

## Die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen.<sup>1)</sup>

Von **Fritz Pregl**, Innsbruck.

Eigene Erfahrung an einem nur in außerordentlich geringer Ausbeutung erhältlichen Körper ließ es mich besonders schmerzlich empfinden, daß jede zum Zwecke der organischen Elementaranalyse angewandte Substanzmenge für weitere Versuche unwiederbringlich verloren ist und machte in mir den Wunsch rege, nach Methoden zu fahnden, welche bei sonst gleicher Genauigkeit mit geringen Substanzmengen ihr Auslangen finden und womöglich mit den allereinfachsten Mitteln auszuführen sind. Ermutigend wirkten von vornherein in dieser Richtung die glänzenden Versuchsergebnisse *Emichs*<sup>2)</sup> und seiner Schüler auf dem Gebiete der Mikroanalyse mit Hilfe der Mikrowage von *Nernst*.

Von der Anwendung letzterer habe ich von allem Anfange an aus dem Grunde absehen müssen, weil ihr Wägungsbereich und ihre Tragkraft im Vergleiche zum Gewichte noch so kleiner Absorptionsapparate etc. mir zu gering erschienen. Alle im Nachstehenden mitzuteilenden Methoden sind mit einer aus der Präzisionswerkstätte von *Wilh. H. F. Kuhlmann* in Hamburg-Barmbeck (Steilshoperstraße Nr. 103) hervorgegangenen Wage (Fig. 277) ausgeführt und ich möchte von diesem ausgezeichneten Instrument (Nr. 19b des Kataloges, Preis samt Gewichtssatz zirka 270 Mark) an dieser Stelle nur hervorheben, daß es bis zu einer Maximalbelastung von 20 g gleichbleibende Empfindlichkeit hat, infolge einer Balkenlänge von nur 70 mm außerordentlich rasch schwingt, daß der Reiter infolge der maschinell hergestellten hundert Einkerbungen an jeder Stelle des Reiterlineals stets den gleichen Sitz einnehmen muß, daß eine mit der Reiterverschiebung mitfahrende Lupe eine bequeme Ablesung trotz Kleinheit des Balkens gestattet und daß die Schwingungen der Zunge durch einen vergrößernden Hohlspiegel beobachtet werden. Die Empfindlichkeit dieser Wage ist so eingestellt, daß  $\frac{1}{10}$  mg eine Ausschlagsvergrößerung von 10 Teil-

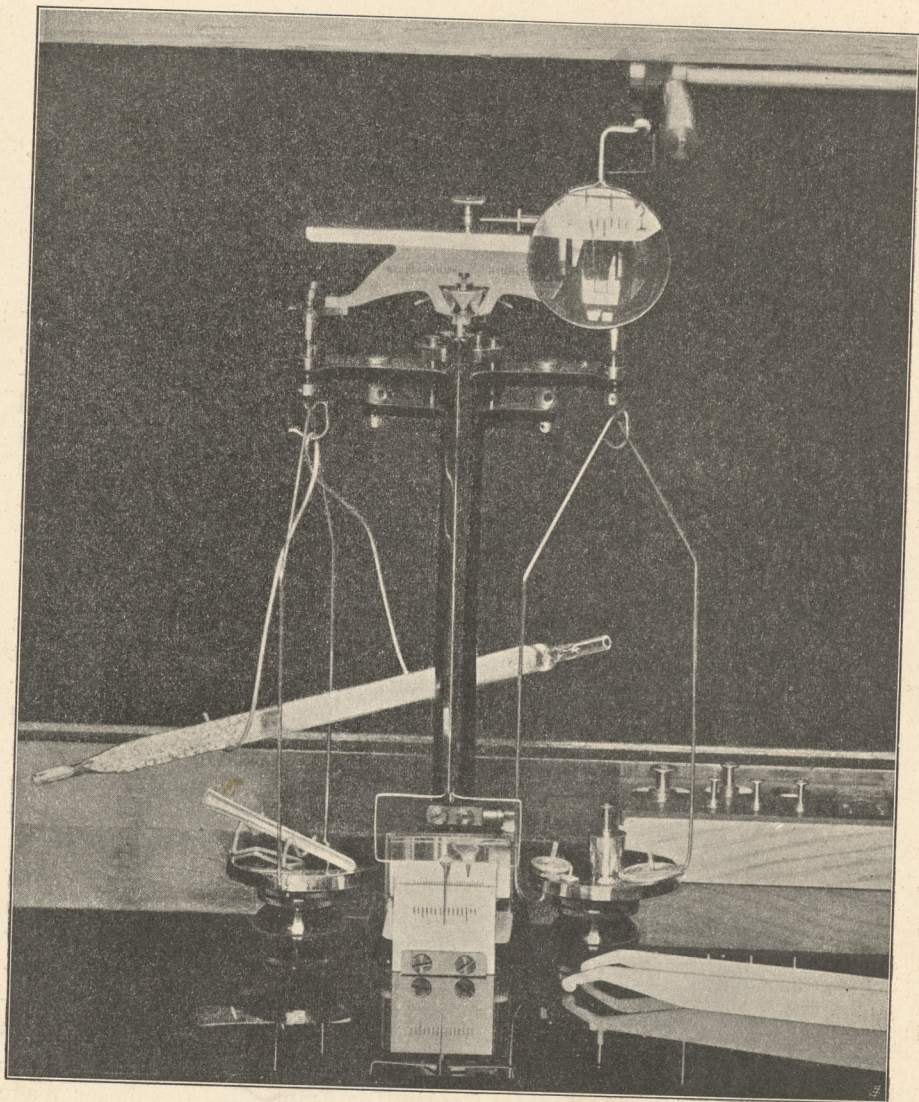
<sup>1)</sup> Originaluntersuchungen.

<sup>2)</sup> Statt weitläufiger Anführungen der Originalliteratur sei es mir hier gestattet, nur auf das jüngst erschienene „Lehrbuch der Mikrochemie“ von *Friedrich Emich*, Wiesbaden 1911, Verlag von J. F. Bergmann, zu verweisen, in welchem die gesamte bisherige Literatur dieses Gebietes berücksichtigt ist.



strichen nach der entgegengesetzten Seite bedingt und daß demnach ein Ausschlagsunterschied von einem Teilstrich  $\frac{1}{100}$  mg entspricht. [Durch

Fig. 277.



Mikrochemische Wage von Kuhlmann (Hamburg).  
( $\frac{3}{5}$  der nat. Größe.)

Schätzung von Bruchteilen bei Beobachtung einer Reihe von Umkehrpunkten wird es mit diesem Instrument sogar möglich. Wägungen mit einer Genauigkeit von  $\pm \frac{1}{1000}$  mg auszuführen.

Universitätsbibliothek  
der Technischen Universität Graz

20. Mai 1988

87 G 5710



Zum Zwecke des bequemeren und sicheren Arbeitens ist es notwendig, diese Wage auf einer Marmorplatte aufzustellen, die auf in eine Grundmauer eingelassenen Eisenträgern fest aufliegt. Die Gewichte sowie die dazu gehörige Elfenbeinpinzette bewahre man am besten im Wagengehäuse in der Nähe der rechten Wageschale offen auf, während hinter der linken Wageschale die Aufhängevorrichtung für die Absorptionsapparate sowie die Bänkchen aus Magnesiumdraht (siehe beide in Fig. 277) für die Substanzwägung bei der Stickstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmung Platz finden können. Zur weiteren Ausgestaltung des Wagetisches gehören zwei Gazeläppchen, sorgfältig gewaschen und getrocknet, mindestens 4fach zusammengelegt, ein Stück Rehleder, ein Haarpinsel sowie Wägegläschen zur Unterbringung des Schiffchens bei Wägung hygroskopischer Substanzen nach der Trocknung (Fig. 285), Wägegläschen für die Stickstoffbestimmungen, Schmelzpunktkapillaren für die Halogen- und Schwefelbestimmungen, alles unter entsprechenden Glasglocken oder zwischen Uhrgläsern verwahrt, ferner Handexsikkatoren, Kupferblöcke (Fig. 287, 292, 297) usw.

Absolute Reinlichkeit des Wagetisches, insbesondere der Wage selbst, ist die erste Voraussetzung erfolgreicher Analysen. Man gewöhne sich daran, vor jeder Serie von Wägungen den Nullpunkt der Wage zu prüfen und im Bedarfsfalle neu einzustellen. Man wird es selbst bei der geschilderten Aufstellung auf einer Marmorkonsole von Zeit zu Zeit nötig haben und mag daraus ermessen, wie oft sich der Nullpunkt bei Aufstellung auf einer hölzernen Konsole oder etwa auf einem Tisch verschieben möchte! Mindestens einmal im Monat wird es auch bei der größten Sorgfalt und Reinlichkeit zu empfehlen sein, die Wage einer völligen Reinigung zu unterziehen. Man öffne die Türen, entfernt beide Schieber, demontiert die Wage durch Abnehmen der Schalen, Gehänge und des Balkens, die man zweckmäßigerweise auf einen der beiden horizontal hingeleghen Schieber in richtiger Reihenfolge hineinlegt, reinigt zuerst die Grundplatte durch Reiben mit feuchter Gaze, reibt Schalen und Gehänge mit fett- und säurefrei gewaschenem und scharf getrocknetem Rehleder ab, pinselt insbesondere das gezähnte Reiterlineal am Balken sorgfältig aus, reibt sämtliche 12 Arretierungskontakte, die sich sowohl am Balken, an den Gehängen als auch an der Arretierungsvorrichtung der Säule befinden, mit trockenem Rehleder energisch ab, und reinigt zum Schluß ebenfalls mit Rehleder die Schneiden und die ihnen entsprechenden Auflagen. Nun wird die Wage wieder zusammengesetzt und der Nullpunkt mittelst der Fahne annähernd eingestellt. Es muß bemerkt werden, daß diese Wage nach einer derartig erfolgten Reinigung durch einige Stunden „krank ist“, das heißt keine konstante Nullpunktlage besitzt. Erst nach einigen Stunden kann die definitive Einstellung erfolgen. Bei größerer Abweichung bedient man sich wieder der Fahne, hüte sich jedoch, sie mit den warmen Fingern zu berühren, sondern besorge die Bewegung der Schraube mit der Elfenbeinpinzette. Die letzte Feineinstellung  $\frac{1}{100} - \frac{3}{100} \text{ mg}$  erfolgt bei schwingender Wage mit den beiden Stellschrauben des Gehäuses.



Die kleinen Drahtgewichte werden durch Abpinseln auf reiner Gaze als Unterlage, die Grammgewichte durch sanftes Abwischen mit Rehleder gereinigt. Schließlich wird noch der dazu gehörige Holzblock ausgeblasen, ausgepinselt und abgewischt.

Aus den mehrere Tausend betragenden Wägungen, die im Laufe dieses Jahres mit dieser Wage zur Ausführung kamen, haben sich einige Erfahrungssätze ergeben, die hier angeführt zu werden verdienen.

1. Ein und dasselbe Objekt zeigt nach gleicher Behandlung und unter sonst gleichen Bedingungen stets dasselbe Gewicht selbst in der 5. Dezimale. Mein Platinschiffchen zeigte z. B. heute dasselbe Gewicht wie vor einem Jahr.

2. Das menschliche Auge ist bei halbwegs nicht ungünstigen Bedingungen (Ausnahmen sind z. B. feinste Quecksilbertröpfchen und Fettflecke) noch weit empfindlicher als diese Wage.

3. Eine für unser Auge und unser Tastgefühl tadellos erscheinende Reinigung, wie Abwischen, Abwaschen, Auskochen usw., gewährleistet bei demselben Objekt stets dasselbe Gewicht bei sonst gleichen Bedingungen selbst in der 5. Dezimale, falls damit nicht tiefergreifende stoffliche Veränderungen an dem Objekte hervorgerufen werden.

Diese Erfahrungssätze sind durch Wägungen gewonnen, bei denen das Gewicht den Wert von 6 Grammen nicht überstiegen hat; damit ist aber die Richtigkeit der grundsätzlichen Voraussetzungen für die Ausführbarkeit der mitzuteilenden Methoden bewiesen, denn in keinem Falle werden dabei schwerere Objekte zur Wägung kommen.

4. Viele Einflüsse, denen man bei dem älteren Verfahren eine besondere Beachtung stets schenken mußte, wie z. B. der Einfluß der Temperatur, die Aufnahme von Feuchtigkeit etc., haben sich gegen meine ursprünglichen Befürchtungen als von untergeordneter Bedeutung erwiesen, denn kleine Massen mit kleinen Oberflächen gleichen sich in bezug auf ihre Temperatur rasch mit ihrer Umgebung aus und folgen ihr auch rascher, wenn jene sich ändert.

Indem ich nun die Endergebnisse der im Nachfolgenden zu beschreibenden Untersuchungen zusammenfasse, muß ich erklären, daß das angestrebte Ziel nicht nur in bezug auf die Genauigkeit der Resultate, sowie die Einfachheit der erforderlichen Mittel und des Verfahrens wirklich vollkommen erreicht worden ist, sondern daß sich bei allen infolge der Kleinheit der anzuwendenden Substanzmengen eine so wesentliche Ersparnis an Zeit ergeben hat, daß der von mir eingeschlagene Weg für das Gesamtgebiet der analytischen Chemie lohnend und vorteilhaft sein wird, denn wie wir sehen werden, ist die Methodik für die wichtigsten Operationen und Bestimmungsarten schon ausgearbeitet, wie Filtration und Waschen von Niederschlägen, Destillation, Titration, Absorption und gasometrische Bestimmung von Dämpfen oder Gasen und endlich, wovon an anderem Orte die Rede sein soll, die mikroelektrolytische Bestimmung von Metallen.



Diese Methoden eignen sich auch sehr gut zu Vorlesungsexperimenten.<sup>1)</sup>

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vor fast genau einem Jahre im Grazer Institute für medizinische Chemie (Vorstand Hofrat *K. B. Hofmann*) begonnen und im Institute gleichen Faches zu Innsbruck fortgesetzt und beendet. Dabei unterstützte mich mein Assistent Herr *Max de Crinis* auf das wirksamste; ich kann es daher nicht unterlassen, auch an diesem Orte seine unbedingte Verlässlichkeit anzuerkennen und ihm für seinen Eifer meinen Dank zu sagen.

## 1. Die mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Dem ersten Versuch in dieser Richtung ging die mathematische Überlegung voraus, daß, wenn wir statt mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{10}$  mg mit einer solchen von  $\frac{1}{100}$  mg wägen, wir die Substanzmenge auch auf mindestens  $\frac{1}{10}$  der bisher üblichen Quantität herabsetzen dürfen, um dieselbe Genauigkeit zu erreichen wie zuvor.

Wenn wir bisher rund 200 mg organische Substanz einer Elementaranalyse unterwerfen und wir begehen bei der Wägung des Kohlendioxyds einen Fehler von 1 mg, so bedingt dies im Resultat einen Fehler von 0.1—0.2% Kohlenstoff, je nach dem Kohlenstoffgehalt des untersuchten Körpers; und ein Fehler von 1 mg in der Wägung des Wassers wird eine noch geringere Beeinträchtigung des Resultates für den Wasserstoff bedingen. Hingegen wird ein Fehler von 1 mg in der Wägung der Substanz einen Fehler von 0.2—0.4% Kohlenstoff zur Folge haben. Es ergibt sich daraus, daß wir vor allem die Wägung der Substanz mit der größten Genauigkeit vorzunehmen haben und diese ist bei kleinen Mengen um so leichter zu erreichen.

Ebensowenig wie man bei dem bisherigen Verfahren mit einer der gebräuchlichen guten analytischen Wagen bei der Substanzwägung einen Fehler von 1 mg begeht, sondern im Gegenteil eine Genauigkeit von  $\frac{1}{10}$  mg erzielt werden kann, ebensowenig wird man mit der vorher besprochenen Kuhlmannwage einem Fehler von  $\frac{1}{10}$  mg ausgesetzt sein, sondern die Substanzwägung jederzeit auf  $\frac{1}{100}$  mg genau zur Ausführung bringen können.

Eine weitere mathematische Überlegung hat nun ergeben, daß bei Anwendung von rund 8 mg organischer Substanz 0.3 mg CO<sub>2</sub> 1% Kohlenstoff entsprechen, daß also 0.03 mg 0.1% im Kohlenstoff ausmachen und daß der übliche zulässige Fehler von 0.2% für den Kohlenstoff bei der Substanzmenge von rund 8 mg erst durch einen Fehler im Kohlendioxydgewicht von 0.06, also mehr als einem halben Zehntel Milligramm erreicht ist.

<sup>1)</sup> Experimentalvorträge des Verfassers: am 27. Februar 1911 in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin und am 21. Juli 1911 in der Sitzung der physiologischen Gesellschaft zu Berlin.



Diese letztere Überlegung wirkte außerordentlich ermutigend, die Bedingungen aufzusuchen und festzulegen, unter denen exakte C-H-Bestimmungen an kleinen Substanzmengen ausgeführt werden können und bestimmten mich von allem Anfang an, für diese Bestimmungen die Menge von rund 10 mg stets in Anwendung zu bringen.

Indem ich darauf verzichte, die umständlichen Wege, die ich zuerst beschritten, und die lehrreichen anfänglichen Mißerfolge ausführlich anzuführen, will ich nun die Beschreibung der notwendigen Hilfsmittel und die zur sicheren Erreichung des angestrebten Zieles als richtig erkannten Vorschriften für die Ausführung folgen lassen.

### Ein neuer Weg.

Wohl jeder, auch der kundigste Analytiker, wird auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse Mißerfolge zu verzeichnen haben und sofern diese nicht auf grobe Wägungs- oder andere Fehler zurückzuführen sind, sind sie meistens die Folge unvollständiger Absorption oder unvollständiger Verbrennung infolge zu raschen Ganges des Gasstromes. Daß das unvollständig Verbrannte aus den Absorptionsapparaten in solchen Fällen entweicht, ist immer behauptet worden; meines Wissens sind aber die Gase, welche die Absorptionsapparate verlassen, niemals einer besonderen Beachtung unterzogen worden. Nur 2 Beobachtungen möchte ich hier anführen. 1. Die Angabe *Demstedts*, welcher aus der Schwärzung der an die Absorptionsapparate angeschlossenen Palladiumchlorürlösung Kohlenoxydgas bei rascher und unzuweckmäßig geleiteter Verbrennung nachweist und 2. meine eigene Beobachtung, welche zeigt, daß bei rasch geleiteter Verbrennung von Gallensäuren die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase in konzentrierter Schwefelsäure gelben Farbenton mit grüner Fluoreszenz hervorrufen. Um die durch unvollständige Absorption oder unvollständige Verbrennung bedingten Fehlerresultate zu vermeiden, hat man bisher nur zu raten gewußt, daß man die Verbrennung langsam und gleichmäßig vorzunehmen habe. Ich schlage zur Vermeidung dieser Fehler einen, wie es mir scheint, vollkommen neuen Weg ein, der darin besteht, daß man erst die, aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase (vorwiegend Sauerstoff, dem geringe Mengen von Unabsorbiertem oder unvollständig Verbranntem beigemischt sein können) in einem, eigens dazu angefertigten kleinen Quecksilbergasometer auffängt und nach vollendeter erster Verbrennung diese Gase noch einmal durch das glühende Verbrennungsrohr hindurchschickt. Es ist klar, daß auch für einen an sich schwer verbrennlichen Kohlenwasserstoff bei diesem zweiten Passieren durch das glühende Verbrennungsrohr die Verbrennungsbedingungen günstiger sind, als wie bei der Verbrennung der ursprünglichen Substanz; ist ja vor dem zweiten Passieren des Verbrennungsrohres das große Volumen des beigemischten indifferenten, das Gasgemenge verdünnenden Kohlendioxyds mittlerweile durch das erste Passieren des Kalirohres entfernt und dadurch die Entzündungstemperatur des übrig gebliebenen Gasrestes herabgesetzt worden.



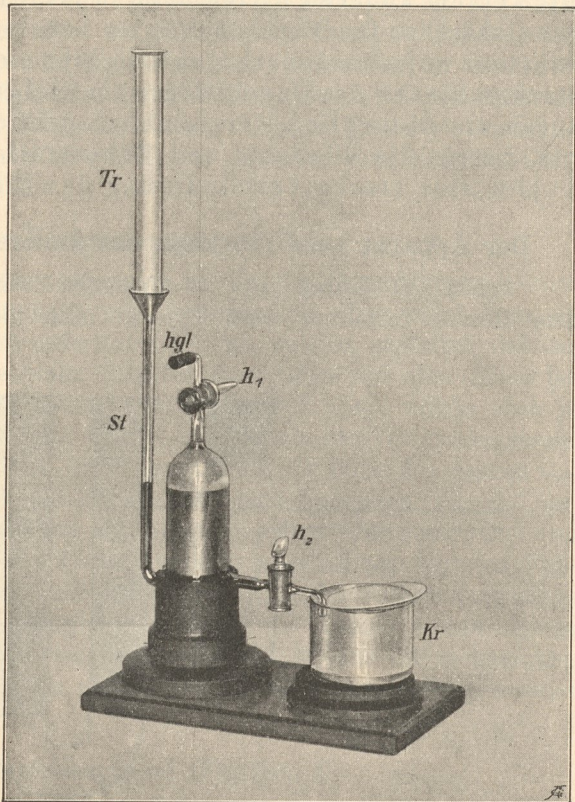
Dieser Quecksilbergasometer (Fig. 278) stellt einen zylindrischen Hohlkörper von etwa 4 cm Durchmesser und 7 cm Länge vor. Er verjüngt sich nach oben, wo sich ein einfacher Hahn  $h_1$  befindet, von dem aus ein rechtwinkelig, also horizontal abgebrochenes, 4 mm im äußeren Durchmesser messendes Glasröhrchen  $hgl$  ansetzt. An der entgegengesetzten unteren Seite dieses Gasometergefäßes, welches etwa 75 cm<sup>3</sup> Fassungsraum besitzt, ist der Boden rund abgeschmolzen und zu beiden Seiten desselben, in dem auf der Richtung des oberen

Röhrchens senkrecht stehenden Durchmesser, befinden sich zwei Ansätze, von denen der eine einen Glashahn  $h_2$  trägt, der zum Auslassen des Quecksilbers dient und der andere in ein 7 mm im äußeren Durchmesser betragendes und 18 cm hohes, mit einem offenen Trichter versehenes Steigrohr  $St$  übergeht. Dieser Gasometer ruht auf einem gedrehten Holzgestell, welches auf einer Grundplatte aus Holz ruhend, so hoch ist, daß das früher erwähnte seitlich gebogene Röhrchen genau mit der Höhe der Absorptionsapparate und der Mitte der Verbrennungsröhre während der Verbrennung übereinstimmt. Auf der erwähnten Grundplatte

aus Holz findet auch eine 100 cm<sup>3</sup> fassende Kristallisierschale ( $Kr$ ) aus Glas mit ebenem Boden, zylindrischen Wänden und einem Schnabel ihren Platz, in welche der früher erwähnte Auslaufhahn des Gasometers hineinragt und die Bestimmung hat, das abgelassene Quecksilber aufzunehmen.

Zu diesem Gasometer gehört noch ein Trichter mit feiner Öffnung; er ist aus einer 2 cm im Durchmesser starkwandigen und 9 cm langen Glasröhre gefertigt, die sich an ihrem unteren Ende plötzlich stark ver-

Fig. 278.



Quecksilbergasometer ( $\frac{1}{2}$  nat. Größe).  
 $h_1$  oberer Hahn,  $h_2$  unterer Hahn.  $hgl$  horizontales Ansatzröhrchen.  
 $St$  Steigrohr.  $Kr$  Kristallisierschale mit Uhrglas darauf.  $Tr$  Kapillartrichter.



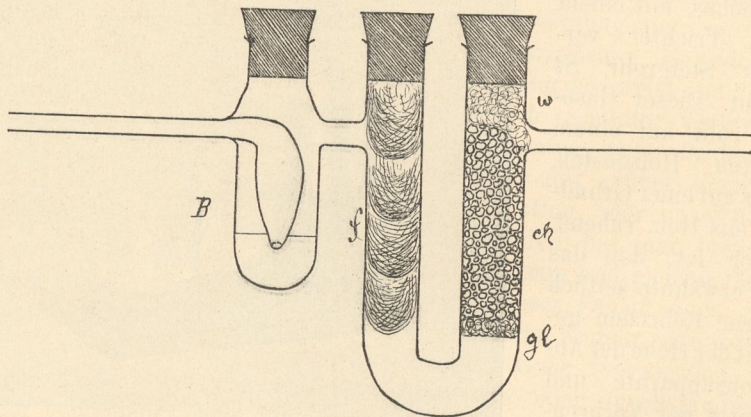
jüngt und in eine Kapillare übergeht, welche dem aufgeossenen Quecksilber den Durchtritt nur in einem Tempo gestattet, wie es der Gasstrom während einer gut geleiteten Verbrennung haben soll, d. d. die Füllung des ganzen Gasometers durch diesen Trichter soll mindestens 15 Minuten in Anspruch nehmen.

Außer der Erfüllung des schon genannten Zwecks, die ausgetretenen Gase einer nochmaligen Verbrennung zuzuführen, stellt dieser Apparat eine Vorrichtung dar, mit welcher es wie mit keinem anderen Mittel möglich ist, die Gleichmäßigkeit der vor sich gehenden Verbrennung zu beurteilen, denn wenn zuviel Substanz auf einmal verbrennt, so gibt sich dies sofort in einem starken Sinken des Quecksilbers im Steigrohr kund, weil sowohl durch die Absorption der reichlich gebildeten Kohlensäure, sowie durch die Bindung von Sauerstoff an etwa reduziertes Kupfer eine starke Verminderung des Innendrucks entsteht.

### Der Apparat zum Trocknen des Sauerstoffs und der Luft.

Schon seit Jahren habe ich für diesen Zweck bei Verbrennungen nach dem älteren Verfahren einen Apparat nach meinen Angaben verwendet,

Fig. 279.



U-Rohr mit Blasenzähler zum Trocknen und Reinigen des Sauerstoffs und der Luft.  
*B* Blasenzähler. *f* Glaswollflocken, mit 50% Kalilauge befeuchtet. *gl* Glaswollbäuschen, *ch* Chloralkalium, schaumig, pfefferkorngroß. *w* Wattedäusen.

der sich zu diesem Zweck seiner Einfachheit halber und seiner großen Sicherheit wegen mit bestem Erfolg bewährte. Für das hier zu beschreibende Verfahren benutzte ich im Prinzip denselben Apparat, nur ist er den geänderten Größenverhältnissen entsprechend kleiner. Er besteht im wesentlichen aus einer U-Röhre (Fig. 279), deren Schenkel 7—8 cm hoch und aus einer Röhre von 12 mm Durchmesser hergestellt sind. Die beiden Schenkel besitzen, wie sonst die U-Röhren, seitliche Ansätze. Der eine dieser beiden Ansätze ist jedoch bei diesem Apparat in unmittelbarer Verbindung mit



einem Blasenähler von etwa 17—18 mm Durchmesser und 5 cm Länge, der sich in seinem oberen Ende ebenfalls auf den Durchmesser von 12 mm verjüngt. In diesen Blasenähler hinein führt das zweite seitliche Ansatzrohr, durch welches der bei der Verbrennung benötigte Sauerstoff eintritt. Es setzt sich in das Innere des Blasenählers nach unten in Form eines erweiterten Rohres fort. Dieser Blasenähler hat die Bestimmung, mit soviel 50%iger Kalilauge gefüllt zu werden, daß das konisch verjüngte Ende des inneren sich erweiternden Endteiles 1—2 mm unter das Niveau der Kalilauge eintaucht. Unter diesen Umständen ist auch im Falle der Rückstauung des Gases ein Austreten von Kalilauge nicht zu befürchten, weil sie in der erwähnten Erweiterung einen Platz finden würde. Der dem Blasenähler benachbarte Schenkel des U-Rohres wird mit Glaswolleflocken gefüllt, die zuvor in einer Schale mit wenig 50%iger Kalilauge befeuchtet wurden. Im zweiten Schenkel des U-Rohres befindet sich zwischen Glaswolle schaumiges Chlorcalcium.

### Das Verbrennungsgestell.

Ein eigentlicher Verbrennungsofen ist für die Durchführung solcher Miniaturverbrennungen durchaus nicht erforderlich. Es genügt dazu ein einfaches, aus Schwarzblech gefertigtes Gestell, welches gestattet, daß das Verbrennungsrohr in horizontaler Lage in einer Höhe von etwa 22 cm bequem Platz findet. Die zwei seitlichen Teile (Fig. 287,  $s_1$   $s_2$ ), welche oben je einen rechtwinkligen Einschnitt tragen, in welchem das Verbrennungsrohr Platz finden soll und die nach unten verlängert die Füße des ganzen Gestelles vorstellen, sind durch drei leicht abnehmbare Bandeisen (Fig. 287, *qu*) in der gegenseitigen Entfernung von 16 cm gehalten. Das eine der drei Bandeisen verbindet die, dem Experimentator abgekehrten hinteren Fußpaare, die beiden andern verlaufen zu beiden Seiten der Verbrennungsrohre und verbinden die korrespondierenden Flanken der beiden rechtwinkligen oberen Einschnitte. Auf diese beiden Bandeisen läßt sich ein rechtwinklig M-förmig gebogener Eisendraht als Auflage für ein rechtwinklig gebogenes Drahtnetz anbringen.

### Der Diffusionsstöpsel (Fig. 280, *D*).

Er hat eine Länge von 4 cm und besteht aus einer Jenaer Hartglasröhre von 5—6 mm äußerem Durchmesser, die einerseits abgeschmolzen, andererseits stark verjüngt und ausgezogen ist. Das ausgezogene Ende wird, ohne daß es dabei zur Verschließung des Lumens käme, in der Flamme zu einem Häkchen gebogen, an welchem sich dieser Diffusionsstöpsel aus der Verbrennungsröhre mittelst eines Drahtes leicht herausziehen läßt. Der zylindrische Teil dieses Diffusionsstöpsels ist mit einer einfachen Lage dünnen Platinblechs umwickelt. Durch scharfes Erhitzen in der Gebläseflamme wird dieses Platinblech zum dauernden Haften am Glase gebracht. An das geschlossene Ende schmilzt man eine aus etwa 6 feinen, 1 cm langen Platindrähten gebildete Quaste an. (Siehe Fig. 280, *D*.)



### Das Verbrennungsrohr.

Es besteht aus einer Jenaer Hartglasröhre von 9—10 mm äußerem Durchmesser und 25 cm Länge. Das eine Ende verjüngt man durch anfängliches Ausziehen und späteres Zusammenfallenlassen in der Flamme derart, daß dadurch ein 10 mm langes, dickwandiges Röhrchen von 4 mm äußerem und entsprechend geringerem inneren Durchmesser entsteht. Dieser „Schnabel“ (*s*) wird erst auf Carborundumpapier so abgeschliffen und später auf feinem Schmirgelpapier nachpoliert, daß seine Mündung auf der Achse des ganzen Rohres normal steht. Diese Einrichtung, welche, so viel mir bekannt, zuerst *Kopfer* in Anwendung gezogen hat, war für das Gelingen des Verfahrens von entscheidender Wichtigkeit, da ja doch der Kautschuk für den Zweck der Verbrennungsanalyse an und für sich sehr wenig Eignung besitzt; ist er ja doch hygroskopisch und gestattet er dem Kohlendioxyd willig den Durchtritt. Die Verschließung des Verbrennungsrohres mit einem Kautschukpfropfen bei einem Verfahren, welches auf die Wägung der Kohlensäure und des Wassers in seiner Gesamtheit angewiesen ist, mußte das Resultat stets nachteilig beeinflussen und daher wurde überall darauf gesehen, daß der Gasstrom an keiner Stelle mit der Kautschukoberfläche in Berührung kommt und insbesondere wurde der Anschluß der Verbrennungsröhre an das Chlorcalciumrohr durch eine Kautschukschlauchverbindung hergestellt, welche sich zur Hälfte auf dem Schnabel des Verbrennungsrohres, zur Hälfte über das Rohr des Chlorcalciumröhrchens erstreckt. Es hat sich ferner als wichtig erwiesen, daß diese Schlauchverbindung so angelegt wird, daß nicht nur innerhalb dieser Glas an Glas zur Berührung kommt, sondern daß der übergestülpte Kautschukschlauch überdies der Länge nach über dem Röhrchen gestreckt erscheint, wodurch für die Dauer der Analyse die innigste Berührung der aneinander gefügten Glasteile gewährleistet ist. Eine Außerachtlassung dieser Vorschriften war stets von Mißerfolgen begleitet.

### Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres.

A. Für die Verbrennung von Körpern, welche nur C, H und O enthalten.


Man schiebt bis zum Schnabel des Rohres einen 1 cm langen Pfropfen Glaswolle (*gl*), auf diesen eine 4 cm lange Schichte von Kupferoxydasbest (*Cu O*) (nach den Angaben des Verf. bereitet ihn die Firma *E. Merck*), dem man zweckmäßigerweise etwas drahtförmiges Kupferoxyd (*Kahlbaum*) beimengt, um der sonst leicht zusammendrückbaren Masse festeren Halt zu geben, darauf ein kleines Bäschchen Seidenasbest (*As*), auf dieses locker gefüllten Pt-Asbest (*Pt*), den man wieder durch ein kleines Bäschchen Seidenasbest (*As*) vor der nun folgenden 4 cm langen Schichte Kupferoxydasbest (*Cu O*) schützt, auf diese wieder ein Bäschchen Seidenasbest (*As*) und dann ein zusammengefaltetes Stück Platinblech oder Platinasbest



(Pt) von 1 cm Länge.<sup>1)</sup> Die zweimalige Verwendung von Platin als Kontaksubstanz hat seinen Grund in der Überlegung, daß erstens Platin schon bei niedrigerer Temperatur als das Kupferoxyd die Verbrennung einzuleiten vermag, und daß zweitens auch in dem Falle, als an der ersten Stelle schon Sauerstoffmangel aufgetreten sein sollte, an der zweiten Platinfüllung wahrscheinlich noch elementarer Sauerstoff aus einem früheren Stadium der Verbrennung vorhanden sein dürfte.

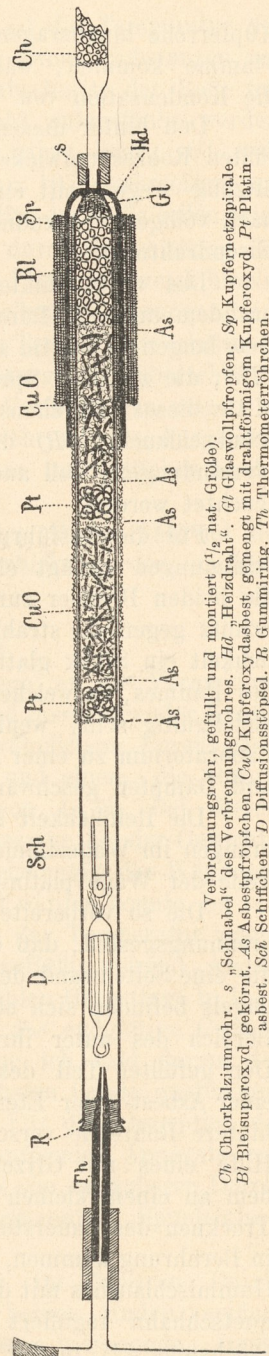
B. Für die Verbrennung von Körpern, welche außer C, H und O auch N, Halogene oder S enthalten. (Fig. 280.)

Auf den im verjüngten Teil des Rohres befindlichen Glaswollstöpsel bringt man in diesem Falle eine Schicht von 2·5—3 cm gekörntes Bleisuperoxyd (Bl) von Hanfkorngröße (E. Merck), darauf ein Bäschen Seidenasbest, und auf dieses die Füllung von derselben Art und Ausdehnung, wie sie in A. geschildert ist.

Um das Bleisuperoxyd dauernd auf der erforderlichen Temperatur von 180—200° zu erhalten, wickelt man um das Rohr einen 5 cm breiten Streifen von ausgeglühtem Kupferdrahtnetz (Sp) in 4 straffen Lagen, legt auf die 4. Lage ein -förmig gestaltetes Stück Kupferdraht (Kd), den sogenannten „Heizdraht“, und wickelt darüber wieder 3—4 Lagen Kupferdrahtnetz. Der verwendete Kupferdraht sei ca. 1·5 mm dick, die Länge der beiden Schenkel betrug 7 cm, und die Länge des Zwischenstückes 14 mm. Nach Umschnürung der Kupferrolle mit feinem Kupferdraht an beiden Enden, schiebt man sie so zurecht, daß das eine Ende mit dem Beginn der Verjüngung der Röhre zusammenfällt, und zieht den darin befindlichen Drahtbügel soweit vor- oder rückwärts, daß sein gebogenes Zwischenstück nach dem Herunterbiegen die Stelle des Rohres fest berührt, wo sein konischer Teil in den engen Schnabel übergeht.

Bei dieser Anordnung werden die freien Enden der Schenkel ca. 1 cm weit über die

Fig. 280.



Verbrennungsrohr, gefüllt und montiert ( $\frac{1}{2}$  nat. Größe).  
 s „Schnabel“ des Verbrennungsrohres. Hd „Heizdraht“. G! Glaswollstropfen. Sp Kupfernetzspirale.  
 Bl Bleisuperoxyd, gekörnt. As Asbeststropfen. CuO Kupferoxydasbest, gemengt mit drahtförmigem Kupferoxyd. Pt Platin-  
 asbest. Sch Schiffchen. D Diffusionsstöpsel. R Gumming. Th Thermometerrohren.

<sup>1)</sup> Siehe darüber auch Holdermann und Scholl, Ber. 43, S. 342—343, welche darin über eine von R. Weitzenböck ausgearbeitete Methode berichten.



Kupferrolle hinausragen und dadurch beim Gebrauch in das Bereich der Flamme kommen, während das durch Leitung erwärmte Zwischenstück die Kondensation von Wasser im Schnabel dauernd verhindern wird.

Den hinter diesem einfachsten Luftbad befindlichen Anteil des gefüllten Rohres umwickelt man zur Schonung und der gleichmäßigeren Erhitzung wegen mit einer einfachen Lage feuchten Asbestpapieres, und nach völliger Trocknung dieses mit einer einfachen Lage ausgeglühten Eisendrahtnetzes.

Das weite, hintere Ende des Verbrennungsrohres verschließt man, nachdem man die Ränder in der Flamme hat ablaufen lassen, mit einer 5 cm langen, 4 mm im äußeren Durchmesser betragenden Thermometerröhre (*Th*), die zu einer Spitze ausgezogen ist, indem man bis etwa in die Mitte dieses Röhrchens ein ringförmiges Stückchen eines passenden Kautschukschlauches (*R*) darüberschiebt. Wie alle Kautschukdichtungen und -verbindungen, soll auch diese mit einer unwägbaren Spur Glycerin befeuchtet werden.

Für die Ausführung von C-H-Bestimmungen und auch für die N-Bestimmungen genügt ein gewöhnlicher Tisch (an dem zwei Gashähne für die beiden Brenner zur Verfügung stehen), auf dessen Platte man zum Schutz gegen die strahlende Wärme, aber auch aus Rücksichten der Reinlichkeit ein Stück glattes Packpapier aufbreitet. Hingegen dürfte die Wahl des Raumes, in welchem die Verbrennungen gemacht werden sollen, nicht gleichgültig sein, wenigstens vermeide ich es, solche Bestimmungen im Laboratorium zu einer Zeit zu machen, wo die Luft massenhaft mit Gasen und Dämpfen geschwängert ist.

Die Reinlichkeit sämtlicher Operationen erlaubt es, die C-H-Bestimmungen im Wagezimmer auszuführen. Übrigens sind sämtliche schwingende Teile der Wage platinirt, also kaum angreifbar.

Die so vorbereitete Verbrennungsröhre legt man derart in das Verbrennungsgestell, daß die Kupferrolle darüber hervorragt und gleichzeitig die eine Seitenwand desselben berührt. Die beiden freien Enden des Drahtbügels befinden sich oben, zu beiden Seiten der Röhre, und werden ins Bereich des unter ihrer Füllung befindlichen Flachbrenners hineinragen. Den gefüllten Teil des Rohres innerhalb des Gestelles bedeckt man mit einer Asbest- oder Eternitplatte von 7 cm Länge und 5 cm Breite. Das das hintere Rohrende verschließende Thermometerröhrchen verbindet man mit Hilfe eines mit Glycerin etwas befeuchteten Gummischlauchstückes mit dem an einem kleinen Eisenstativ hängenden Apparate zum Reinigen und Trocknen des Sauerstoffes, und der Luft, indem auch hier Glas an Glas in Berührung kommen, und verbindet diesen Apparat mittelst eines längeren Gummischlauches mit dem Sauerstoffgasometer. Mit einem guten Schraubquetschhahn reguliert man den Sauerstoffstrom so, daß etwa 2—3 Blasen (höchstens 4!) in der Sekunde den Blasenähler passieren. Zum Zwecke des Ausglühens bringt man den Flachbrenner zuerst auf 2 Minuten unter den leeren Teil, dann unter den gefüllten Teil des Rohres.



Sehr wichtig für das Ergebnis der Analyse ist die Temperatur der Kupferrolle. Zu deren Messung bediene ich mich zweier Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt, die auf die einzelnen Abschnitte der Rolle mit einem zwischen den Lippen befeuchteten Platindraht aufgestäubt werden. An dem Ende der Rolle, das dem Rohrschnabel näher liegt, soll wohl Cholesterin ( $F = 146^\circ$ ), nicht aber Cholalsäure ( $F = 197^\circ$ ) schmelzen; am anderen Ende sowie auf der daran angrenzenden Hälfte der Rolle sollen beide schmelzen. Die Einstellung der Temperatur erfolgt durch Verschiebung der Flamme, nötigenfalls durch Kürzung der beiden ins Flammenbereich hineinragenden Drahtenden. Bei Wiedereinhaltung derselben Bedingungen wird man bei demselben Rohr immer wieder dieselben Temperaturverhältnisse erzielen. Sollte einmal versehentlich die Temperaturgrenze überschritten worden sein oder das Bleisuperoxyd stark hellere Verfärbungen zeigen, so wechsele man es oder verdampfe zum mindesten während des Ausglühens einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, den man im Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt hat.

Ist der Sauerstoffstrom in der geschilderten Weise während des Ausglühens durch 10 Minuten durch das Rohr geschickt worden, so kann man mit der Verbrennung beginnen.

### Die Absorptionsapparate.

Für den Bau dieser war von allem Anfange an die Vermeidung komplizierter Oberflächen, einspringender Winkel und vorspringender Kanten geboten. Anfänglich verwendete ich solche aus gewöhnlichem Eprovetten-glas mit einem äußeren Durchmesser von  $14\text{ mm}$  und einem, die Absorptionsmittel aufnehmenden Raum in einer Länge von  $14\text{ cm}$ . Bei diesem immerhin großen Raum war der Einfluß der Temperatur bei der Gewichtsbestimmung so groß, daß es stets mühsamer Wiederholungen der Wägungen erforderte, bis die richtige endgültige Zahl ermittelt werden konnte. Im vorletzten Sommer war diese große Abhängigkeit von der Temperatur wegen der hohen Sommertemperatur in Graz nicht sehr auffällig störend. Anders hingegen gestaltete sich die Sache während der kühlen Herbsttage in Innsbruck, wo immer lange Zeit erforderlich war, um das endgültige Gewicht der Absorptionsapparate zu ermitteln. Daher habe ich bald darauf den Apparaten eine Form gegeben, welche sie im höchsten Grade unabhängig macht von den störenden Temperatureinflüssen. Für die Absorption des Wassers sowie des Kohlendioxyds werden röhrenförmige Apparate verwendet, welche aus einer äußerst dünnwandigen,  $8\text{ mm}$  im äußeren Durchmesser messenden Glasröhre angefertigt sind (sogenanntes „Spindelglas“, weil daraus Aräometerspindeln gemacht werden).

A. Beim Chlorcalciumrohr ist der  $8\text{ mm}$  im äußeren Durchmesser messende Rohrabschnitt  $7\text{ cm}$  lang. An beiden Enden verjüngt er sich und geht in  $4\text{ mm}$  im äußeren Durchmesser betragende, starke Röhrrchen ( $r$ ) über. Vor dem Ansetzen des zweiten Röhrrchens füllt man in den konisch verjüngten Teil ein Bäuschchen festgestopfter Glaswolle ( $gl$ ),



hierauf eine 5 cm lange Schicht feinschaumigen Chlorcalciums von Hirsekorngröße und darauf fest angepreßt neuerlich ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*). Wenn nun das zweite Röhrchen an das noch offene Ende angesetzt wird, so bleibt ein 1—1½ cm langer Teil (*l*) des Rohrrinnern leer und dient bei der Verbrennung zur Aufnahme des sich kondensierenden Wassers (Fig. 281).

B. Das Kalirohr (Fig. 282) besitzt in seinem mittleren Teil eine Länge von 12 cm. Auch hier wird die Füllung während der Anfertigung vor der Glasbläserlampe vorgenommen und zwar, nachdem an der einen Seite ebenfalls ein etwa 4 mm im äußeren Durchmesser starkes Röhrchen (*r*) in der Länge von 4—5 cm angesetzt worden ist. Man bringt

dann in die Verjüngung ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*), hierauf eine 3 cm lange Schichte von Chlorcalcium und auf diese fest gepreßt ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*). Nun schiebt man mit einer engen Glasröhre eine Flocke (*fl*) von Glaswolle bis in die Nähe des Glaswollbäuschchens, so zwar, daß zwischen beiden ein Raum von etwa 1 cm vollkommen leer (*l*) bleibt. Nun füllt man eine Strecke von 6—8 cm des Rohres mit lockerer Glaswolle, indem man Flocke an Flocke (*fl*) anreihet, verjüngt es am Ende und setzt,

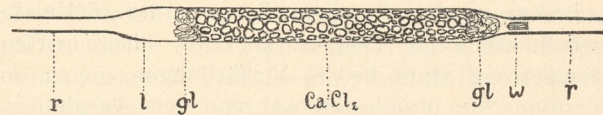


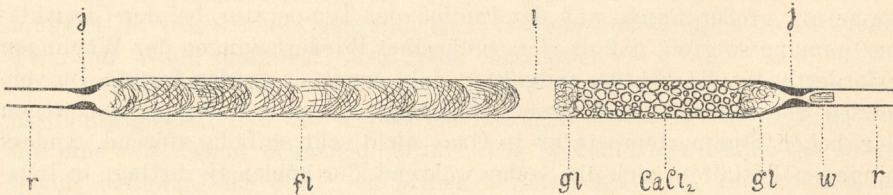
Fig. 281.

Chlorcalciumrohr ( $\frac{2}{3}$  nat. Gr.).

*r* Ansatzröhrchen. *w* Wattepföpfchen. *gl* Glaswolle, gestopft.  
*l* leerer Raum.  $CaCl_2$  Chlorcalcium, schaumig, pfefferkorngroß.

dann in die Verjüngung ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*), hierauf eine 3 cm lange Schichte von Chlorcalcium und auf diese fest gepreßt ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*). Nun schiebt man mit einer engen Glasröhre eine Flocke (*fl*) von Glaswolle bis in die Nähe des Glaswollbäuschchens, so zwar, daß zwischen beiden ein Raum von etwa 1 cm vollkommen leer (*l*) bleibt. Nun füllt man eine Strecke von 6—8 cm des Rohres mit lockerer Glaswolle, indem man Flocke an Flocke (*fl*) anreihet, verjüngt es am Ende und setzt,

Fig. 282.



Kalirohr ( $\frac{2}{3}$  nat. Gr.).

*r* Ansatzröhrchen, *w* Wattepföpfchen, *j* Verjüngungen des Lumens, *gl* Glaswolle, gestopft.  
*fl* Glaswollflocken, *l* leerer Raum,  $CaCl_2$  Chlorcalcium, schaumig, pfefferkorngroß.

so wie an dem gegenüberliegenden Ende, das 4 mm im äußeren Durchmesser betragende Verbindungsröhrchen vor der Bläserlampe an.

Durch Hineinhalten des mit Glaswolle gefüllten Anteils in die Bunsenflamme gelingt es, die Flocken stellenweise zum Ansintern zu bringen und ein nachträgliches Verschieben der Flocken beim Füllen mit Lauge zu verhüten. Durch Verdickung der Wandstärke der beiden Verbindungsröhrchen erzeugt man auf einer Strecke von 2 mm eine Verjüngung (*j*) des Lumens bis auf einen ½ mm. Zur Schonung des Chlorcalciums schmilzt man die beiden Verbindungsröhrchen etwa 4 cm von den Ansatzstellen entfernt ab



und kann solche Kaliröhrchen unbegrenzt lange vorrätig halten. Vor dem Gebrauch werden die abgeschmolzenen Enden mit dem Glasmesser gerade abgeschnitten und die beiden Schnittflächen ebenso wie bei dem Chlorcalciumrohr zuerst auf Carborundumpapier eben geschliffen und auf feinstem Schmirgelpapier glatt poliert. Ins Ansatzröhrchen neben dem  $\text{Ca Cl}_2$  schiebt man eine Flocke Watte halb hinein, schneidet den herausragenden Teil knapp mit der Schere ab und schiebt das darin befindliche Ende bis an die kapillare Verjüngung. Dieser kleine Wattedropfen ist eine Sicherung gegen Gewichtsverluste, die durch Verstäuben von  $\text{Ca Cl}_2$  bedingt sein könnten.

Zum Zwecke der Füllung setzt man an das mit  $\text{Ca Cl}_2$  gefüllte Ende des Kaliröhrchens mittelst eines Schlauchstückes ein altes Chlorcalciumrohr, an dieses einen Kautschukschlauch und zieht nun 50%ige Kalilauge so weit vorsichtig auf, als die locker gestopfte Glaswolle reicht, also bis zum leeren Raum von 1 cm Länge und bläst sie nachher aus. Nach vorsichtiger Reinigung des gesamten Kalirohres mit einem feuchten und mit einem trockenen Lappen und nach wiederholtem Auswischen des nassen Ansatzröhrchens mit einem auf einen Draht aufgewickelten Wattebäuschchen verschließt man beide Enden mit den üblichen Kautschukverschlüssen. Dazu verwende man 15 mm lange Stücke eines neuen, streng passenden Schlauches, die mit Hilfe einer Feder mit Seife und Wasser gut ausgeputzt und nach dem Trocknen mit einem auf einem Zündholz straff aufgewickelten Wattebausch, der mit Glyzerin befeuchtet ist und danach mit einem zweiten, trockenen Wattebausch ausgerieben werden. Dieselbe Behandlung haben auch alle später zu erwähnenden Schlauchverbindungen, die bei Ausführung der Verbrennung zur Benutzung kommen, zu erfahren, denn die unwägbare Glyzerinmenge, die dabei im Schlauch zurückbleibt, ermöglicht nicht nur ein leichtes Gleiten über den Glasoberflächen und sicherere Anschlüsse von Glas an Glas, sondern setzt vielleicht sogar der Diffusion von Gasen größeren Widerstand entgegen als reine Kautschukoberflächen. Daher ist auch nach einiger Zeit, wenn die Schläuche „schwer gehen“, diese einfache Prozedur zu wiederholen.

Ein so beschicktes Kalirohr kann für zwei Verbrennungen Verwendung finden. Bei neuerlicher Beschickung mit Kalilauge hat man durch mehrmaliges Ausziehen und Ausblasen von Kalilauge das im Röhrchen gebildete Kaliumkarbonat zu entfernen. Nach etwa 10—15maligem Gebrauch des Röhrchens ist das  $\text{Ca Cl}_2$  schon so feucht geworden, daß dadurch Fehler bedingt werden. Um es zu trocknen, jagt man durchs Rohr einen raschen Strom von trockenem Sauerstoff und erwärmt den zuvor mit etwas Kupferdrahtnetz umwickelten Teil des Rohres, welcher das  $\text{Ca Cl}_2$  enthält, vorsichtig über einer rußenden Gasflamme.

Auch das  $\text{Ca Cl}_2$ -Rohr muß man nach etwa 10—15maligem Gebrauch in der beschriebenen Weise entwässern. Je später man diese Regeneration vornimmt, desto leichter kann es zum Schmelzen und Verstopfen des Röhr-



chens kommen. Nach jeder solchen Regeneration des  $\text{Ca Cl}_2$ -Rohres ist es natürlich notwendig, die bekannte Sättigung mit  $\text{CO}_2$  vorzunehmen und dieses mit Luft zu vertreiben.

Die so gereinigten und verschlossenen Absorptionsapparate legt man neben die Wage, am besten auf ein in jeder Papierhandlung um wenig Geld erhältliches, meist aus Draht angefertigtes Gestelle für Federn und Bleisteife, wo jeder Absorptionsapparat nur auf 2 Punkten aufliegt. Dort erfolgt in 15—20 Minuten der völlige Temperatúrausgleich, die wichtigste Voraussetzung für die Bestimmung des wahren Gewichtes.

Zu diesem Zwecke faßt man den Absorptionsapparat bei dem einen Kautschukverschluß und entfernt den zweiten, wischt das zutage getretene Röhrchen mit dem mehrfach zusammengelegten Gazelappen ab, entfernt hierauf die erste Verschlußkappe und reinigt mit dem zweiten Lappen dieses Röhrchen. Dieser Vorgang hat, ohne den Absorptionsapparat mit der bloßen Hand zu berühren, rasch und leicht zu geschehen, worauf man diesen an einem Ende mit dem Lappen haltend auf den an die Wage gehängten Doppelhaken aus Aluminiumdraht (Fig. 1) auflegt. Das Gewicht des Chlorcalciumrohres kann sofort bestimmt werden; es wiegt etwas über **3 g!** Für das Kalirohr hingegen, welches rund **5 g** (!) wiegt, ist bei der Wägung sowohl vor als nach der Verbrennung folgendes zu beachten:

1. Wägt man ein tadellos verschlossen gewesenes Kalirohr nach etwa 12 Stunden wieder, so wird sich nur eine Gewichtszunahme von wenigen  $\frac{1}{100} \text{ mg}$ , bei hoher Temperatur und Feuchtigkeitssättigung der Luft vielleicht  $\frac{1}{10} \text{ mg}$  nachweisen lassen.

2. Läßt man an der Wage ein offenes, gewogenes Kalirohr 2 bis 3 Stunden hängen, so beobachtet man bei niedriger Temperatur ( $16^\circ$ ) und geringem Feuchtigkeitsgrad Zunahmen, welche für je 5 Minuten höchstens  $0.01 \text{ mg}$  betragen, während das Kalirohr bei hoher Lufttemperatur ( $25^\circ$ ) und damit verbundener großer absoluter Feuchtigkeit bis zu  $0.03 \text{ mg}$  in je 5 Minuten zunehmen kann.

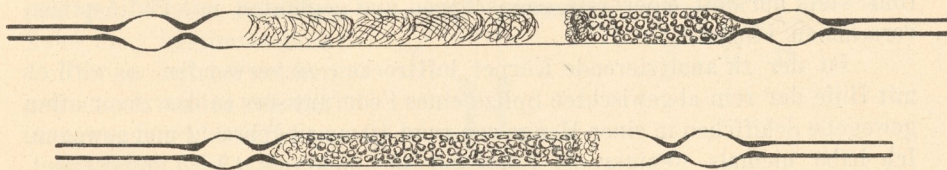
Diese Gewichtsänderung des offenen Kalirohres, die ich seinen „Absorptionsgang“ nenne, ist also im Sommer und im Winter verschieden groß und bedingt es, daß man im Winter zwei Wägungen, die zeitlich um 5 Minuten auseinanderliegen und um etwa  $0.01 \text{ mg}$  differieren, als Beweis der erreichten Gewichtskonstanz ansehen muß, während an heißen Sommertagen jenes Gewicht als das richtige genommen werden muß, von dem ab das Kalirohr den regelmäßigen Absorptionsgang zeigt. Wie die Erfahrung lehrte, ist dieses Gewicht sowohl im Sommer als auch im Winter sofort oder nach 5 Minuten an der Wage meist erreicht, wenn das Kalirohr, wie vorher geschildert, nach 20 Minuten währendem Liegen neben der Wage beim Anfassen und Auflegen auf diese keine Erwärmung durch die Finger erfahren hat.

In allerjüngster Zeit ist es mir gelungen, durch eine kleine Abänderung an den beiden Absorptionsapparaten die geschilderte Erscheinung des Absorptionsganges vollständig zu beseitigen, das heißt, die Apparate



zeigten im Verlaufe einer halben Stunde, auf der Wage offen hängend, auch nicht die geringste Gewichtszunahme innerhalb der 5. Dezimale, während die früher beschriebenen zu gleicher Zeit einen Absorptionsgang von 0.02 mg in je 5 Minuten darboten. Daher ist bei den neuen Apparaten das höchste Gewicht, welches sie nach einigem Verweilen auf der Wage zeigen, auch das wahre Gewicht, und es entfällt somit bei ihnen die Notwendigkeit, das wahre Gewicht durch Extrapolation auf Grund der Kenntnis des Absorptionsganges zu ermitteln. Diese neuen Absorptionsapparate (Fig. 283) unterscheiden sich von der früheren Form dadurch, daß sie bei sonst gleichgearteter Füllung etwas dünner sind und an den beiden Enden eine olivenförmige Erweiterung von zirka 1.5 cm<sup>3</sup> Inhalt tragen. Jede dieser Oliven kommuniziert durch je eine kapillare Verengung einerseits mit dem Innenraum, andererseits mit dem Endröhrchen und hat den Zweck, der diffundierenden Feuchtigkeit ein breites Strombett darzubieten, bevor sie auf das sie bindende Absorptionsmittel gelangt. Die Füllung des Kali-

Fig. 283.

Neue Form der Absorptionsapparate ( $\frac{2}{3}$  nat. Größe).

röhrchens geschieht mit Lauge, wie schon früher beschrieben, nur wird in diesem Falle am Schluß die mit Kalilauge benetzte Olive wiederholt mit destilliertem Wasser ausgespült. Die kleineren Dimensionen dieses Kaliröhres bedingen es, daß vor jeder Verbrennung eine neue Füllung mit Kalilauge notwendig ist. Während man den früher beschriebenen Absorptionsapparaten etwa 60 mg Kohlendioxyd zumuten dürfte, kann man bei diesen nur auf die Absorption von etwa 40—50 mg CO<sub>2</sub> mit Sicherheit rechnen. Ein weiterer Vorteil dieser neuen Absorptionsapparate ist daraus zu ersehen, daß wir bei Verbrennung verläßlich reiner Substanzen oft Unterschiede gefunden haben, die nur in der zweiten Dezimale des Prozentgehaltes zum Ausdruck kommen.

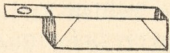
Mit diesen Apparaten sind auch die unter (b) auf S.1349 angeführten Beleganalysen durch meinen jetzigen Assistenten Herrn *Dr. S. Edlbacher* gewonnen worden, nachdem er von mir in den hier beschriebenen Methoden unterwiesen worden war. Ich bin dadurch erst zu dem Urteil gekommen, daß sämtliche hier beschriebenen Bestimmungsarten von einem geschickten, ausgebildeten Chemiker in 8—10 Tagen erlernt und beherrscht werden können.



### Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Die Wägung der Substanz und deren Verbrennung erfolgt in einem kleinen Platinschiffchen<sup>1)</sup> (Fig. 284). Dieses habe ich mir durch Zusammenbiegen eines Stückes Platinblech auf einer entsprechend zugeschnittenen Form aus Holz zusammengebogen. Die beiden Schmalwände stellen Quadrate von 4 mm Seite dar, die Länge des Troges beträgt 15 mm, die des Griffes 6 mm. In der Mitte des Griffes ist ein rundes Loch von 2 mm

Fig. 284.

Platinschiffchen  
(nat. Größe).

Durchmesser ausgestanzt. Vor jeder Verbrennung wird das Schiffchen in verdünnter Salpetersäure ausgekocht, an einem Platinhäkchen bis zum Verschwinden der Na-Flamme ausgeglüht und auf einen Kupferblock gestellt. In wenigen Sekunden erreicht es auf diesem die Temperatur des Wagenzimmers. Nach der Verbrennung mancher Körper erwies sich sein Gewicht auch nach dem Auskochen mit Salpetersäure größer als zuvor; Ausschmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder Erhitzen mit Flußspat und Schwefelsäure stellten dann stets wieder sein ursprüngliches Gewicht her. Man fasse und übertrage das Schiffchen z. B. vom Kupferblock auf die Wage oder ins Verbrennungsrohr stets nur mit einer rein gewaschenen und geglühten, mit Platinspitzen versehenen Pinzette.

Ist der zu analysierende Körper lufttrocken zu verwenden, so wird er mit Hilfe der rein abgewischten Spitze eines Federmessers in das zuvor offen gewogene Schiffchen in einer Menge von rund 10 mg eingebracht und gewogen. Ich habe niemals weniger als 7 mg und nie mehr als 13 mg angewendet.

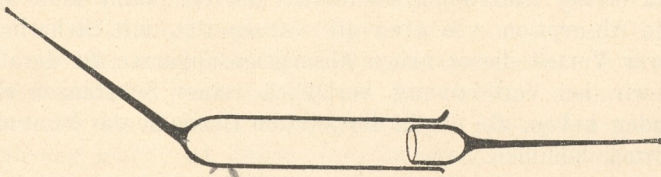
Vor dem Auflegen auf die Wage faßt man das Schiffchen mit der linken Hand mittelst der Platinpinzette, klopft zum Zwecke der Verteilung der Substanz am Boden des Schiffchens einige Male mit dem Zeigefinger der Rechten auf die Linke und pinselt das Schiffchen von allen Seiten sorgfältig mit einem feinen Marderhaarpinsel ab.

Bei hygroskopischen Körpern verbietet sich die Wägung im offenen Schiffchen, und man ist daher genötigt, sowohl das leere Schiffchen, als

auch dieses samt der Substanz in einem Wägläschen (Fig. 285) unterzubringen.

Um den Einfluß der Erwärmung infolge Anfassens des Wägläs-

Fig. 285.



Wägläschen für das Schiffchen (nat. Größe).

chens beim Einführen des mit der Platinspitzenpinzette gefaßten Schiffchens möglichst auszuschalten, habe ich beistehende Form gewählt; die langen und dünnen Griffe nehmen, da ihre Masse klein ist, trotz der

<sup>1)</sup> Zu beziehen von der Platinschmelze Heraeus in Hanau a. M.

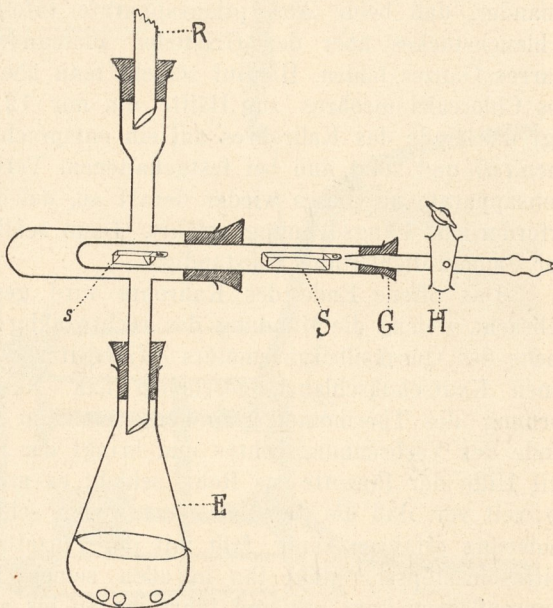


großen Wärmekapazität des Glases nur sehr wenig Wärme auf, und man erreicht in längstens einer Minute die gewünschte Gewichtskonstanz.

Es soll ausdrücklich hervorgehoben werden, daß das Wäagegläschen weder im Exsikkator noch bei höherer Temperatur getrocknet werden darf; man hebe es stets unter einer Glocke im Wagezimmer auf, damit seine Oberfläche seine konstante Sättigung mit Wasser beibehält.

Ist es notwendig, den Körper zu trocknen, so wird man ihn samt Schiffchen entweder in den Exsikkator auf ein Uhrglas stellen oder, wenn

Fig. 286.



Apparat zum Trocknen im Vakuum bei konstant hoher Temperatur.

*E* Erlenmeyerkölbchen mit Siedeflüssigkeit und 3 Siedeperlen aus Porzellan. *R* Rückflußkühler. *H* Glashahn. *G* Gummi-Stopfen (die übrigen sind Korke). *s* Schiffchen mit der gewogenen Substanz. *S* großes Schiffchen mit Absorptionsmittel.

abgewogene Substanz schiebt man in die kleine Eprouvette bis an deren Ende, indem man das Schiffchen (*s*) zum Schutz vor Beschmutzung auf ein kleines Stück Messingblech stellt und dieses vorschiebt. Nahe der Öffnung dieses Röhrchens stellt man, ebenfalls auf einem Blechstückchen, ein etwa doppelt so großes Platinschiffchen (*S*), das mit dem entsprechenden Trockenmittel gefüllt ist. Meist lege ich lange Asbestfasern hinein und befeuchte sie mit 5—8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Durch ein unter dem herausragenden Teil der Eprouvette angebrachtes Stück Asbestpappe schützt man das Trockenmittel vor Erwärmung. Die Mündung des Röhrchens wird mit einem mit Glashahn (*H*) versehenen Gummi-Stopfen (*G*) verschlossen und mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dieses Auspumpen ist zu wiederholen, sobald die Flüssigkeit im Kölbchen ins Sieden geraten und der Rückflußkühler (*R*) in lebhaftige Tätigkeit gekommen ist. In der Regel genügt 5—10 Minuten währende Trocknung, um bei zirka 10 mg Substanz Gewichtskonstanz zu erreichen.

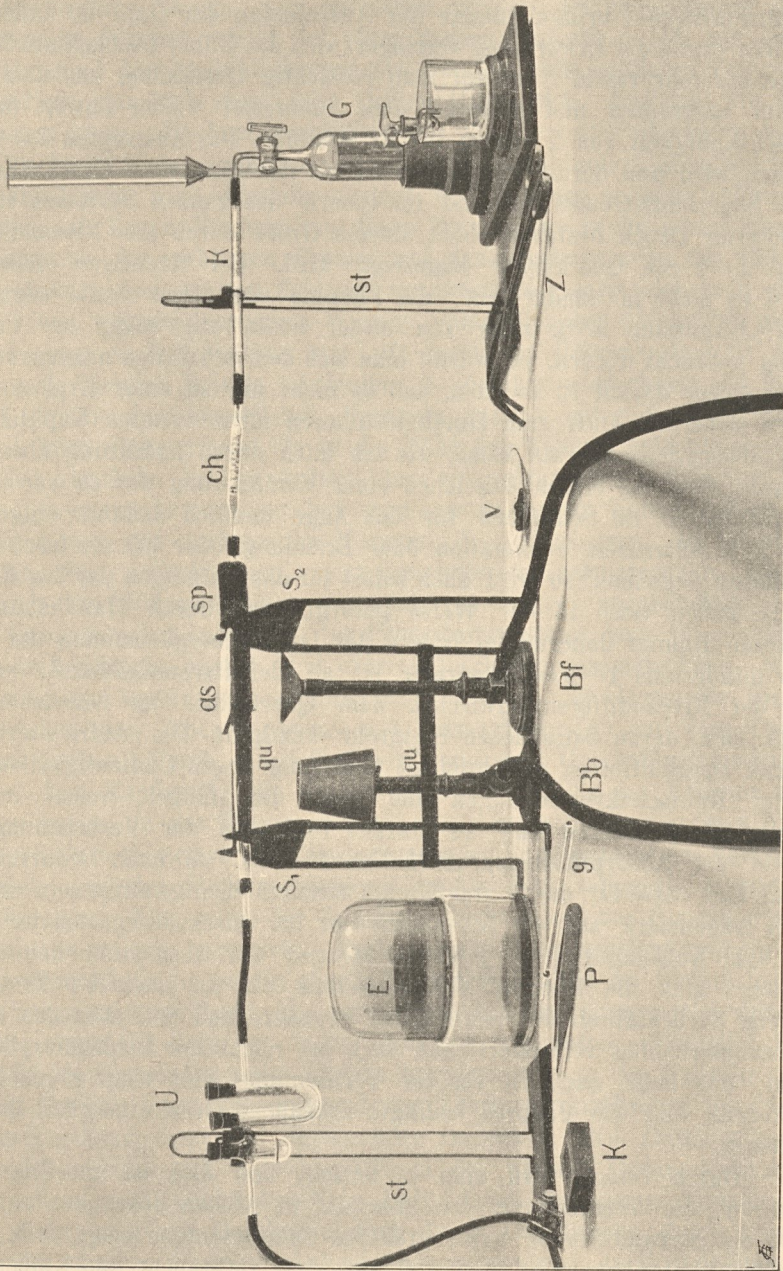


### Die Ausführung einer Verbrennung (Fig. 287).

Während des Ausglühens des Verbrennungsrohres benutzt man die Zeit zur Wägung der Substanz und der beiden Absorptionsapparate. Die Übertragung der verschlossenen Apparate zur Stelle, wo verbrannt wird, erfolgt auf dem schon erwähnten Drahtgestelle; die der Substanz im Schiffchen auf dem Kupferblock (*K*) im Handexsikkator. Nun fügt man das mit dem Wattefröpfchen versehene Röhren des Chlorcalciumrohres (*ch*) mit dem leeren Ansatzröhren des Kalirohres (*k*) mit Hilfe eines 15 mm langen Stückes dickwandigen, nahtlosen Kautschukschlauches so aneinander, daß beide Absorptionsapparate infolge der Längsdehnung des Schlauchstückes über den Glasteilen aneinandergedreht werden und ein starres Ganzes bilden. Hierauf schiebt man über das freie Ansatzröhren des Chlorcalciumrohres zur Hälfte ein nur 12 mm langes Schlauchstück, legt das Ende des Kalirohres auf ein entsprechend hoch gestelltes Stativchen (*st*) und setzt nun bei festgehaltenem Verbrennungsrohr die Absorptionsapparate an dieses wieder derart an, daß dabei das Schlauchstück die erforderliche Längsdehnung erfährt. Dann schließt man den Quetschhahn der Sauerstoffzuleitung vollständig.

Das offene Ende des Kalirohres wird genau in die gleiche Höhe gebracht, welche die Mündung des rechtwinklig umgebogenen oberen Röhrens des Quecksilbergasometers (*G*) besitzt, über das man zuvor schon einen Kautschukschlauch geschoben hat. Nun öffnet man durch Entfernung des Thermometerrohrens mit dem Kautschukring das hintere Ende des Verbrennungsrohres und bringt das Schiffchen mit der Substanz mit Hilfe der Pinzette ins Rohr, schiebt es mit einem Glasstabe (*g*) nur so weit vor, daß die Substanz dort weder schmilzt noch sonst eine Veränderung erfahren kann, faßt mit der Pinzette den früher beschriebenen Diffusionsstöpsel, glüht ihn in allen seinen Teilen in der rauschenden Bunsenflamme kurz aus und führt ihn so bis an das Schiffchen heran, daß die Platinquaste es umfaßt. Hierauf verschließt man wieder sofort das Verbrennungsrohr und indem man das Endröhren des Kalirohres mit zwei Fingern der linken Hand, die sich dabei auf den Gasometer stützt, faßt und mit der rechten Hand das über dem rechtwinklig umgebogenen Röhren des Gasometers befindliche Schlauchstück in schraubenförmigen Touren zur Hälfte darüberschiebt, bewirkt man die Verbindung des Kalirohres (*k*) mit dem Innenraum des Gasometers. Hierauf nimmt man die **unerläßliche Prüfung auf Dichtigkeit** des ganzen Systemes vor. Zu diesem Zweck öffnet man zuerst den oberen Hahn des Gasometers vollkommen und hierauf den unteren so weit, daß eine Niveaudifferenz von zirka 5 cm entsteht, worauf man den unteren Hahn wieder schließt. Diese Druckdifferenz muß nun mindestens eine Minute lang vollkommen ungeändert bestehen bleiben, widrigenfalls die Undichtigkeit behoben werden muß. In der Regel ist es das kurze Schlauchstück zwischen Schnabel und  $\text{CaCl}_2$ -Rohr, seltener der hintere Verschuß des Verbrennungsrohres; oft können diese Mängel lediglich durch neuerliches





Eine C-H-Bestimmung im Gange ( $\frac{1}{6}$  nat. Größe).  
*G* Quecksilbergasometer. *k* Kalirrohr. *ch* Chloraluminiumrohr. *st* Stativchen. *s<sub>1</sub>* *s<sub>2</sub>* Seitenwände des Verbrennungsgestelles. *qu* Querschieden des Verbrennungsgestelles. *sp* Kupfernetzspirale. *as* Asbestplatte. *Bf* Flachbrenner, fix. *Bb* beweglicher Brenner. *U* U-Rohr mit Blasenähler. *E* Hand-excitator. *K* Kupferblock. *P* Pinzette. *Z* Zange. *g* Glasstab mit angeschmolzenem Platindrahhaken zum Einführen und Herausziehen des Schiffchens. *v* die 4 Gummiverschlüsse der beiden Absorptionsapparate, auf einem Uhrglas liegend.

Auswischen der Schläuche mit Glycerin vollkommen behoben werden. Nun kann man mit der Verbrennung beginnen, und zwar in der Weise, daß



man die zweite, eben nicht leuchtende Bunsenflamme (*Bb*) unter den Diffusionsstöpsel bringt. Infolge der Ausdehnung der Gase im Innern des Rohres durch die Erwärmung verringert sich die früher beobachtete Niveaudifferenz sehr rasch. Nun läßt man vorsichtig Quecksilber aus dem Gasometer austropfen und gestattet dem Sauerstoff wieder Zutritt in einer Geschwindigkeit von 2 Blasen in der Sekunde. Das Austropfen des Quecksilbers wird nun derart geregelt, daß bei der genannten Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes dauernd im Innern des ganzen Systemes ein verminderter Druck bestehen bleibt, dessen Größe durch eine Niveaudifferenz von 1—2 *cm* Quecksilber angezeigt wird. Bei flüchtigen Substanzen wird es nicht notwendig sein, die Flamme von dieser Stelle wegzubewegen; Naphtalin z. B. kann von dieser Stelle aus völlig zur Verbrennung gebracht werden, ja, würde man sich dem Schiffchen nähern, so hätte man sicher darauf zu rechnen, daß es nicht nur zu einer Explosion, sondern sicherlich auch zum Hineindestillieren unverbrannten Naphtalins in die Absorptionsapparate käme, wie ich mich durch Erfahrung überzeugen konnte. Sind die ersten Anzeichen einer Veränderung der zu verbrennenden Substanz im Schiffchen für das Auge deutlich sichtbar eingetreten, wie z. B. Schmelzen, Sublimation oder Bräunung, oder hat die trockene Destillation begonnen, so wird auch sofort für das Auffangen der das Kalrohr verlassenden Gase in der Weise gesorgt, daß durch Handhabung des unteren Hahnes dauernd im Innern des Quecksilbergasometers der Druck um mindestens 1—2 *cm* niedriger ist als der Barometerstand, was sich an der Niveaudifferenz zwischen dem Quecksilber im Gasometer und dem sich daran befindlichen Steigrohr kundgibt. Die Aufrechterhaltung dieser Druckdifferenz gewährleistet Sicherung gegen Undichtigkeiten sämtlicher Kautschukverbindungen und behebt die Mängel, welche ihre Ursache in zu dichten und zu starken Füllungen der Verbrennungsröhre sowie der Absorptionsapparate haben könnten. Je nach Bedürfnis wird man nun entweder die Bunsenflamme vorzuschieben genötigt sein und stets sein Augenmerk auf die Niveaudifferenz im Quecksilbergasometer haben. So bald Kohlendioxyd in größeren Mengen zur Absorption kommt, vergrößert sich die besagte Niveaudifferenz oft um mehrere Zentimeter. Durch Zurückführen des beweglichen Brenners und Schließen des unteren Gasometerhahnes verhindert man auch bei reichlicher Kohlendioxydabsorption, das heißt nach zu rascher Verbrennung eine allzu große Niveaudifferenz und die dadurch bedingte schädliche Geschwindigkeit des Gasstromes.

Durch Übung wird man es lernen, und dies ist unbedingt anzustreben, die Verbrennung der Substanz in solchen Schranken zu halten, daß die Niveaudifferenz keine größeren Schwankungen zeigt, d. h. daß in gleichen Zeiten ungefähr gleichviel Sauerstoff verbraucht und Kohlendioxyd absorbiert wird. Auf jeden Fall ist aber ein Steigen des Druckes im Gasometer über den atmosphärischen zu vermeiden, denn dies würde unbedingt Kohlensäureverluste nach sich ziehen.



Schon jetzt wendet man sein Augenmerk dem Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres (*ch*) zu, um zu sehen, ob dort der erste Anflug von kondensiertem Wasser erfolgt ist. Von diesem Moment an bis zur endlichen Abnahme der Absorptionsapparate nach zu Ende geführter Verbrennung bedient man sich nun eines kleinen Hilfsmittels, dem ich, wie ich ruhig sagen kann, die Bestimmbarkeit des Wasserstoffes überhaupt verdanke. Es besteht aus einem 8 *mm* breiten Eisendrahtnetzstreifen, welcher einmal der Länge nach zusammengelegt und überdies noch reiterförmig umgebogen ist. Durch Hineinhalten dieses Eisenreiters in die eine Flamme und Aufsetzen des erhitzten Reiters auf das Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres, ohne an den Schlauch anzukommen, vermeidet man das Zurückbleiben von kondensiertem Wasser. Namentlich bei der letzten noch zu beschreibenden Durchleitung von Luft durch das Röhrsystem ist das Aufsetzen des heißen Reiters mindestens 3—5mal zu wiederholen. Ist man durch Vorrücken des beweglichen Brenners endlich unter das Schiffchen und noch über dieses hinaus bis in die Nähe der Füllung gekommen und sind dabei sämtliche kohlige Anteile der zu verbrennenden Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt, so hat man, je nach dem Kohlenstoffgehalt und der Natur des verbrannten Körpers, 5—8 höchstens, 10 Minuten gebraucht. Nun schließt man zuerst den unteren Gasometerhahn, dann, wenn sich die Niveaudifferenz bis auf etwa 1 *cm* ausgeglichen hat, nimmt man den Schlauch für die Sauerstoffzuleitung vom Blasenähler (*U*) ab und schließt endlich den oberen Quecksilbergasometerhahn. Nun trennt man die Verbindung zwischen Kaliröhrchen und Gasometer sowie jene zwischen dem Trockenapparat mit Blasenähler (*U*) und dem Thermometerröhrchen. Durch Umstellen wird nun der Quecksilbergasometer mit demselben Handgriff, wie wir ihn schon früher für das Kalirohr beschrieben haben, an das Thermometerröhrchen angeschlossen, wobei wieder durch Festhalten desselben eine Verdrehung oder Verschiebung des Verbrennungsrohres und der daran angeschlossenen Absorptionsapparate sorgfältig vermieden wird. Nun wird der kapillare Trichter auf das Steigrohr des Quecksilbergasometers aufgesetzt, dessen oberer Hahn geöffnet und durch portionsweises Hineingießen des abgelaufenen Quecksilbers der Gasinhalt des Quecksilbergasometers durch das vorhandene Röhrsystem restlos durchgedrückt, wozu die Zeit von 3 bis höchstens 8 Minuten erforderlich ist. Nun stellt man neuerdings den Quecksilbergasometer an das Kalirohr und verbindet ihn mit letzterem, während das Thermometerröhrchen neuerlich mit dem Trockenapparat und Blasenähler verbunden wird. Durch völliges Öffnen des oberen und teilweises Öffnen des unteren Gasometerhahnes wird trockene und kohlenäurefreie Luft durch das ganze System gesaugt, wobei man die Geschwindigkeit dieses Luftstromes durch Handhabung des unteren Gasometerhahnes so reguliert, daß durch den Blasenähler 2—3 Luftblasen in der Sekunde durchstreichen. Wenn etwas mehr als die Hälfte des im Mikrogasometer enthaltenen Quecksilbers in dieser Weise ausgeflossen ist, wozu ebenfalls eine Zeit von 5 Minuten voll-



kommen hinreicht, so kann man sicher sein, daß aller Sauerstoff aus den Absorptionsapparaten entfernt ist. Sie können dann abgenommen und mit den Kautschukverschlüssen versehen zur Wage gebracht werden. Mitunter kommt es vor, daß infolge zu hoher Erhitzung des Kautschuks etwas davon am Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres haften bleibt. Durch feuchtes Abwischen ist diese Verunreinigung leicht zu entfernen, solange die Stelle noch warm ist. An der Wage werden die Apparate auf einer Glasplatte in frisch befeuchtete Flanellstücke eingerollt und 3 Minuten darin liegen gelassen, wobei man dafür Sorge trägt, daß die Kautschukverschlüsse mit feuchtem Flanell nicht in Berührung kommen.

Nach dieser Zeit werden beide trocken abgewischt und auf das Drahtgestelle neben der Wage gebracht, wo wenigstens das Kalirohr 15 bis 20 Minuten liegen bleibt, während das Chlorcalciumrohr bald nach dem Abwischen gewogen werden kann. Für die Wägung des Kalirohres beachte man das auf S. 1322 Gesagte. Es wird übrigens von der Umsicht und Übung des Experimentators abhängen, für jede Jahreszeit die einfachsten und günstigsten Bedingungen rasch ausfindig zu machen und anzuwenden, um das gesuchte Gewicht des Kalirohres und damit den richtigen Kohlenstoffwert in kürzester Zeit zu gewinnen. Der sicherste, wenn auch nicht der kürzeste Weg wird aber immer der sein, das tadellos verschlossene Kalirohr entsprechend lang bei der Wage liegen zu lassen und, ohne es zu erwärmen, auf die Wage zu legen und einige Minuten später zu wägen.

Nach dem geschilderten Verfahren braucht man zur Verbrennung von zirka 10 *mg* Substanz 8—10, höchstens 15 Minuten, und wenn wir je nach der zugeleiteten Sauerstoffmenge für die zweite Verbrennung und die darauf folgende Durchleitung von Luft 10—15 Minuten veranschlagen, so benötigt man vom Hinstellen des Brenners unter den Diffusionsstöpsel bis zur Abnahme der Absorptionsapparate 20, höchstens 25 Minuten, so daß wir im ganzen von Beginn an bis zur schließlichen Berechnung der Analyse 50 Minuten zu veranschlagen hätten. Wenn wir bedenken, daß davon rund 20 Minuten auf den Temperatúrausgleich der Absorptionsapparate entfallen, so ist es leicht einzusehen, daß man bei Verwendung einer einzigen Verbrennungsstelle und zweier Paare von Absorptionsapparaten eine erkleckliche Anzahl von Analysen in einigen Stunden zu bewältigen imstande ist.

Aus den Erfahrungen, die bei vielen Hunderten solcher C-H-Bestimmungen gemacht wurden, ließen sich nachstehende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

a) Der Einfluß der Substanzmenge auf den Erfolg der Analyse ist unmerklich, d. h. es ist ziemlich gleichgültig, ob wir 7, 10 oder 13 *mg* verwenden; wohl aber hängt dieser Erfolg von dem Zusammentreffen einer größeren Anzahl von Bedingungen ab, die alle gleichzeitig erfüllt sein müssen, wenn die Analyse stimmen soll.

b) Trifft eine einzige dieser erforderlichen Bedingungen nicht zu, so muß sich dieses sofort in einem fehlerhaften Resultat kundgeben; man fin-



det daher, wenn man von Wägungsfehlern, Verlusten oder nachträglichen Verunreinigungen der gewogenen Substanz absieht:

#### Zu wenig Wasserstoff:

1. wenn nicht alles Wasser mit dem erhitzten Reiter in das Innere des Chlorcalciumrohres hineindestilliert worden ist;

2. wenn die Kautschukverbindung mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres rissig geworden ist; es zieht sich dann durch die Kapillarrisse wohl Wasser nach außen, ohne daß gleichzeitig Kohlensäureverluste infolge des verminderten Druckes im Innern auftreten.

#### Zuviel Wasserstoff:

1. nach unzureichendem Glühen des Rohres;

2. wenn das Chlorcalcium im Kalirohr nicht mehr volle Absorptionfähigkeit besitzt; man erhält dann, infolge Wasserverlustes des Kalirohres, weil das Wasser bei der zweiten Verbrennung dem Chlorcalciumrohr zugeführt wird, neben zu niedrigem Kohlenstoffwerte einen höheren Wasserstoffwert;

3. bei nicht genügend festgestopften Glaswollpfropfen vor dem Schnabel der Verbrennungsröhre kann Bleisuperoxyd in das Röhrechen gelangen;

4. infolge unreiner Verbindungsschläuche oder Kautschukverschlüsse;

5. infolge mangelhafter Wasserabsorption im U-Rohr mit Blasen-zähler.

#### Zu wenig Kohlenstoff:

1. durch Verunreinigung des Kalirohrs vor der Verbrennung, namentlich durch feinste Quecksilbertröpfchen;

2. durch Unbrauchbarwerden des Chlorcalciums im Kalirohr, wodurch gleichzeitig der Wasserstoffwert erhöht wird;

3. infolge zu hohen Erhitzens des Bleisuperoxyds bei der vorausgehenden Verbrennung und Bindung von Kohlensäure durch das entstandene Bleioxyd;

4. infolge mangelhafter Aneinanderfügung der Apparate, so daß freie Kautschukoberflächen dem Gasstrom dargeboten werden.

#### Zuviel Kohlenstoff:

1. wenn das Kalirohr unterkühlt auf die Wage gelangt — ein äußerst seltener Fall, der aber vorgekommen ist;

2. eine zur vollständigen Absorption saurer Oxyde des Stickstoffs nicht hinreichende Temperatur des Bleisuperoxyds;

3. wenn das Kalirohr nach der Verbrennung in verunreinigtem Zustand, z. B. durch feinste Quecksilbertröpfchen, gewogen wird.



c) So erklärt sich die beobachtete Tatsache, daß, wenn man alles auf das sorgfältigste zusammengestellt hat und bei der Ausführung der Analyse richtig vorgeht, ganze Serien von hintereinander ausgeführten Verbrennungen vorzügliche Resultate liefern, d. h. noch kleinere Abweichungen als 0·2% zeigten, während ein andermal reihenweise Mißerfolge zu verzeichnen waren, bis der ursächliche Fehler aufgefunden und behoben wurde. Bei der alten Methode war es ja auch nicht anders.

Daraus ergibt sich aber die unter allen Umständen zu beobachtende Regel, daß man vor Beginn einer jeden Serie von Verbrennungen mit der Analyse einer absolut reinen Substanz zu beginnen hat, um zu prüfen, ob sämtliche erforderlichen Bedingungen getroffen und ob der schädliche Einfluß der wichtigsten Quelle von Versuchsfehlern, das ist der Experimentator selbst, durch entsprechende Übung und Umsicht auf das notwendige Minimum herabgedrückt ist. Zu diesem Zwecke verwende ich je nach der Substanz, die verbrannt werden soll, entweder Naphtalin (bei nur C, H und O enthaltenden) oder Leuzin (bei N-, S- und halogenhaltigen) und pflege die Reihe der durchgeführten Verbrennungen unbekannter Körper wieder mit einer Probeanalyse zu beschließen. Diese „Blockierung“ erteilt den gefundenen Zahlen vollste Verlässlichkeit.

Daher ist auch dem Anfänger, der sich dieses Verfahren zu eigen machen will, zu raten, sich zuerst mit der Wage, der Wägung der Substanz und der Absorptionsapparate und der Bestimmung des Absorptionsganges des Kalirohres gründlich vertraut zu machen und schließlich, ohne vor den anfänglichen Schwierigkeiten zurückzuschrecken, ein und dieselbe Substanz, Naphtalin oder Leuzin, so lange zu verbrennen, bis nicht etwa nur eine, sondern eine Reihe von mindestens vier oder fünf aufeinanderfolgenden Analysen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen stimmen. Der Aufwand an Sorgfalt, Geduld, Ausdauer und Umsicht, der dabei notwendig war, wird reichlich durch die späteren Erfolge an anderen reinen Substanzen entschädigt.

## 2. Die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung (Mikro-Dumas).

Den ersten Versuchen in dieser Richtung lag das ursprüngliche *Dumassche* Prinzip zugrunde, wobei in einer einerseits geschlossenen Verbrennungsröhre durch Erhitzen von Magnesit Kohlendioxyd erzeugt wird. Ohne das Verfahren näher beschreiben zu wollen, sei hier bemerkt, daß mit demselben bei einer überaus großen Anzahl von Körpern höchst befriedigende Resultate erreicht wurden. Nur beim Glycyl-alanin ergab diese Methode um zirka 1·5% zu niedrige Stickstoffwerte. Die sorgfältigen Bemühungen, die Ursache dieses Defizits zu ermitteln, ergaben, daß bei fortwährender Entwicklung von Kohlendioxyd durch dauerndes Erhitzen des Magnesits mit einem in diesem besonderen Falle notwendigen dritten Brenner erst die richtigen Zahlen erhalten werden konnten. Da aber die Anwendung eines dritten Brenners nicht meinen Voraussetzungen für die



Ausbildung einer einfachen Methode entsprach, entschloß ich mich, statt dieser Kohlendioxydquelle einen *Kippschen* Apparat zu verwenden, mit dem es möglich war, von allen bisher untersuchten Substanzen richtige Stickstoffwerte zu ermitteln.

### Der Kippsche Apparat zur Entwicklung des Kohlendioxyds.

Diesem ist sowohl bei der Füllung wie später bei der Benützung eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken, denn von ihm hängt hauptsächlich das Gelingen der Analyse ab. Im Laufe der Zeit haben sich folgende Gesichtspunkte als wichtig herausgestellt:

1. Fülle man die Mittelkugel des Apparates ganz voll mit klein geschlagenen Marmorstücken, die vorher sorgfältig unter der Wasserleitung gewaschen und zum Zwecke ihrer Reinigung mit etwas Salzsäure angeätzt worden sind. Man begnüge sich nicht, die Kugel des Apparates etwa nur halbvoll mit Marmorstücken anzufüllen, denn je weniger man davon hineinbringt, desto größer ist der übrig bleibende Luftraum und um so größer die zu befürchtende Fehlerquelle.

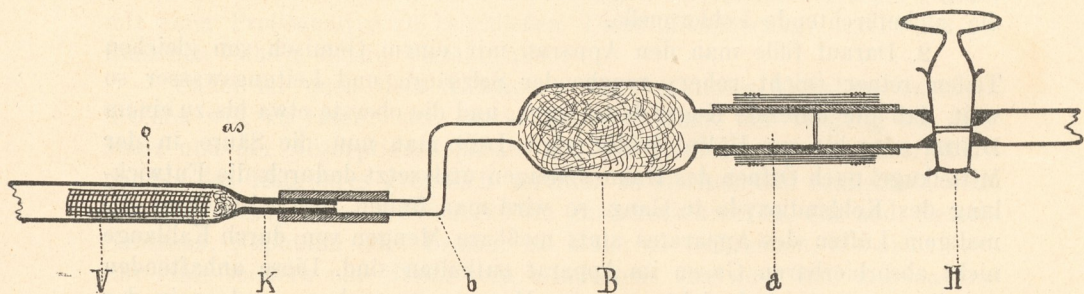
2. Darauf fülle man den Apparat mit einem Gemisch von gleichen Teilen reiner (nicht roher) rauchender Salzsäure und Leitungswasser so weit, daß die unterste Kugel davon ganz, und die oberste etwa bis zu einem Drittel oder bis zur Hälfte erfüllt wird. Läßt man nun die Säure in der Mittelkugel nach Öffnen des Hahnes steigen und setzt dadurch die Entwicklung des Kohlendioxyds in Gang, so wird man finden, daß bei noch so oftmaligem Lüften des Apparates stets meßbare Mengen von durch Kalilauge nicht absorbierbaren Gasen im Apparat enthalten sind. Diese anhaftenden Anteile von Luft sind nicht etwa im Marmor zu suchen, sondern in der verdünnten Salzsäure, welche die Bestandteile der Luft gelöst enthält. Daher muß man die Salzsäure sorgfältig nach Zusammenstellung des Apparates dadurch entlüften, daß man von der oberen Kugel aus ein haselnußgroßes Marmorstück hineinfallen läßt, welches dabei reichlich Kohlendioxyd entwickelt und dadurch die letzten Anteile von Luft aus der Salzsäure entfernt. Wenn man später durch wiederholtes, 5—10maliges Öffnen und Schließen des Hahnes die Kohlendioxydentwicklung stürmisch vor sich gehen läßt, so hat der Apparat jene Eigenschaften erhalten, welche für das Gelingen der Analyse erforderlich sind. Läßt man nämlich aus einem so vorbereiteten Apparat in das mit 50%iger Kalilauge gefüllte Mikroazotometer Blase für Blase eintreten, so verschwinden diese in der Lauge bis auf einen eben kaum noch sichtbaren Rest; wenn man ihren Durchmesser schätzungsweise auf  $\frac{1}{10}$  mm veranschlagt, so ergibt eine einfache Rechnung, daß viele Tausende solcher Blasen erforderlich sind, um das Volumen von  $0.01 \text{ cm}^3 = 10 \text{ mm}^3$ , also die letzte am Mikroazotometer überhaupt ablesbare Größe zu geben.

Größere Schwierigkeiten und Mißerfolge bereitete die Zuleitung dieses Gases zu dem Verbrennungsrohr. Anfänglich verwendete ich dazu einen



Kautschukschlauch, der mit einem Quetschhahn zum Zwecke der feineren Regulierung versehen war. Es stellte sich dabei heraus, daß, wenn dieser Schlauch tagelang unter Kohlensäuredruck gestanden hat, man damit ganz richtige Werte bei der Stickstoffbestimmung zu erhalten vermochte, während neue Schläuche im Anfang ihres Gebrauches unerwartet große Gas-mengen abgaben und daher ständig ein Zuviel an Stickstoff bei den Analysen ergaben. Aus diesem Grunde verwende ich den Kautschuk dazu, um die fest aneinander gebrachten Glasteile luftdicht zu verbinden. Zwischen dem Hahn (*H*) des *Kippschen* Apparates und dem Verbrennungsrohr verwende ich ein gläsernes Verbindungsstück (Fig. 288), welches einerseits aus dem Glasrohr (*a*) besteht von der gleichen Dimension wie der Hahn des *Kippschen* Apparates und andererseits aus einem entsprechend bajonettförmig gebogenen Glasrohr (*b*) von dem Durchmesser des hinteren Endes der Verbrennungsröhre (*V*). Der zwischen beiden befindliche Anteil (*B*) ist birnförmig

Fig. 288.



Verbindung zwischen *Kippschem* Apparat und dem Verbrennungsrohr.  
*H* Hahn des *Kippschen* Apparates. *a* Ansatzstück gleicher Dimension. *B* birnförmige Erweiterung, gefüllt mit Glaswolle und Natriumbikarbonat. *b* Bajonettrohrchen. *K* Kapillares Ende des Verbrennungsrohres. *as* Seidenasbest gestopft. *o* oxydierte Kupferspirale.

aufgeblasen, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, und hernach mit Glaswolle gefüllt. Auf diese Glaswolle wird von dem weiteren Röhrenende aus eine Suspension von Natriumbikarbonat abfiltriert und die letzten flüssigen Anteile durch scharfes Ansaugen mit der Pumpe entfernt. Man erhält dadurch im birnförmigen Zwischenstück einen feuchten Niederschlag von Natriumkarbonat auf der Glaswolle, welcher das Hinüberdringen von Salzsäurenebeln aus dem *Kippschen* Apparat verhindert. Dieses Glasstück wird nun an den Glashahn des *Kippschen* Apparates mit einem entsprechend dimensionierten stärkeren, zuvor innen mit Glycerin befeuchteten Kautschukschlauch angesteckt, so daß Glas an Glas in unmittelbarer Berührung sich befinden und zweckmäßigerweise mit mehreren Lagen eines stärkeren Papierstreifens umwickelt und fest gebunden. Durch diese Maßnahme sichert man die horizontale Richtung des bajonettförmigen Endes und durch Drehen dieses Stückes gegenüber dem Hahn kann man diesem Ende eine ver-



schiedene Höhe oberhalb der Tischplatte erteilen, was bei den oft im Laufe der Zeit sich krümmenden Verbrennungsröhren sehr erwünscht ist.

### Die fünfzigprozentige Kalilauge.

Für das Gelingen einer gasometrischen Ablesung über 50%iger Kalilauge ist es unbedingtes Erfordernis, daß das Niveau derselben absolut schaumfrei ist. Auch aus den besten Handelssorten bereitete Laugen entsprechen dieser Anforderung nicht. Endlich ist es mir gelungen, ein Verfahren zu finden, nach welchem eine 50%ige Kalilauge mit den erforderlichen Eigenschaften gewonnen werden kann:

200 g Kaliumhydroxyd in Stangen (von *Merck*) werden in 198 cm<sup>3</sup> Wasser zur Lösung gebracht und hierauf 2 cm<sup>3</sup> einer heißen konzentrierten Baryumhydroxydlösung zugesetzt. Nach dem Umschütteln lasse man  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Baryumkarbonats sich absetzen zu lassen und filtrierte hierauf durch einen Trichter, in dessen Schaft man ein Bäschchen Seidenasbest gebracht hat, indem man die zuerst abgelaufenen Portionen so lange wieder aufgießt, bis man ein vollkommen wasserklares Filtrat erhält. Die so erhaltene Kalilauge wird in mit Gummistopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

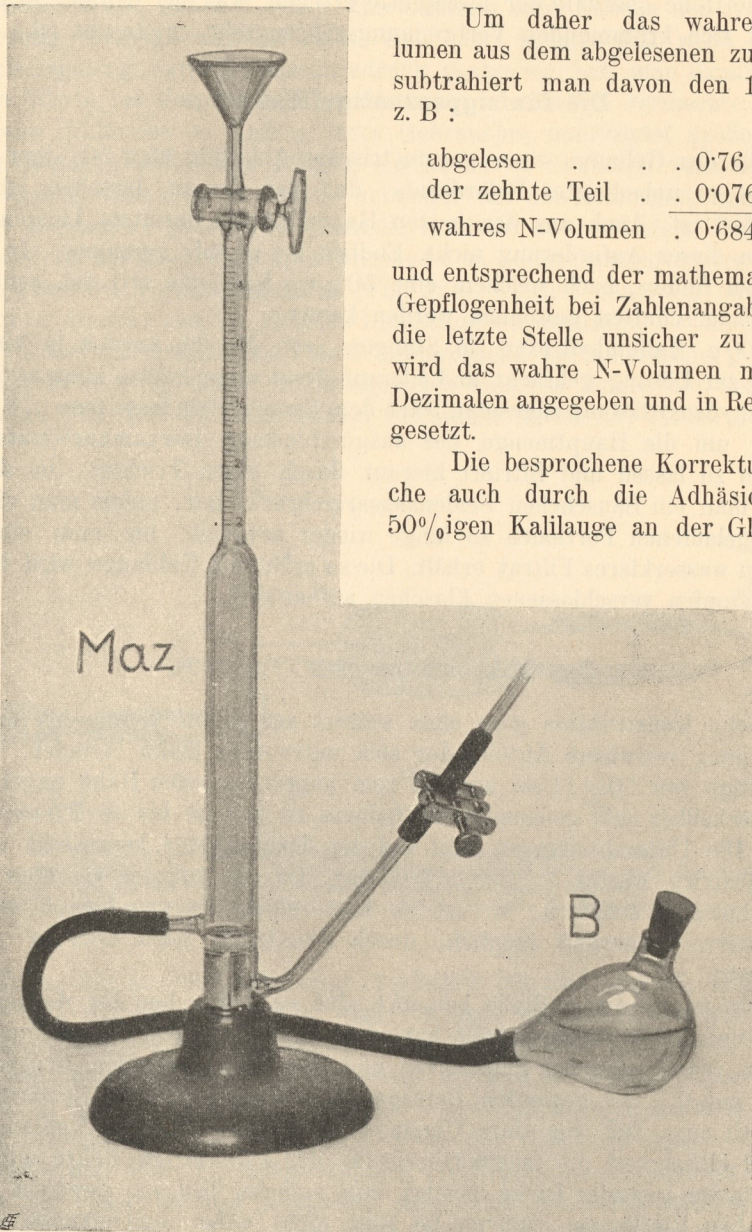
### Das Mikroazotometer (Fig. 289).

Seine Konstruktion geht ohne weiters aus der Abbildung hervor. Der mit Teilung versehene Anteil, der sich unter dem Hahn befindet, besitzt eine Länge von 10—11 cm und ist vom angeschlossenen Hahn angefangen mit Quecksilber aufs genaueste von halbem zu halbem bis zu 2.5 cm<sup>3</sup> kalibriert. Die Unterabteilungen sind auf der Teilmaschine hergestellt und je ein Teilstrich wertet  $\frac{1}{20} \text{ cm}^3 = 0.05 \text{ cm}^3$ . Da es für den Geübten leicht ist, Zehntel zu schätzen, so ist es hier selbst für den Ungeübten mit der größten Sicherheit möglich, durch Schätzung noch 0.01 cm<sup>3</sup> genau abzulesen.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß es sich schon bei den anfänglichen Versuchen herausgestellt hat, daß sämtliche Stickstoffbestimmungen bei den verschiedensten Substanzen und den verschiedensten Mengen derselben um  $\frac{1}{10}$  des gesamten Betrages zu hoch waren. Die Erklärung ergab sich zum Teil aus dem Umstande, daß die 50%ige Kalilauge als visköse Flüssigkeit die innere Oberfläche der kalibrierten Röhre mit einer Schichte von gewisser Dicke benetzt, zum anderen Teil aus gewissen unvermeidlichen Einflüssen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, als daß sie bei sonst gleichen Bedingungen, insbesondere gleichem Tempo der N-Entwicklung, der N-Menge, bei allen untersuchten Substanzen und den verschiedensten Mengen derselben streng proportional sind. N-freie Körper entbinden unter denselben Bedingungen ein Gasvolumen, welches mit dem Mikroazotometer nicht mehr gemessen werden kann.



Fig. 289.



Maz Mikroazometer, B Kalibirne.

Um daher das wahre N-Volumen aus dem abgelesenen zu finden, subtrahiert man davon den 10. Teil, z. B :

abgelesen . . . . .	0.76 $cm^3$
der zehnte Teil . . . . .	0.076 „
wahres N-Volumen . . . . .	0.684 $cm^3$

und entsprechend der mathematischen Gepflogenheit bei Zahlenangaben nur die letzte Stelle unsicher zu lassen, wird das wahre N-Volumen mit drei Dezimalen angegeben und in Rechnung gesetzt.

Die besprochene Korrektur, welche auch durch die Adhäsion der 50%igen Kalilauge an der Glasober-

fläche begründet ist, ist demnach bei dem Apparat eine Funktion der Mantelfläche jenes Zylinders, den das Gas in der Röhre einnimmt. Man sollte demnach meinen, daß bei Apparaten mit etwas anderem Kaliber auch



diese Korrektur eine andere sein müsse. Die mathematische Berechnung hat aber ergeben, daß die Mantelflächen zweier Zylinder mit je  $1 \text{ cm}^3$  Inhalt und einer Länge von einmal  $37 \text{ mm}$  und das andere Mal von  $43 \text{ mm}$  nahezu die gleiche Korrektur bedingen.<sup>1)</sup> Ich habe auch Gelegenheit gehabt, mehrere Mikroazotometer verschiedenen Kalibers auf das genaueste, durch Ausführung einer größeren Anzahl von Leuzinanalysen zu prüfen, und konnte überall bestätigt finden, daß die Subtraktion des 10. Teils vom abgelesenen Volumen das wahre N-Volumen ergeben hat.

Für den Gebrauch richte man sich das vollkommen rein gewaschene und mit Chromsäure-Schwefelsäuregemisch sorgfältig gereinigte, mit Wasser und Alkohol ausgespülte und an der Pumpe getrocknete Mikroazotometer folgendermaßen her: An die horizontalgerichtete, etwas höher gelegene kurze Tubulatur wird ein langer, gut ausgewaschener und nachher durch Ausschwenken getrockneter langer Kautschukschlauch angesteckt, an dessen freiem Ende die Glasbirne für die Kalilauge befestigt wird. Diese besitzt außer einer seitlichen Tubulatur noch zwei Auftreibungen, wodurch sie jederzeit auf den Tisch gelegt werden kann, ohne zu rollen. Der Hahn des Mikroazotometers wird mit einer Spur Vaseline gefettet. Sogenanntes Pumpenfett ist unbrauchbar, denn es erteilt nach kurzer Verwendung der Kalilauge wieder die Fähigkeit, Schaum zu bilden. Nun füllt man von der Birne aus so viel Quecksilber ein und lasse es durch zweckentsprechendes Heben in das Mikroazotometer hineingleiten, daß es bei Vertikalstellung des Apparates bis knapp unter die horizontale Tubulatur mit seinem Niveau reicht. Nun füllt man die 50%ige Kalilauge ebenfalls von der Birne aus portionenweise ein, bis man so viel davon eingebracht hat, daß das Niveau der Kalilauge bei offenem Hahn des Apparates und hochgehaltener Birne einerseits bis in den Trichter des Apparates und anderer-

<sup>1)</sup> Die Berechnung ergibt folgende Werte:

h in mm . . . . .	37	40	43
r " " . . . . .	2·933	2·821	2·721
2r " " . . . . .	5·866	5·642	5·442
$M = 2r \pi h$ in $\text{mm}^2$ . . . . .	681·87	709·00	735·16
Korrektur K . . . . .	0·09617	0·1000	0·10369
Faktor $f = (1-K)$ . . . . .	0·90383	0·9000	0·89631
Dem abgelesenen Gasvolumen von $1·00 \text{ cm}^3$ entspricht demnach ein wahres N-Volumen von . . . . .	$0·90383 \text{ cm}^3$	$0·9000 \text{ cm}^3$	$0·89631 \text{ cm}^3$
Ein Körper mit dem wahren Gehalte von $9·00\%$ N wird in den drei Apparaten folgende Werte ergeben. . . . .	$9·04\%$	$9·00\%$	$8·96\%$

Man sieht also, daß die Differenz dieser Werte für den praktischen Chemiker gleich Null gesetzt werden muß. Überdies ist es gegenwärtig der Firma *Eger* in Graz gelungen, die Apparate so zu konstruieren, daß alle Instrumente das Volumen von  $1 \text{ cm}^3$  in einer Länge der Meßröhre von nahezu genau  $40 \text{ mm}$  fassen, wodurch der vorher erwähnte günstigste Fall praktisch erreicht ist.

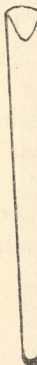
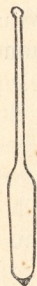


seits bis in den verjüngten Teil der Glasbirne hineinreicht. Das so beschickte Mikroazotometer kann in diesem Zustande wochenlang bereit stehen bleiben; die Füllung mit Kalilauge genügt für 12 Bestimmungen.

### Vorbereitung und Ausführung der Stickstoffbestimmung.

Die zu untersuchende Substanz füllt man in kleine Wägegläschen ein, die eine (Fig. 290) Länge von 4 cm und eine am abgeschmolzenen Ende etwa 3 mm und an ihrem schräg abgesprengten offenen Ende 5 mm betragende Weite haben und bringt das Ganze, nachdem man das gefüllte Wägegläschen außen sorgfältig mit Gaze abgewischt hat, mit Hilfe eines aus Aluminiumdraht gefertigten kleinen Bänkchens auf die Wage (s. Fig. 277), wartet  $\frac{1}{2}$ —1 Minute, bis das durch Abwischen erwärmte Wägegläschen die gewünschte Gewichtskonstanz erreicht hat und bestimmt endlich das Gewicht. Nun ergreift man das Wägegläschen mit Zeigefinger und Daumen der linken Hand an seinem offenen Ende, nimmt es von der Wage und faßt es mit Hilfe eines mehrfach zusammengelegten Gazelappens mit den ersten drei Fingern der rechten Hand, um daraus die für die Analyse notwendige Substanzmenge in das Mischröhrchen durch entsprechendes Ausklopfen bei gleichzeitigem Drehen abzufüllen. Man wird durch Übung lernen, eine Menge von 4—8 mg Substanz durch Ausklopfen zu entfernen; sowohl kleinere als größere Mengen sind aus verschiedenen Gründen nicht empfehlenswert. Hierauf bringt man das Röhrchen wieder in seine ursprüngliche Lage auf die Wage und bestimmt sein Gewicht wie zuvor.

Fig. 290.



Wägegläschen zum Abwiegen der Substanz mit Verschlußstoppel (nat. Größe).

Die Mischröhrchen sind Reagenzgläschen von (Fig. 292, *M*) 9 mm Durchmesser und 8 cm Länge, die mit einem tadellos allseits schließenden glatt geschnittenen Kork verschlossen sind.

Nun schreitet man an die Füllung des Verbrennungsrohres. Dieses besteht aus einer Jenaer Hartglasröhre (Fig. 292, *V*) von 25 cm Länge bei einem äußeren Durchmesser von 8 mm, welche einerseits offen und in der Flamme abgelaufen, und am anderen Ende zu einer 3 cm langen und 4—5 mm im äußeren Durchmesser messenden Kapillare ausgezogen ist (Fig. 288, *k*).

Die gesamte Länge des Verbrennungsrohres beträgt demnach 28—30 cm. Vor der ersten Verwendung schiebt man durch das Rohr bis zur Kapillare ein Bäschchen Seidenasbest und auf dieses eine in das Rohr streng hineinpassende, 2 $\frac{1}{2}$  cm lange Spirale von Kupferdrahtnetz (*O*) bis zum Asbestpfropfen. Beide verbleiben dauernd in dem so hergerichteten Rohre.

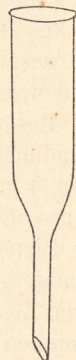
Für die Beschickung des Rohres sind zwei Qualitäten von Kupferoxyd erforderlich. Als grobes Kupferoxyd verwende ich das feine drahtförmige Kupferoxyd von *Kahlbaum*, dessen etwas zu lange Stücke für die beschriebene Röhrendimension durch Zerdrücken in einer Reibschale ein für allemal gekürzt worden sind. Als feines Kupferoxyd, mit dem die Sub-



stanz gemischt werden soll, verwende ich ein feinblättriges, durch Aus-sieben von Kupferhammerschlag gewonnenes Präparat. Dieses hat unbedingte große Vorzüge gegenüber dem feinpulverigen Kupferoxyd des Handels, erstens weil es den Durchtritt der Gase auch ohne Rinne stets gestattet und zweitens, weil es eine geringere Menge von Luft an seiner Oberfläche absorbiert erhält wie jenes.

Vor jeder Analyse bringt man in das Verbrennungsrohr, nachdem es zuvor nur mit einem an einem Eisendraht aufgewickelten Wattebüschchen ausgeschüttelt worden, auf die darin befindliche Kupferdrahtnetzrolle eine Schicht von 2 cm groben Kupferoxyds, hierauf eine Schicht feinen Kupferoxyds von  $\frac{1}{2}$ —1 cm Länge, das durch Schöpfen mit dem offenen Ende des Rohres aus den großen Eprouvetten, in welchen man sich die beiden Sorten des geglühten Kupferoxyds bereit hält, eingebracht wird. Nun setzt man den Fülltrichter (Fig. 291) aufs Rohr, der durch Ausziehen einer gewöhnlichen Eprouvette bis auf einen Durchmesser von 5 mm hergestellt wird, und bringt in das Mischröhrchen durch Schöpfen soviel von feinem Kupferoxyd ein, daß es eine Höhe von etwa 5—8 mm darin einnimmt. Nach dem Aufsetzen des Korkes wird sorgfältig bis zur gleichmäßigen Verteilung geschüttelt und unter Drehen und fortwährendem Klopfen der Kork entfernt. Den Inhalt des Mischröhrchens lasse man nun durch den Fülltrichter in die Verbrennungsröhre hineingleiten, schöpfe mit dem offenen Mischröhrchen etwa die Hälfte der früher genommenen Menge Kupferoxyd, verschließe es neuerlich mit dem Kork und bringe alle im Innern des Röhrchens etwa noch anhaftenden Substanzteilchen durch Schütteln in innige Mischung mit dem Kupferoxyd, welches ebenso durch den Fülltrichter neuerlich in das Verbrennungsrohr eingebracht wird. Diesen Vorgang wiederholt man noch ein drittes Mal, worauf man sicher sein kann, daß alle bei der Differenzwägung bestimmte Substanz in das Verbrennungsrohr hineingelangt ist. Bei der beschriebenen Art der Füllung wird die nun im Verbrennungsrohr befindliche Schicht von feinem Kupferoxyd eine Länge von etwa 3—4 cm haben. Durch Schöpfen von grobem Kupferoxyd mit der Verbrennungsröhre füllt man eine Schicht von etwa 7 cm ein und bringt darauf eine 2—2 $\frac{1}{2}$  cm lange, ins Rohr leicht passende reduzierte Kupferdrahtnetzrolle ein. Das mit einer Tigelzange (*Z*) gehaltene Kupferdrahtnetzröllchen (*r*) wird in einem Bunsenbrenner zum gleichmäßigen Glühen erhitzt und in ein Reagenzglas fallen gelassen, in dem sich 3 Tropfen Methylalkohol oder Äthylalkohol befinden. Ein so behandeltes Röllchen kann für mindestens 10 Bestimmungen Verwendung finden, bevor es wieder reduziert werden muß. Vor völligem Auskühlen des Röllchens entfernt man es aus dem Reagenzglas, um die letzte Spur von anhaftendem Alkohol, die beim Versuch die Tension der Kalilauge zu ändern fähig wäre, abdunsten zu lassen und bringt es hierauf auf das grobe Kupferoxyd im Verbrennungsrohr. Nun verschließt man dieses mit dem zum Mikro-

Fig. 291.



Fülltrichter.



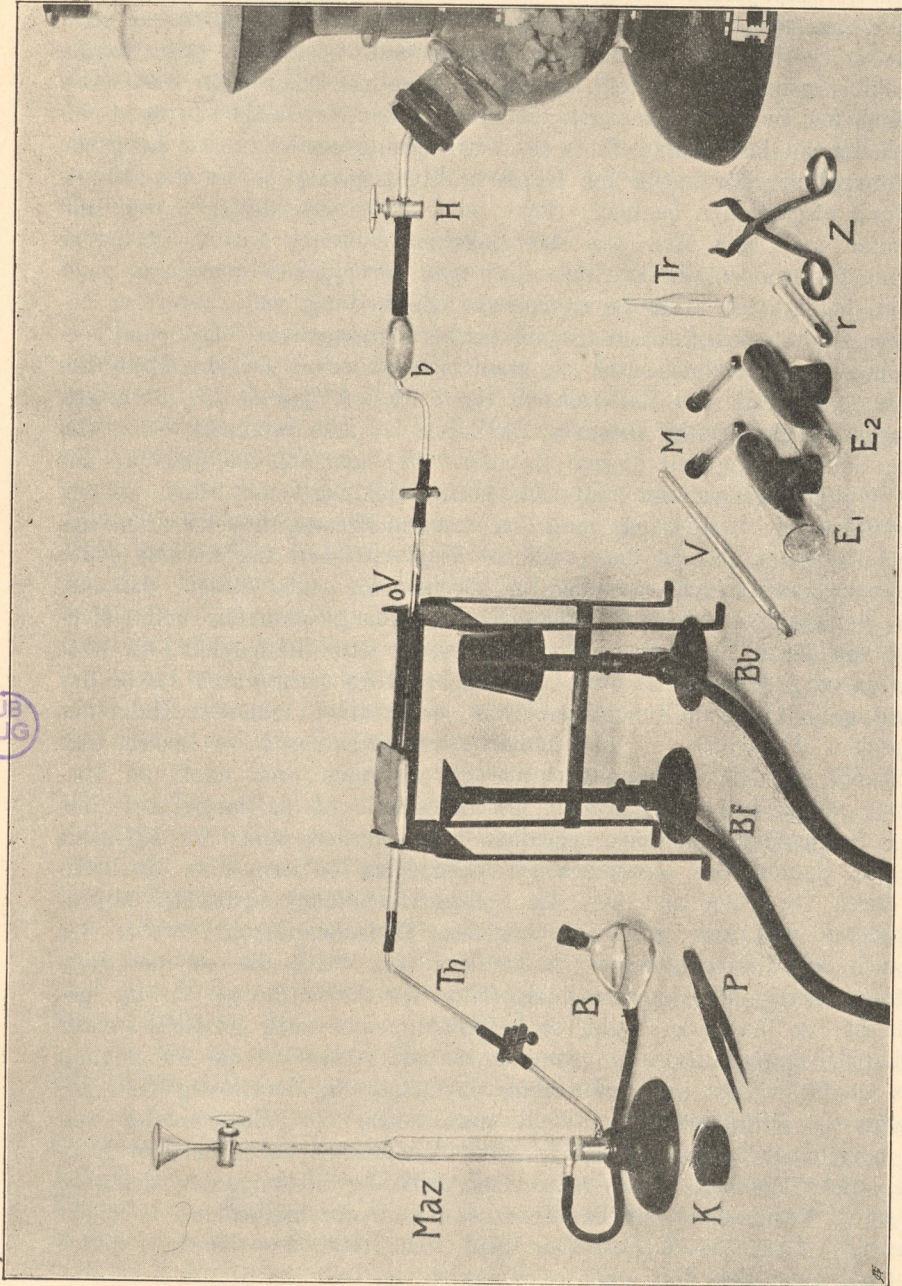
azotometer passenden, winklig gebogenen Thermometerrohr (*Th*) mittelst eines mit Glycerin oder Wasser befeuchteten Kautschukschlauches und steckt das kapillar ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres so an das bajonettförmige Ende (*b*) des Zwischenstückes am *Kippschen* Apparat, daß innerhalb dieser Schlauchverbindung Glas an Glas fest sitzen.<sup>1)</sup> Das Verbrennungsrohr (*V*) lagert man derart auf das Verbrennungsgestell, daß die eine, dem eintretenden Gasstrom näher gelegene Seitenwand desselben mit dem an das grobe Kupferoxyd anschließenden Ende der oxydierten Spirale (*O*), die andere Seitenwand ungefähr mit dem freien Ende der reduzierten Kupferspirale (*z*) zusammenfällt. Nun öffnet man den Hahn des *Kippschen* Apparates und läßt erst einen energischen Strom von Kohlensäure durchstreichen. Nach fünf Minuten verbindet man das im Verbrennungsrohr stehende, winklig gebogene Termometerrohr mit Hilfe eines mit Glycerin innen ausgewischten, 3 *cm* langen Kautschukschlauchstückes mit dem ebenfalls winklig aufgebogenen Gaseinleitungsrohr des Mikroazotometers (*Maz*), nachdem man zuvor durch Öffnen des Hahnes an demselben die Kalilauge sich hat in die Birne völlig entleeren lassen. In dieser Zeit hat man auch die letzten in dem ganzen System befindlichen Gasreste mit Kohlensäure ausgespült. Nach Drosselung<sup>2)</sup> des Hahnes am *Kippschen* Apparat und Heben der Kalibirne füllt man diese in gewöhnlicher Weise wieder mit Kalilauge und läßt nach dem Senken der Birne (*B*) Blase für Blase langsam eintreten. Wie schon früher auseinandergesetzt, soll nun jede Blase bis auf einen eben kaum noch sichtbaren Rest in der Lauge verschwinden. Hierauf kann mit der Verbrennung begonnen werden. Ist dies jedoch innerhalb dieser Zeit nicht zu erzielen, so fährt man mit der Durchleitung von Kohlendioxyd weiter fort, bis der erwähnte Zustand erreicht ist, oder bemüht sich, die anderweitigen Gründe dieses Mißerfolges festzustellen und zu beseitigen. Hat man es erreicht, daß die eintretenden Kohlendioxydblase bis auf einen kaum sichtbaren Rest in der 50%igen Lauge verschwinden, so drosselt man, um mit der Verbrennung beginnen zu können, den Hahn des *Kippschen* Apparates fast vollständig und stellt die Flamme des Flachbrenners (*Bf*) unter die reduzierte Kupferspirale und das angrenzende grobe Kupferoxyd, welchen Teil der Röhre man zweckmäßigerweise durch ein am Verbrennungsgestell angebrachtes Drahtnetz vor zu starker Erhitzung schützt. Überdies bedeckt man diese Teile der Röhre von oben her mit einer 7 *cm* langen und 5 *cm* breiten Platte aus Asbestpappe oder Eternit. Beginnt man mit der Erwärmung des Rohres noch bei geöffnetem Mikroazotometer, wie wir anfänglich verfahren, so kann man bei neuen Röhren allerdings richtige Resultate erhalten. Da aber in öfter gebrauchte Röhren leicht Anteile der zu verbrennenden Substanz auch im vorderen Abschnitt des rauh gewor-

<sup>1)</sup> Auf die Verwendung der in der Abbildung ersichtlichen Quetschhähne verzichte ich in letzter Zeit vollkommen.

<sup>2)</sup> Ist der Durchmesser der Verbrennungsröhre größer als 8 *mm*, so schließe man den Hahn vollständig.



Fig. 292.



M i k r o - D u m a s w ä h r e n d d e r A u s f ü h r u n g (  $\frac{1}{6}$  nat. Größe ).

H Hahn des Kippischen Apparates; b Zwischenstück mit Bijonetrohr; V Verbrennungsrohr, darin o oxydierte Kupferspirale; Th winkelig gebogenes Thermometerrohr; Maz Mikroazotometer; B Kalibrie; P, Z Pinzette, Tiegelzange; K Kupferblock mit Aluminiumankern und Wäggläsern; Bf Flambrenner, fix; Bb beweglicher Brenner; r reduzierte Kupferspirale in kl. Eprouvette; Tr Fülltrichter; M Mischröhrchen; E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> zwei dickwandige große Eprouvetten mit beiden Kupferoxydsorten.

Die Anwendung der beiden auf der Abbildung ersichtlichen Quetschhähne hat sich als überflüssig erwiesen.

denen Rohres haften bleiben, fallen darin die Bestimmungen oft zu niedrig aus, und es ist daher notwendig, die Erhitzung dieses Röhrenabschnittes in



die Austreibungsperiode des Stickstoffes einzubeziehen, wie es hier angegeben ist. Die etwa noch am Kupferoxyd absorbierte Luft fällt dann praktisch nicht mehr ins Gewicht. Ist der vordere Rohrabchnitt nach etwa einer Minute ins Glühen gekommen, so stellt man den zweiten mit Schornstein versehenen gewöhnlichen Bunsenbrenner (*Bb*), dessen Flamme eben nicht leuchtend eingestellt ist, an das äußerste Ende des Verbrennungsgestelles unter das grobe Kupferoxyd vor der oxydierten Kupferdrahtnetzspirale. Sobald die Gasentwicklung abzunehmen beginnt, rückt man um einige Millimeter vor und je näher man der Mischung der Substanz kommt, um so geringere Stellungsänderungen des Brenners darf man vornehmen, wenn man nicht Gefahr laufen will, eine zu stürmische Entbindung von Gasen zu bewirken. Es hat sich als Erfahrungstatsache herausgestellt, daß eine Verbrennung dann richtig geleitet ist, wenn sich im weiten Teil des Mikroazotometers während des Entweichens von Stickstoff jeweils 3, höchstens 5 Gasblasen gleichzeitig unterwegs befinden. Ist man in dieser Weise das ganze Rohr entlang mit diesem Brenner (*Bb*) bis an den Flachbrenner (*Bf*) herangekommen und hat die Gasentwicklung einen fast völligen Stillstand erreicht, so bringt man den ersteren Brenner in seine ursprüngliche Lage unter das an das oxydierte Kupferrollchen angrenzende grobe Kupferoxyd und schiebt nun den Flachbrenner so gegen diesen, daß nun auch die ganze Länge des feinen Kupferoxyds gleichmäßig und gleichzeitig von dieser Flamme ins Glühen gebracht wird. Es handelt sich jetzt eben darum, die letzten, etwa noch nicht völlig verbrannten Reste der endgültigen Oxydation zuzuführen. Nun erst öffnet man den Hahn des *Kipp*schen Apparates, so zwar, daß etwa höchstens 5—8 Blasen sich gleichzeitig im Mikroazotometer unterwegs befinden und setzt die Ausspülung des Verbrennungsrohres mit Kohlendioxyd so lange fort, bis die aufsteigenden Gasblasen plötzlich klein werden und die Kleinheit wie vor Beginn des Versuches erreichen. Nun entfernt man die Brenner durch Vorziehen und löst die Schlauchverbindung zwischen Mikroazotometer und dem winklig gebogenen Thermometerrohr, wobei der Schlauch am Mikroazotometer zu bleiben hat. Wenn die bei der Herichtung dieses Meßapparates eingefüllte Quecksilbermenge richtig gewählt ist, so hat man nicht zu befürchten, daß auch bei tiefgestellter Kalikugel äußere Luft in den Apparat eintritt, daher ist die Anbringung eines Quetschhahnes an diesem Schlauchstück völlig überflüssig. Das abgenommene Mikroazotometer stellt man neben ein Thermometer und liest nach einer halben, längstens einer Minute bei hochgehobener Kalikugel und Gleichheit der Niveaus bei vertikaler Stellung der Meßröhre und unter Vermeidung der Parallaxe sowohl im durchfallenden, vielleicht sogar noch besser im auffallenden Licht den Stand des tiefsten Punktes des Laugenmeniskus mit einer Genauigkeit von  $0.01\text{ cm}^3$  ab.

Die Zeitdauer einer derartigen Stickstoffbestimmung betreffend, ist zu bemerken, daß, wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, für die Entlüftung des Verbrennungsrohres ungefähr 4—5 Minuten, für die Verbren-



nung der Substanz einschließlich der nachfolgenden Ausspülung des Rohres mit Kohlendioxyd 5—8 Minuten erforderlich sind, so daß man für die Zeitdauer einer Stickstoffbestimmung samt Berechnung des Resultates rund  $\frac{1}{4}$  Stunde veranschlagen kann.

Aus den vielhundertfachen Erfahrungen, die ich im Laufe des verflossenen Jahres gemacht habe, möchte ich hier über einige Fehlerquellen, welche das Resultat in schädlicher Weise zu beeinflussen imstande sind, besonders hingewiesen haben.

Man findet zu hohe Stickstoffwerte:

1. wenn der *Kippsche* Apparat nicht völlig entlüftet ist;
2. wenn aus dem Verbindungsstück zwischen *Kippschem* Apparat und Verbrennungsröhre sowie auch aus letzterer die Luft nicht hinreichend durch Kohlendioxyd verdrängt worden ist; dabei sei besonders darauf hingewiesen, daß das feine Kupferoxyd des Handels eine viel größere Absorption für Gase zeigt, als das von mir verwendete feinblättrige Kupferoxyd aus gesiebtem Kupferhammerschlag;
3. wenn der Hahn des Mikroazotometers nicht sorgfältig mit einer dünnen gleichmäßigen Schichte von Vaseline überzogen und so in seine Hülse eingedrückt ist, daß er glänzt, kann es vorkommen, daß Kalilauge aus dem Trichter des Apparates in die kalibrierte Röhre eindringt und im verjüngten Teil derselben knapp unter dem Hahn haften bleibt und Gas verdrängt. Der dadurch bedingte Fehler kann je nach der Form dieses Teiles bis zu  $0.04 \text{ cm}^3$  betragen. Durch Heben der Birne und vorsichtiges Öffnen des Hahnes läßt sich die eingedrungene Kalilauge daraus wieder verdrängen und die Analyse vollends retten;
4. bei zu rasch geleiteter Verbrennung, wo in seltenen Fällen bei manchen Körpern Kohlenoxydgas oder andere, durch Kalilauge nicht absorbierbare gasförmige Verbrennungsprodukte über das glühende Kupferoxyd hinweg in das Mikroazotometer hineingelangen und so einen zu hohen Stickstoffgehalt vortäuschen können.

Der gefundene Stickstoffwert kann fälschlich zu niedrig ausfallen:

1. wenn der durch die Verbrennung vollständig entbundene Stickstoff am Ende der Verbrennung durch die nachgeschickte Kohlensäure nicht vollständig ausgetrieben wird;
2. bei unvollständiger Verbrennung der Substanz infolge nicht hinreichenden und gleichmäßigen Glühens des Rohres;
3. in ganz seltenen Fällen, wenn es zur Bildung schwerst verbrennlicher Stickstoffkohle kommt. In solchen Fällen kann folgender Kunstgriff Abhilfe schaffen: bei der Füllung des Rohres lasse man auf die oxydierte Kupferspirale zuerst einen Kristall Kaliumchlorat fallen<sup>1)</sup> und füllt es darauf in der früher angegebenen Weise. Nach vollzogener Verbrennung und bevor man mit Kohlendioxyd die Stickstoffreste aus dem Rohr entfernt, entwickelt man mit Hilfe eines dritten Brenners aus dem Kaliumchlorat Sauerstoff,

<sup>1)</sup> Siehe darüber *Holdermann* und *Scholl*. Ber. 43. S. 343.



wodurch alles während der Verbrennung reduzierte Kupfer sowie die abgechiedene Kohle völlig oxydiert werden. Bei vorsichtiger Ausführung besteht keinerlei Gefahr, daß elementarer Sauerstoff in das Mikroazotometer gelangt, weil die glühende reduzierte Kupferspirale, an der man ein querschnittweises Fortschreiten der Oxydation mit freiem Auge wahrnehmen kann, diesen Übertritt völlig sicher verhindert.

### 3. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl).<sup>1)</sup>

Die für die Bestimmung zu verwendende Substanz wird ebenso, wie schon bei *Mikro-Dumas* beschrieben, in Wägegläschen (Fig. 290) gewogen und in Verbrennungskölbchen (Fig. 293, *Vk*) eingebracht, welche aus

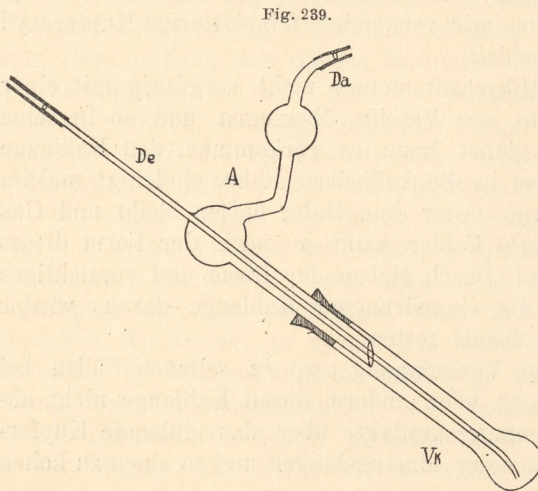


Fig. 293.

Da Ansatz zur Destillationsröhre.

Resistenzglas-Eprovetten gewöhnlicher Dimension durch Anblasen einer kleinen kugeligen Erweiterung an ihren Enden hergestellt worden sind. Nach Zufügen von etwa  $\frac{1}{2}$ —1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und nach Einbringen von entsprechenden Zusatzmitteln je nach Bedarf (ich gebe gewöhnlich eine Messerspitze Kaliumsulfat und ebensoviel Kupfersulfat hinzu) wird über einer kleinen Flamme der kugelige Anteil des Kolbens zur Erhitzung gebracht. Dazu bedient man sich mit größtem Vorteil des Verbrennungsgestelles, wie wir es bei der Kohlenstoffbestimmung und bei *Mikro-Dumas* verwendet haben, indem man darauf ein entsprechend gebogenes Drahtnetz legt und einen Drahtbügel unter die eine obere Schiene einklemmt, durch welchen die Verbrennungskölbchen in entsprechender Schiefelage erhalten werden. Als Heizquelle bedient man sich der beiden äußersten Flammenspitzen eines Flachbrenners, so daß man mit größter Bequemlichkeit auf einem Verbrennungsgestell mit Hilfe von zwei Flachbrennern gleichzeitig 4 Proben erhitzen kann. In der Regel geht die Zersetzung in überraschend kurzer Zeit vonstatten. Wie bekannt ist es auch oft geradezu notwendig, um den

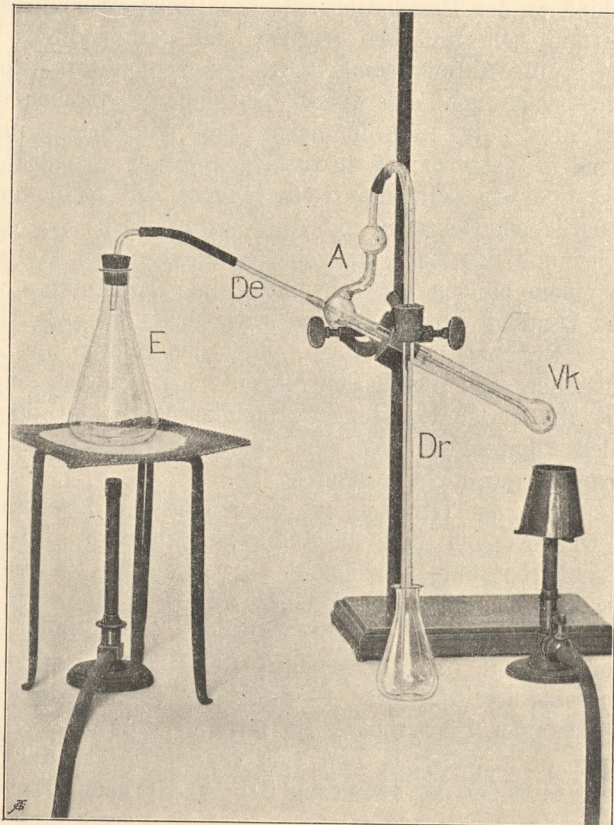
<sup>1)</sup> Der Erste, der meines Wissens quantitative Stickstoffbestimmungen nach dem Prinzip von *Kjeldahl* ausgeführt hat, war *Fritz Pilch*: Monatshefte f. Chemie. 32 (1911). S. 26. Sein Verfahren und die dabei verwendeten Hilfsmittel unterscheiden sich so vielfach von den hier zu beschreibenden, daß ich mich mit der Anführung begnügen darf.



richtigen Wert zu bekommen, längere Erhitzungsdauer anzuwenden und insbesondere dafür zu sorgen, daß elementarer Kohlenstoff in der Schwefelsäure vorhanden ist, welcher durch Zersetzung der letzteren eine beständige Neubildung von Wasser zu veranlassen hat. Zu diesem Ende setzt man, nachdem der Kölbcheninhalt zum erstenmal klar geworden ist, 2—3 Tropfen Alkohol aus einer Spritzflasche zu und setzt die Erhitzung fort. Die mit diesem Alkohol eingebrachte Kohlenstoffmenge genügt, um die notwendige Erhitzungsdauer um 5—10 Minuten zu verlängern. Ist nun der Kolbeninhalt völlig klar geworden, so kann man ohne weiters sofort zum Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks schreiten. Die Destillation erfolgt aus dem Verbrennungskölbchen selbst. Man erspart sich dadurch jedes Überfüllen und Nachspülen. Zu diesem Zwecke steckt man das Kölbchen, nachdem man  $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$  Wasser eingebracht hat, an den kleinen Glasapparat, der durch die nebenstehenden Abbildungen (Fig. 293 u. Fig. 294) dargestellt ist.

Dieser Apparat besteht aus einem völlig aus Glas gefertigten Destillationsaufsatz, der mittelst eines weitgebohrten Kautschukpfropfens auf das Zersetzungskölbchen (*Vk*) aufgesetzt wird und einer mit Hilfe eines Kautschukschlauchs daran angeschlossenen Destillationsröhre (*Dr*), die bis nahe an die ebene Tischplatte heranreicht. Der Destillationsaufsatz (*A*) besitzt ein Dampfleitungsrohr (*De*), dessen gebogenes Ende, wie aus der schematischen Zeichnung hervorgeht, in der kugelförmigen Erweiterung des

Fig. 294.



Destillation (Mikro-Kjeldahl) in Ausführung ( $\frac{1}{6}$  nat. Größe).  
*Vk* Verbrennungskölbchen. *A* Destillationsaufsatz. *De* Dampfleitungsrohr. *Dr* Destillationsröhre. *E* Erlenmeyerkolben zur Entwicklung von Wasserdampf.



Zersetzungskölbchens (*Vk*) schwach nach abwärts gebogen ist und dessen freies Ende mit Hilfe eines Kautschukschlauches mit einem Erlenmeyerkolben (*E*) rasch verbunden werden kann, in welchem ein kontinuierlicher Dampfstrom aus kochendem Wasser, dem etwas Zinkstaub zugesetzt ist, entwickelt wird. Die früher erwähnte Destillationsröhre (*Dr*) besteht aus einer Jenaer Hartglasröhre von 45 *cm* Länge und einem äußeren Durchmesser von 8 *mm*, dessen oberstes Ende unter einem etwas kleineren als rechten Winkel abgebogen ist. Dieses winklig abgebogene Ende dient zum Anschluß an den Destillationsaufsatz mittelst einer kurzen Schlauchverbindung. Es muß hervorgehoben werden, daß gerade dieses Destillationsrohr (*Dr*) die größte Aufmerksamkeit des Experimentators erfordert, denn es schließt eine beständige Fehlerquelle, das sind die Alkalien des Glases, in sich. Es ist daher notwendig, ein neues Rohr stundenlang der Wirkung von strömendem Wasserdampf auszusetzen, worauf es tadellos gebrauchsfähig wird. Hat man ein derartiges Rohr längere Zeit nicht verwendet, so ist es vor neuerlichem Gebrauch unbedingt erforderlich, das Ausdämpfen zu wiederholen und das Rohr auf seine Reinheit in der Weise zu prüfen, daß man in einem blinden Versuch nach einer 10 Minuten währenden Destillation das Destillat durch Titration untersucht, ob noch Alkalien übergehen.

Erwähnen möchte ich, daß sich Röhren aus Zinn, Blei sowie auch aus Silber als Destillationsröhren noch weniger tauglich erwiesen haben, wie die erwähnten Jenaer Hartglasröhren; in jüngster Zeit konnte ich mich überzeugen, daß eine Röhre aus Quarzglas, vollkommen fehlerfrei, überdies gar nicht kostspielig ist.

Für die Titration hat es sich als das Zweckmäßigste erwiesen,  $\frac{1}{70}$ -Normallösungen und als Indikator Methylrot (p-Dimethylaminoazobenzol-orthokarbonsäure) Kahlbaum zu verwenden. Folgender Weg hat sich als der beste bewährt: Nach einer mit Hilfe dieses Indikators genau hergestellten  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure wird eine  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge gestellt. Nun mißt man in ein 200 *cm*<sup>3</sup> fassendes Meßkölbchen 28·6 *cm*<sup>3</sup> dieser  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, fügt dazu 1—2 Tropfen Indikatorlösung, die man sich durch Lösen eines Überschusses an festem Indikator in 1 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge hergestellt hat und füllt bis zur Marke das Kölbchen voll. Ebenso geht man bei der Bereitung der  $\frac{1}{70}$ -Normalnatronlauge vor. Es hat demnach die  $\frac{1}{70}$ -Normalsalzsäure eine roserote, die  $\frac{1}{70}$ -Normalnatronlauge eine kanariengelbe Farbe. Zum Titrieren verwende ich enge, 10 *cm*<sup>3</sup> im ganzen fassende Büretten mit oder ohne Schellbachstreifen mit Quetschhahneinrichtung. Die Ausläufe bestehen aus engen Glasröhrchen, die auf eine Länge von 5—8 *cm* zu Kapillaren von einem äußeren Durchmesser von 1 *mm* ausgezogen sind. Infolge dieser Einrichtung kann man, da die Büretten in  $\frac{1}{20}$  *cm*<sup>3</sup> geteilt sind, mit größter Leichtigkeit denselben sowohl Flüssigkeitsmengen von 0·01 *cm*<sup>3</sup> entnehmen, als auch durch Schätzung des Niveaustandes bestimmen. Da 1 *cm*<sup>3</sup> einer  $\frac{1}{70}$ -Normallösung 0·1 *mg* Stickstoff entspricht, so wäre die letzte durch diese Titration meßbare Stickstoffmenge gleich 0·002 *mg* Stickstoff.

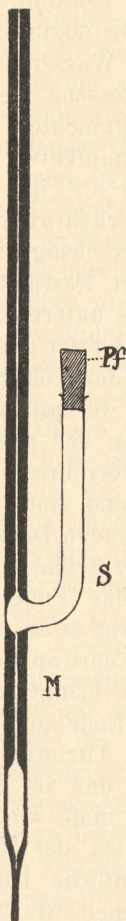


Zur Bestimmung des Stickstoffs fügt man, wie schon erwähnt, das Zersetzungskölbchen an den in einem Stativ eingeklemmten Destillationsaufsatz, läßt die Destillationsröhre in ein kleines, ebenfalls durch Wasserdampf vorbehandeltes Erlenmeyerkölbchen, in dem sich eine gemessene Menge  $\frac{1}{70}$ -Normalsalzsäure (je nach Bedarf 3—5  $cm^3$ ) befindet, eintauchen und setzt in den Kautschukschlauch, welcher die Verbindung zum Dampfentwickler besorgt, ein kleines Trichterchen, durch welches man soviel 33%ige Natronlauge einfließen läßt, bis es zur Ausscheidung von Kupferhydroxyd im Zersetzungskölbchen kommt. Nach Entfernung des Trichters bringt man den Schlauch an den Dampfentwickler und beginnt mit der Destillation, welche etwa 8—9 Minuten so geleitet werden soll, daß das untere Ende des Destillationsrohres in die vorgelegte Säure taucht. Während der ganzen Zeit ist es zweckmäßig, unter die kugelförmige Erweiterung des Kölbchens ein kleines Flämmchen zu bringen, wodurch die Destillation wesentlich erleichtert und beschleunigt wird. Nach dieser Zeit drehe man den ganzen Apparat derartig in der Klemme, daß das Ende des Destillationsrohres nicht mehr in die vorgelegte Säure eintaucht und überlasse während einer weiteren Minute das Rohr der Ausspülung durch die entweichenden Dämpfe. Die Unterbrechung der Destillation erfolgt durch Lösung der Schlauchverbindung mit dem Dampfentwickler. Hierauf spült man das Ende des Destillationsrohres von außen mit der Spritzflasche ab, entfernt es aus dem Verbindungsschlauch des Destillationsaufsatzes, faßt die heiße Röhre an einem Kork, den man aus diesem Grunde daran angebracht hat, bringt es in horizontale Lage und spült es von seinem winklig gebogenen Ende an 2- bis 3mal mit destilliertem Wasser aus. Nun schreitet man zum Titrieren der unverbraucht gebliebenen Säure. Es ist dabei zu bemerken, daß als Endpunkt der Reaktion der Farbenton rein kanariengelb sein muß, wie ihn die  $\frac{1}{70}$ -Normalnatronlauge schon besitzt. Der Farbenvergleich des Kölbcheninhaltes mit dem Büretteninhalt ist daher eine wesentliche Unterstützung beim Titrieren, welches bei Tageslicht ebenso genau wie beim künstlichen Licht auszuführen ist. Die Multiplikation der bei der Destillation verbrauchten, mit einer Genauigkeit von 2 Dezimalen angegebenen Menge  $\frac{1}{70}$ -Normalsalzsäure mit dem Faktor 0.2 ergibt das Gewicht der gesuchten Stickstoffmenge.

Es ist zweifellos, daß gerade diese Methode von großem Werte bei Stoffwechseluntersuchungen an kleinen Tieren sein wird. Es erscheint mir daher nicht überflüssig, hier anzuführen, wie genaueste Volummessungen an flüssigen Stoffwechselprodukten, z. B. Harn ausgeführt werden können. Dazu bediene ich mich einer durch die nachstehende Abbildung (Fig. 295) illustrierte Präzisionsauswaschpipette. Der erweiterte Teil faßt von der fein auslaufenden Spitze bis zu einer darüber befindlichen Marke (*M*) ein Volumen von 0.1—0.15  $cm^3$ , welches durch sorgfältige Auswägung mit Quecksilber unter Beobachtung und in Rechnungziehung der Temperatur und Reduktion der Gewichte auf den leeren Raum festgestellt worden ist. Der seitliche Schenkel (*S*) dieser kleinen Pipette ist während des Aufsaugens und Ab-



Fig. 295.



Präzisions-Auswasch-  
pipette ( $\frac{2}{3}$  nat. Größe).  
M Ringmarke.  
S Seitenschenkel.  
Pf Pfröpfchen.

messens der betreffenden Flüssigkeit mit einem kleinen Pfröpfen (*Pf*) verschlossen. Indem man den Inhalt der Pipette in das Zersetzungsröhrchen teilweise ausfließen läßt, entfernt man den Pfröpfen und bringt, mit Hilfe eines lang ausgezogenen Glasröhrchens, konzentrierte Schwefelsäure auf den Grund der Biegung des seitlichen Schenkels und läßt sie ebenfalls durch die kapillare Spitze dieser Pipette in das Kölbchen auslaufen. Dadurch werden sämtliche bei der Abmessung in dem Apparat befindlich gewesenen Flüssigkeitsanteile in das Kölbchen entleert. Man macht sich dadurch unabhängig von den Messungsfehlern, welche durch wechselnde Dicke der am Glas adhärierenden Schichte bei verschiedener Viskosität der Objekte bedingt werden.

Auch bei den beiden Arten der Stickstoffbestimmung empfiehlt es sich für den Anfänger, sich zuerst mit einer reinen Substanz so lange zu beschäftigen, bis eine große Serie von hintereinander ausgeführten Bestimmungen gute Resultate gegeben hat. Ich empfehle dazu wieder reines Leuzin, bei dem man mit Leichtigkeit, selbst bei Verwendung von nur 4 oder 5 mg, mit der Theorie (10.69% N) bis auf wenige Hundertstelprozente übereinstimmende Werte erhalten wird. Und im Ernstfalle greife man immer wieder darauf zurück, um damit die Apparate, Reagenzien und die eigene Übung zu prüfen.

Anmerkung. Obwohl ich über keinen hierauf bezüglichen Versuch verfüge, möchte ich hier der Meinung Raum geben, daß auf Grund der im früheren erwiesenen genauen Bestimmbarkeit kleiner Ammoniakmengen durch Destillation und Titration die Möglichkeit gegeben ist, den Phosphor in kleinen Mengen organischer Substanzen zu bestimmen. Der Weg wäre folgender:

Nach Verbrennung einiger Milligramm gewogener Substanz auf „nassem Wege“ fällt man die stark salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit Ammoniummolybdat, wäscht den Niederschlag an der Handzentrifuge, spült ihn in ein Zersetzungskölbchen und bestimmt darin das Ammoniak im Sinne der vorstehenden Vorschrift.

### Einige Beleganalysen.

a) älteren Datums und mit der älteren Form der Absorptionsapparate ausgeführt.

Naphtalin . . . . .	11.69 mg :	6.66 H <sub>2</sub> O,	40.10 CO <sub>2</sub> =	6.38% H,	93.55% C gef.
	8.11 " :	4.73 " "	27.83 " =	6.53% " "	93.59% " "
				6.29% " "	93.71% " ber.
Cholesterin . . . . .	12.14 " :	13.22 " "	37.32 " =	12.18% " "	83.88% " gef.
	11.94 " :	13.06 " "	36.61 " =	12.24% " "	83.63% " "



Cholesterin . . . . .	10·87 mg : 11·87 H <sub>2</sub> O, 33·32 CO <sub>2</sub> = 12·22% H, 83·60% C gef.	
	13·30 " : 14·53 " 40·98 " = 12·23% " 84·04% " "	
		12·00% " 83·86% " ber.
Leuzin . . . . .	10·26 " : 9·06 " 20·64 " = 10·11% " 54·86% " gef.	
	5·09 " (745; 14 <sup>0</sup> ) : 0·468 cm <sup>3</sup> N = 10·72% N gef. 10·69% N ber.	
	6·72 " (725; 15 <sup>0</sup> ) : 0·639 " " = 10·75% " " 10·69% " "	
	8·79 " (725; 15 <sup>0</sup> ) : 0·832 " " = 10·67% " " 10·69% " "	
	10·91 " : 5·87 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{70}$ HCl = 0·174 mg N = 10·76% gef.	
	6·44 " : 3·47 " $\frac{n}{70}$ HCl = 0·694 " " = 10·77% "	
p-nitro-Benzylchlorid	6·20 " (715; 18 <sup>0</sup> ) : 0·450 cm <sup>3</sup> N = 8·01% gef., 8·17% ber.	
Pyranthren . . . . .	10·20 " : 4·37 H <sub>2</sub> O, 35·59 CO <sub>2</sub> = 4·79% H, 95·16% C gef.	
		4·80% " 95·20% " ber.
Perylen . . . . .	11·90 " : 5·44 " 41·62 " = 5·12% " 95·38% " gef.	
		4·80% " 95·20% " ber.
Indanthren . . . . .	10·35 " : 2·87 " 28·86 " = 3·10% " 76·05% " gef.	
		3·19% " 76·00% " ber.
	1·99 " (700; 17 <sup>0</sup> ) : 0·120 cm <sup>3</sup> N = 6·54% N gef., 6·34% N ber.	
Dibenzoyl-1-5-dia- mino-anthrachinon	12·38 " 41·57 H <sub>2</sub> O, 34·19 CO <sub>2</sub> = 4·13% H, 75·32% C gef.	
		4·06% " 75·31% " ber.
	2·86 " (705; 17 <sup>0</sup> ) : 0·170 cm <sup>3</sup> N = 6·49% N gef., 6·28% C ber.	
Anthrazin . . . . .	13·40 " 5·13 H <sub>2</sub> O, 43·29 CO <sub>2</sub> = 4·28% H, 88·11% C gef.	
		4·24% " 88·39% " ber.
	9·71 " (715; 17 <sup>0</sup> ) : 0·621 cm <sup>3</sup> N = 7·08% gef., 7·37 ber.	
Flavanthren . . . . .	10·84 : 4·10 mg H <sub>2</sub> O, 35·06 CO <sub>2</sub> = 4·23% H, 88·21 gef.	
		4·24% " 88·39 ber.
	4·24 mg (715; 18 <sup>0</sup> ) : 0·288 cm <sup>3</sup> N = 7·50% N gef., 7·37% ber.	
Pr-1n-methyl-2-methyl- 3-isopropylindol	10·97 " : 9·10 H <sub>2</sub> O, 33·60 CO <sub>2</sub> = 9·29% H, 83·53% C gef.	
		9·15% " 83·36% " ber.
	5·70 cm <sup>3</sup> N (710; 18 <sup>0</sup> ) : 0·387 " = 7·44% N gef., 7·49% N ber.	
	7·00 cm <sup>3</sup> N (713; 17 <sup>0</sup> ) : 0·468 " = 7·39% " " 7·49% " "	
$\alpha$ -Bromisocapronyl- phenylalanin . . . . .	9·38 " : 4·91 H <sub>2</sub> O, 18·12 CO <sub>2</sub> = 5·86% H 52·68% C gef.	
		5·89% " 52·62% " ber.
	12·53 : 2·65 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{70}$ HCl = 0·53 mg N = 4·23% N gef., 4·10% ber.	
	7·06 : 1·48 " $\frac{n}{70}$ HCl = 0·296 " " = 4·19% " " 4·10% "	
$\alpha$ -Brombutyryl- phenylalanin . . . . .	9·18 cm <sup>3</sup> : 4·55 H <sub>2</sub> O, 16·70 CO = 5·55% H, 49·61% C gef.	
		5·16% " 49·67% " ber.
	7·27 : 1·60 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{70}$ HCl = 0·320 mg N = 4·40% N gef., 4·46% ber.	

b) mit der neuen Form der Absorptionsapparate ausgeführt von  
Dr. S. Edlbacher.

Choleinsäure . . . . .	8·02 mg : 7·38 H <sub>2</sub> O, 21·58 CO <sub>2</sub> = 10·30% H, 73·39% C gef.	
		10·28% " 73·41% " ber.
Naphtalin . . . . .	10·50 " : 6·20 " 36·04 " = 6·60% " 93·61% " gef.	
	11·21 " : 6·35 " 38·46 " = 6·39% " 93·56% " "	
		6·30% " 93·70% " ber.
Cholesterin . . . . .	8·69 " : 9·59 " 26·74 " = 12·35% " 83·92% " gef.	
		12·00% " 83·86% " ber.



Dibenzoyl-1-5-diamino- anthrachinon . . . . .	8·97 mg:	3·14 H <sub>2</sub> O,	24·80 CO <sub>2</sub> =	3·92 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H,	75·40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> C gef.
				4·06 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	75·31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
Pyranthren . . . . .	8·11 „ :	3·41 „	28·25 „ =	4·71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ gef.
				4·80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
Perylen . . . . .	9·12 „ :	4·17 „	31·87 „ =	5·12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ gef.
				4·80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
Indolinon . . . . .	8·85 „ :	5·41 „	24·19 „ =	6·84 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	74·55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ gef.
				6·88 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	74·49 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
	4·06 „ (714; 17 <sup>0</sup> ):	0·315 cm <sup>3</sup> =	8·58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N gef.;	8·70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N ber.	
Anthrazin . . . . .	7·77 „ :	3·05 H <sub>2</sub> O,	25·26 CO <sub>2</sub> =	4·39 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H,	88·62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> C gef.
				4·24 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	88·39 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
	5·34 „ (712; 15 <sup>0</sup> ):	0·351 cm <sup>3</sup> =	7·30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N gef.;	7·37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N ber.	
Trional . . . . .	5·20 „ :	10·05 BaSO <sub>4</sub> =	26·55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> S gef.;	26·48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.	
	3·44 „ :	6·66 „	=	26·60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	26·48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
Indanthren . . . . .	2·91 „ (718; 17 <sup>0</sup> ):	0·162 cm <sup>3</sup> =	6·19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N gef.;	6·34 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.	

Sämtliche, für die C-, H- und die beiden N-Bestimmungen erforderlichen Apparate sind von der Firma Gustav Eger, Graz, Zinzendorfgasse, genau nach meinen Angaben in der geschilderten Ausführung zu beziehen.

#### 4. Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen.<sup>1)</sup>

Von Fritz Pregl und Max de Crinis.

Für die Abwägung der Substanz hat sich als das Zweckmäßigste erwiesen, diese in 3 cm langen und 1—1½ mm weiten, beiderseits offenen Kapillaren vorzunehmen. Zu diesem Ende wird die Kapillare, indem man sie mit dem schon erwähnten Aluminiumdrahtbänkchen auf die Wage bringt, gewogen; die auf einem Uhrglas mit einem kleinen Gaspistill, wenn nötig, zerriebene Substanz wird, indem man die Kapillare senkrecht in sie drückt, in einer Länge von 2—4 mm hineingepreßt. Dies macht ungefähr 4—8 mg Substanz aus. Die Kapillare wird nun abgeklopft und abgewischt, insbesondere dort, wo der freie Querschnitt der Substanz an dem einen Ende zutage tritt. Bei Körpern, welche sich nicht in der beschriebenen Weise auf den kleinen Raum gut zusammenpressen lassen, hilft man sich durch Nachschieben mit einem in das Lumen der Kapillare streng hineinpassenden Glasfaden. Die so beschickte Kapillare bringt man wieder mit dem Aluminiumdrahtbänkchen auf die linke Wageschale, und zwar so, daß das mit Substanz beschickte Ende während der Wägung über den Schalenrand (siehe Fig. 277) hinausragt und etwa davon abfallende Teile auch nicht mitgewogen werden können. Nun nimmt man die Kapillare, so wie beim Auflegen mit der Platinspitzenpinzette (*P*) von ihrer Unterlage ab und läßt sie ziemlich senkrecht in die vorher schon vorbereitete Bombenröhre hineinfallen. Diese bläst man sich aus Thüringer Weichglas von 1 cm

<sup>1)</sup> Die ersten, welche Halogen- und Schwefelbestimmungen in kleinen Mengen organischer Substanzen zur Ausführung brachten, waren *Emich* und *Donau*, Monatshefte f. Chemie. 30. 745. Die Hilfsmittel, deren sie sich dabei bedienten, sowie auch das Verfahren unterscheiden sich vielfach von dem unserigen.



äußerem Durchmesser, 1 mm Wandstärke und 15—20 cm Länge, nachdem man dieses Rohr zuvor mit Salzsäure und Wasser, mit Seife und Watte gereinigt und durch Abspülen mit Wasser, Alkohol und Erhitzen getrocknet hat. Derartig vorbereitete Röhren bereitet man sich im Bedarfsfalle durch Abziehen und Abschmelzen von Röhrenstücken in der erforderlichen Länge her, wobei auf das Zustandekommen einer Kuppe von gleichmäßiger Wandstärke und Rundung das größte Gewicht zu legen ist. In diese Bomben hat man vor dem Hineinfallenlassen der Kapillare mit der gewogenen Substanz bei Halogenbestimmungen ein hanfkorngroßes Stück Silbernitrat, bei Schwefelbestimmungen ein ebenso großes Stück Baryumchlorid<sup>1)</sup> einzubringen. Nun fügt man etwa  $\frac{1}{2}$ — $1 \text{ cm}^3$  konzentrierte Salpetersäure zu, indem man sie unter Schiefhaltung der Bombe und Drehen derselben die Wände herunterlaufen läßt, so daß eventuell höher haften gebliebene Substanzteile mit heruntergeschwemmt werden können. Nun wird die Bombe sofort in kunstgerechter Weise unter Bildung einer gleichmäßig gestalteten dickwandigen langen Kapillare vor der Gebläseflamme, an ihrem offenen Ende geschlossen und in der russenden Flamme diese Stelle gekühlt. Je nach Bedarf wird nun die Bombe in einem kleinen Schießofen auf 200° oder auf eine höhere Temperatur zwei Stunden lang oder noch länger erhitzt. Wegen des engen Querschnittes sind diese Bomben außerordentlich widerstandsfähig und vertragen anstandslos eine Erhitzung bis zu 300°, ohne daß Gefahr des Springens vorhanden ist, es sei denn, daß der Boden der Bombe oder die Kapillare nicht kunstgerecht ausgeführt worden sind, oder daß man auf die Kühlung in der russenden Flamme vergessen hat. Nach erfolgter Erhitzung und Auskühlung des Schießofens kann man die Bombe getrost herausnehmen und öffnet sie, indem man mit dem Glasmesser die Kuppe der Kapillare abschneidet und abbricht. Das Öffnen der Kapillare in der Flamme ist insofern wenig empfehlenswert, als sich bei der Erhitzung oft durch das Auskristallisieren von Baryumchlorid oder Silbernitrat die Kapillare verstopft, und man dann erst noch zum Abschneiden derselben schreiten muß. Nun wird die Bombe äußerlich gereinigt; in  $\frac{2}{3}$  ihrer Länge schneidet man sie mit dem Glasmesser an, entfernt aus diesem Schnitt durch Abwischen alle Glassplitter und berührt die Stelle bei schräg gehaltener Bombe mit einem glühenden Glastropfen. Man verhindert dadurch das Hineinfallen von Splittern. Das abgesprengte verjüngte Ende der Bombe setzt man verkehrt auf den übrigen Teil der Bombe, den man zweckmäßigerweise in ein Eprovettengestell stellt, und füllt ihn mit siedendem, destilliertem Wasser aus einer kleinen Spritzflasche, deren Spitze einen haarfeinen Strahl liefert und die mittelst eines Kautschukschlauches leicht beweglich an das Steigrohr angefügt ist. Nun bringt man an den Rand des Tisches eine reine, mit Schnabel und ebenem Boden versehene Abdampfschale (*Sch*) aus Glas mit einem

<sup>1)</sup> Die Notwendigkeit dieser Maßnahme hat sich schon nach den ersten Versuchen im verflossenen Winter herausgestellt, weil sonst die Werte für den Schwefel stets zu niedrig ausfielen.



Inhalt von 50—70  $cm^3$ , entfernt den oberen Teil der Bombe und entleert ihren unteren Teil in diese Schale, indem man den heißen feinen Wasserstrahl schräg nach aufwärts in das Innere derselben richtet. Dabei fällt insbesondere, wenn man die Röhre dreht und durch etwas Aufklopfen auf den Tisch nachhilft, sowohl die Kapillare in die Schale, als auch der entstandene Niederschlag von Halogensilber, eventuell Baryumsulfat. Das Nachwaschen des Bombeninnern in der geschilderten Weise wiederholt man noch mehrmals und falls gewisse Anteile des Niederschlages in seltenen Fällen nicht durch den Wasserstrahl allein zu entfernen wären, bedient man sich eines kleinen Federchens (Fig. 296). Dieses schneidet man sich aus einer feinen Hühnerfeder zurecht und kittet das 1—1½  $cm$  lange Endstück derselben in eine dickwandige Kapillare mit Harzkitt ein, wie die nebenstehende Zeichnung es darstellt. Nun ergreift man mit der sorgfältig zuvor gewaschenen und ausgeglühten Platinspitzenpinzette die am Boden der Glasschale liegende Kapillare in der Mitte, hält sie vertikal über der Schale und spült sie auf das sorgfältigste sowohl außen als innen ab; auch hier wird man in manchen Fällen genötigt sein, mit der kleinen Federfahne 1—2mal durch die Kapillare durchzufahren.

Fig. 296.



Federchen (nat. Größe).

Eine kleine Bemerkung soll hier über das ausgeschiedene Baryumsulfat Platz finden. Entgegen der sonstigen Erfahrung ist das in der Hitze des Schieföfens gebildete Baryumsulfat grob kristallisiert und die glitzernden Kristalle bilden in der Regel ein Aggregat, welches die Oberfläche des ursprünglichen Chlorbaryumkristalles nachahmt. Bei Schwefelbestimmungen ist es nun erforderlich, die das Baryumsulfat enthaltende Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure völlig zur Trockne abzdampfen<sup>1)</sup> und nach neuerlicher Befeuchtung mit verdünnter Salzsäure dies zu wiederholen, um auch die letzten Spuren von Salpetersäure zu entfernen. Die Flüssigkeit mit dem darin suspendierten Halogensilberniederschlag kann hingegen ohneweiters der Filtration unterzogen werden.

Zu diesem Zwecke bedienen wir uns eines Mikro-Goochtiiegels (siehe Fig. 297) (*g*), den uns die Firma Heraeus in Hanau aus Platin<sup>2)</sup> angefertigt hat. Er hat eine Höhe von 14, einen oberen Durchmesser von 12  $mm$ , besitzt einen durchlocherten Boden ohne ein zweites Sieb und außerdem eine Kappe (*k*) samt

<sup>1)</sup> Eine wesentliche Zeitersparnis lassen wir beim Abdampfen dadurch eintreten, daß wir auf das Flüssigkeitsniveau einen durch Watte filtrierten Luftstrom richten.

<sup>2)</sup> Dieselbe Firma stellte mir gegenwärtig einen Mikro-Tiegel mit Filtrierschicht aus Platinschwamm nach dem Prinzipie des „Neubauertiiegels“ in den Dimensionen des oben beschriebenen Mikro-Goochtiiegels her, der den Vorteil hat, daß er stets gebrauchsfertig ist, und bei großer Filtrationsgeschwindigkeit die feinsten Niederschläge zurückhält.

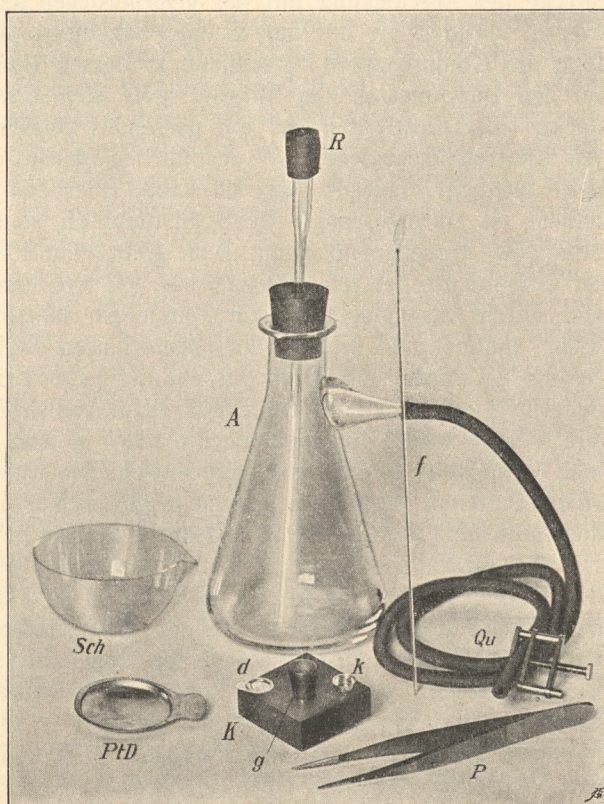


Deckel (*d*). Sein Fassungsraum macht ungefähr  $1\frac{1}{2} \text{ cm}^3$  aus und sein Gewicht beträgt rund  $3.5 \text{ g}$ . Für die Beschickung des Tiegels richtet man sich ein für allemal das im Handel als Goochtiegel-Asbest käufliche Präparat zum Zwecke seiner feineren Verteilung in der Weise her, daß man eine Portion desselben in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure, der einige Kubikzentimeter Salpetersäure beigefügt sind, zu einem dünnen Brei anrührt und über der Flamme bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt. In diesem Moment faßt man die Schale mit einer Tiegelzange, die mit Platinspitzen ausgestattet ist, und taucht alles zusammen in ein bereitstehendes Becherglas, das mindestens  $1\frac{1}{2}$  Liter destillierten Wassers enthält. Durch die leichte Explosion findet eine noch feinere Auffaserung des Asbestes statt und man trennt nun durch Abgießen der aufgerührten Flüssigkeit das Feinverteilte vom etwa noch Grobgebliebenen. Nach einiger Zeit senkt sich in der Flüssigkeit die Hauptmenge der Fasern allmählich zu Boden, während feinste

Teilchen noch in Schwebe bleiben. Diese entfernt man durch wiederholtes Dekan-

tieren. Die Hauptmenge der Fasern saugt man nun auf einer Nutsche ab und wäscht sie, bis das ablaufende Wasser keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Die abgesaugten Asbestfasern lassen sich vom Papierfilter als zusammenhängende verfilzte Masse abtrennen. Sie werden in eine Flasche geschoben und durch Übergießen von destilliertem Wasser in Suspension gebracht.

Fig. 297.



Utensilien zur Halogen- und Quecksilberbestimmung ( $\frac{3}{10}$  nat. Größe).  
*A* Absaugkolben mit Gummiring *R* und Schlauch mit Quetschhahn *Qu*.  
*Sch* Glasschale. *PID* Platindeckel als Unterlage beim Glühen. *P* Pinzette.  
*f* Federchen. *K* Kupferblock, darauf: *g* Mikro-Goochtiegel, *k* seine Kappe  
 und *d* sein Deckel.



Man gewöhne sich, vor jeder Serie gleichartiger Analysen den Mikro-Goochtiiegel (*g*) sowie seine Kappe und Deckel in einer Eprovette mit verdünnter Salpetersäure auszukochen und innen mit einem an einem Zündholz aufgewickelten Wattebäuschchen gut auszureiben. Nach sorgfältigem Ausspülen wird der Tiegel, indem man ihn mit der reinen Platinspitzenpinzette faßt, bis zum Verschwinden der Natriumflamme im Bunsenbrenner geglüht und hernach zum Zwecke des Abkühlens auf den schon mehrmals erwähnten Kupferblock (*K*) gestellt. Man bringt den Tiegel nun zum Zwecke der Beschickung mit der erforderlichen Asbestschichte auf die Filtriervorrichtung, die nur aus einem Saugkolben (*A*) besteht, dessen Mündung ein Gummistopfen verschließt, in dessen Bohrung ein nach oben bis auf den Durchmesser des Mikro-Tiegels sich erweiterndes Röhrchen (*R*) steckt. Über dieses Ende ist ein passendes ringförmiges Stück gewaschenen Kautschukschlauches (*R*) gestülpt, in welches der Tiegel bis über seine Mitte luftdicht eingesetzt werden kann. Über das Ansatzrohr des Absaugkolbens ist ein 1 m langes Schlauchstück, an seinem Ende mit Quetschhahn (*Qu*) versehen, gesteckt. Nun gießt man den Mikro-Goochtiiegel mit der aufgeschüttelten Asbestsuspension voll und erzeugt im Innern des Kolbens durch Ansaugen mit dem Munde am langen Schlauchstück ein gelindes Vakuum und schließt den Quetschhahn. Steht eine Pumpe zur Verfügung, so würde sich deren Anwendung beim Erzeugen des Asbestfilters vielleicht empfehlen, weil das Durchreißen kleiner Asbestteilchen dabei nur vom Vorteil wäre. Hingegen möchte ich von dem Gebrauch einer Pumpe beim Absaugen der Niederschläge entschieden widerraten. Das Asbestfilter wird mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen und dann durch mindestens sechsmalige Füllung mit siedendem Wasser gewaschen. Um die Prozedur abzukürzen, kann man schließlich auch das Wasser mit etwas Alkohol verdrängen. Nach dem letzten Abfließen alles Flüssigen nimmt man mit den reinen Fingern den Tiegel aus dem Kautschukring, wischt seinen Boden und seine Seitenwände mit einem Gazelappen ab, setzt die Kappe auf und bedeckt ihn mit seinem Deckel, welche beide mittlerweile auf dem Kupferblock in einem Exsikkator verwahrt waren.

Die Trocknung des Tiegels haben wir stets in der Weise vorgenommen, daß wir ihn auf einen größeren Platindeckel (*Pt*) von etwa 4 cm Durchmesser, der auf einem Dreieck ruhte, gestellt und diesen Deckel mit einer kleinen Flamme bis zur mäßigen Rotglut erhitzen. Nach 5 Minuten bringt man den Tiegel auf den Kupferblock und ohne ihn vorher gewogen zu haben, setzten wir ihn nochmals auf die Absaugvorrichtung, um ihn dort in der schon einmal geschilderten Weise zuerst mit Salzsäure und dann mit siedendem Wasser zu waschen. Er wird nun nochmals getrocknet und auf den Kupferblock gestellt. Es ist zweckmäßig, weil zeitsparend, nach einigen Minuten diesen Tiegel auf einen zweiten Kupferblock zu setzen oder wenigstens seine Stellung auf dem ersten zu ändern. Nach längstens 5 Minuten wird er gewogen, indem man ihn mit Hilfe der Platinspitzenpinzette auf die Wage stellt. Man wiederholt die Bestimmung der 5. De-



zimale nach weiteren 2 oder 3 Minuten und wird in der Regel finden, daß die Gewichtskonstanz schon erreicht war. Man wird sich auch überzeugen können, daß nach wiederholtem Waschen und Trocknen, wenn es fehlerfrei ausgeführt worden ist, immer dasselbe Gewicht bis auf  $\frac{1}{100}$  mg für den Tiegel samt Zubehör gefunden wird. Den gewogenen Tiegel bringt man nun wieder auf die Absaugvorrichtung und befeuchtet zu diesem Ende den Kautschukring mit einigen Tropfen Wasser, um einen luftdichten Verschuß zu erzeugen. In den Tiegel bringt man vorsichtig vom Rande her einige Tropfen Wasser, um die Filterschicht zu befeuchten und für Luft undurchlässig zu machen. Nun erzeugt man durch Ansaugen mit dem Munde im Innern des Apparate ein Vakuum, so hoch man es erreichen kann, schließt den Quetschhahn und dekantiert unter Verwendung einer beiderseits zugeschmolzenen, etwa 2 mm weiten Glaskapillare als Glasstab den flüssigen Anteil des Schaleninhaltes in den Tiegel. Schließlich spritzt man mit einem feinen, heißen Wasserstrahl den Niederschlag in den Tiegel, spritzt die Glaskapillare ab und wäscht unter Zuhilfenahme des früher erwähnten Federchens die Schale sorgfältig etwa sechsmal mit geringen Flüssigkeitsmengen aus, indem man sie jedesmal, das Federchen entlang, in das Tiegelinnere fallen läßt. Zur Überführung des Schaleninhaltes einschließlich des Niederschlages in den Tiegel bedienen wir uns in neuester Zeit mit größtem Vorteil eines in jeder Apotheke käuflichen „Augentropfers“, wodurch sich diese Operation überraschend bequem gestaltet. Man hüte sich, die Innenwand des Tiegels oder das Flüssigkeitsniveau in demselben jemals mit der Glaskapillare, dem Federchen oder mit dem „Augentropfer“ zu berühren, weil das Emporkriechen der feinsten Anteile des Niederschlages unbedingt zu Verlusten führen würde. Auch jetzt kann man die letzten Anteile des anhaftenden Wassers vorsichtig durch einige Tropfen Alkohol verdrängen und nach Abnehmen des Tiegels, Aufsetzen seiner Kappe und seines Deckels, an die Trocknung schreiten. Diese wird bei Halogenbestimmungen ebenfalls auf dem Platindeckel als Unterlage vorgenommen, jedoch hoch oben über einer kleinen Flamme bei einer Temperatur von ungefähr 120—130° durch 5 Minuten. Soll Baryumsulfat getrocknet werden, so darf der Tiegel nach unseren wiederholten Beobachtungen niemals mit der freien Flamme in Berührung kommen, denn die dünnen Tiegelwände gestatten reduzierenden Gasen den Durchtritt, sie führen das Baryumsulfat allmählich in Baryumsulfid über und eine Gewichtskonstanz ist dabei nie zu erreichen. Erst nach Verwendung des stärkeren Platintiegeldeckels als Unterlage beim Glühen des Mikro-Tiegels ist es uns gelungen, diese stets zu erzielen. Der so getrocknete Tiegel kommt wie früher nach Entfernung der Flamme zuerst auf einige Minuten auf den ersten und dann auf weitere 5 Minuten auf den zweiten Kupferblock in den Exsikkator und endlich auf die Wage. Es wird sich empfehlen, das Waschen und Trocknen beziehungsweise das Glühen nochmals zu wiederholen; und man wird sich, im exakt durchgeführten Versuch, davon überzeugen können, daß diese fast ohne Einfluß bleiben, d. h. daß sie kaum die Abnahme von  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{2}{100}$  mg bedingen.



## Einige Beleganalysen.

Chloralhydrat . . . . .	8.82 mg : 22.85 mg	Ag Cl =	64.09%	Cl	gef.
			64.31%	"	ber.
p-nitro-benzylchlorid . . . . .	6.05 " : 5.07 "	" =	20.73%	"	gef.
			20.67%	"	ber.
Tribromphenol . . . . .	6.60 " : 11.25 "	Ag Br =	72.54%	Br	gef.
	6.12 " : 10.45 "	" =	72.66%	"	"
			72.48%	"	ber.
$\alpha$ -Brombutyryl-phenylalanin . . . . .	4.91 " : 2.94 "	" =	25.48%	"	gef.
			25.45%	"	ber.
$\alpha$ -Bromisocapryl-phenylalanin . . . . .	8.18 " : 4.48 "	" =	23.31%	"	gef.
			23.36%	"	ber.
Sulfonal . . . . .	10.10 " : 20.60 "	BaSO <sub>4</sub> =	28.02%	S	gef.
			28.10%	"	ber.
Trional . . . . .	6.56 " : 12.68 "	" =	26.55%	"	gef.
			26.48%	"	ber.
Benzoldisulfosaures Kalium . . . . .	7.30 " : 10.02 "	" =	18.86%	"	gef.
			18.79%	"	ber.

