriebenen Rohr. Die Füllung besteht aus drahtförmigem Kupferoxyd mit einer kurzen Schicht blanken Kupfers in der Mitte. Man unterscheidet eine fixe Füllung, welche ständig im Rohr verbleibt und eine bewegliche Füllung, welche bei jeder Bestimmung erneuert wird.

Fixe Füllung. Zur Füllung des Rohres gibt man zunächst ein kleines Bäuschchen Tressensilber in das Schnabelstück des Rohres, darauf etwas gereinigten und gut ausgeglühten Goochtiiegelasbest. Diese Schicht bildet nur einen Abschluß für die folgende Kupferoxydfüllung. Zur Kupferoxydfüllung nimmt man drahtförmiges Kupferoxyd der Firmen Merck oder Kahlbaum, bricht es in einer Reibschale auf eine Stückgröße von 2 bis 3 mm Länge zusammen und sibt vom pulverigen Anteil ab. Von diesem zerkleinerten, drahtförmigen Kupferoxyd (in welchem auch die Kapillaren frei gelegt sind) füllt man eine Schicht von 13 cm Länge in das Rohr, verteilt diese gut durch mäßiges Klopfen und schließt sie mit einer dünnen Asbestschicht ab. Dann läßt man einen, im Kippschen Apparat erzeugten, mit saurer Kaliumpermanganatlösung gewaschenen Wasserstoffstrom durch das Rohr strömen und beginnt, sobald dieses mit Wasserstoff ausgespült ist, an dem, dem Schnabelstück gegenüberliegenden Ende der Schicht zu erhitzen. Dabei bedient man sich einer kleinen Drahtnetzrolle, welche man über das Rohr schiebt und heizt mit einer kräftigen Bunsenbrennerflamme. Sobald das Kupferoxyd reduziert ist, rückt man mit dem Brenner weiter, bis schließlich eine Schichte von 4 cm Länge vollkommen blank ist. Dann entfernt man den Bunsenbrenner und läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Auf diese Schicht, welche ungefähr zu 9 cm aus Kupferoxyd und zu 4 cm aus blankem Kupfer besteht, füllt man eine 10 cm lange Schicht von zerkleinertem, drahtförmigem Kupferoxyd. Diese Schicht wird nun mit einem etwas stärkeren Asbestbausch, den man mit Hilfe eines Glasstabes festdrückt, abgeschlossen. Die beiden Kupferoxydschichten und die dazwischenliegende, 4 cm lange Kupferschicht bilden die fixe Rohrfüllung.

Vorbehandlung. Zur Vorbehandlung legt man das Verbrennungsrohr auf das Verbindungsgestell, schiebt eine kurze Drahtnetzrolle darüber, verbindet mit dem Kippschen Apparat und spült mit Kohlensäure durch. Dann glüht man bei mäßig laufendem Kohlendioxidstrom das Rohr aus, wobei man wenige Zentimeter vor der Mündung beginnt und mit dem Bunsenbrenner in kleinen Abständen weiterrückt. Nachdem man mit dem Brenner beim Schnabelstück angelangt ist, empfiehlt es sich,

das Durchglühen nochmals von vorne zu beginnen. Nach dem zweiten Durchglühen verschließt man das Ansatzröhrchen am Schnabel mit einem abgeklemmten Gummistück und läßt das Rohr unter dem Druck des Kippschen Apparates erkalten.

Bewegliche Füllung. Für die beweglichen Füllungen des Rohres verwendet man zwei Sorten von Kupferoxyd: Als *Füllmaterial* für das Rohr nimmt man *feinkörniges Material*, zum *Einbetten der Substanz pulverförmiges Kupferoxyd*, jedoch nicht staubfein. Beide Arten werden am besten durch Zerreiben von drahtförmigem Kupferoxyd hergestellt und durch Sieben mit einem engmaschigen Sieb (0,5 mm) in feinkörniges und pulverartiges Material getrennt. Die beiden Sorten werden in einer Nickelschale unter öfterem Umrühren gründlich ausgeglüht, nach dem Erkalten in Pulvergläser abgefüllt.

Bemerkungen zur Rohrfüllung. Das drahtförmige Kupferoxyd weist in der Mitte feinste Kanäle (Haarkapillaren) auf, welche mit Luft gefüllt sind. Beim Ausspülen des Rohres mit reinem Kohlendioxyd wird die Luft in diesen Kapillaren hartnäckig zurückgehalten. So beobachtet man, daß nach gründlichem Ausspülen des Rohres mit reinem Kohlendioxyd vorschriftsmäßige Mikroblasen erhalten werden, die jedoch beim späteren Erhitzen des Rohres zusehendst größer werden und schließlich ein unzulässiges Volumen annehmen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in einer Verdrängung der in den Kapillaren eingeschlossenen Luft durch die Erhitzung des Kupferoxydes.

Die Auswirkung dieser Fehlerquelle ist verschieden groß, je nachdem ob ein neues oder ein schon oft für Dumas-Bestimmungen gebrauchtes Kupferoxyd in Verwendung kommt. Diesem Fehler kann man vorbeugen. Das Verbrennungsrohr wird unmittelbar vor der Ausführung der Bestimmung mit einem großen Vakuumexsikkator verbunden. Durch Öffnen des Hahnes wird das Rohr bis zum Hahn des Kippschen Apparates evakuiert, nach Schließen des Exsikkatorhahnes das Vakuum mit reinem Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat wieder aufgefüllt. Bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieses Vorganges ist die erforderliche Reinheit des drahtförmigen Kupferoxydes erreicht. Die Rohrfüllung nach Pregl, bei welcher der Großteil der beweglichen Füllung aus drahtförmigem Kupferoxyd besteht, macht die besprochene Reinigung der Rohrfüllung vor der Bestimmung in vielen Fällen erforderlich.

Diese Fehlerquelle kann auch dadurch ausgeschaltet werden, daß man die fixe Füllung des Rohres verlängert und für die bewegliche Füllung nur feinkörniges Kupferoxyd verwendet. Die fixe Rohrfüllung, welche dann das gesamte drahtförmige Kupfer-

oxyd enthält, kann durch Ausglühen im Kohlensäurestrom ein für allemal von der eingeschlossenen Luft befreit werden. Das feinkörnige Kupferoxyd, welches die *bewegliche Füllung* bildet, kann keinen Fehler bedingen. Diese von B. Flaschenträger¹⁾ getroffene Abänderung der Preglschen Rohrfüllung wurde hier wiedergegeben.

Das Verbindungsstück.

Das Verbindungsstück, ein mit einem Hahn versehenes, gebogenes Glasrohr ist, so beschaffen, daß es Verbrennungsrohr und Azotometer verbindet und beiderseitig Glas an Glas anschließt. Der Hahn des Verbindungsstückes besitzt Feineinstellung (angefeilte Bohrung). Zur leichteren Einstellung des Hahnes ist der Griff desselben wesentlich verlängert. Die Hahnspindel wird schwach mit Vaseline gefettet; die eingefeilte Rille und Bohrung läßt man fettfrei.

Das Verbindungsstück wurde zu der in Abb. 16 wiedergegebenen Form ausgebaut. Es besitzt ein Schliffstück, dessen Hohlraum mit Watte ausgefüllt und das nachher mit Krönigschem Glaskitt zugekittet wird. Der Vorteil dieser Abänderung ist folgender: Durch den Schliff sind zwei für sich getrennte Teile geschaffen, von welchen beide Rohrteile so gewählt werden können, daß sie an die Anschlußstücke (Azotometerrohr, Verbrennungsrohr) genau passen, ohne verjüngt werden zu müssen. Durch die Füllung des Stopfens mit Watte wird ein Übergehen von Wasser oder Kupferoxydstaub verhindert; die einmalig mit dem Hahn eingestellte Gasgeschwindigkeit kann daher keine Störung erleiden.

Das Mikro-Azotometer.

Das Mikro-Azotometer ist in Abb. 16 wiedergegeben. Der Meßbereich beträgt 1,2 bis 1,5 ccm, die Einheit der Skalenteilung entspricht 0,01 ccm. Die Länge der Meßröhre beträgt 12 bis 15 cm, so daß auf die Skaleneinheit (0,01 ccm) ungefähr 1 mm Länge kommt. Die Schätzung von Tausendstel-Kubikzentimeter ist mit Hilfe der zu jedem Azotometer gehörenden Ableselupe sehr leicht. Der Nullpunkt der Teilung liegt am Hahn, die erste darunterliegende Strichmarke ist 0,05 ccm. An dem an den Meßbereich anschließenden erweiterten Teil sind zwei Röhren angesetzt, von welchen die obere, kürzere für den Schlauch zur Birne, die untere schrägliegende Röhre zur Verbindung mit dem Zwischenstück dient. Das Mikro-Azotometer steht in einem Holz-

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 39, 717 (1926).