

Diese Methoden eignen sich auch sehr gut zu Vorlesungsexperimenten.¹⁾

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 CO₂ 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.

¹⁾ 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 *Dennstedts*, 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.

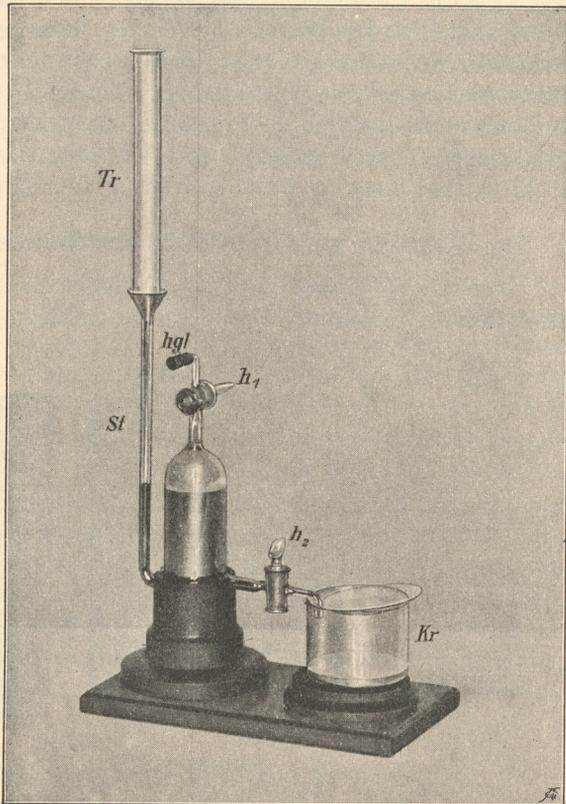
Dieser Quecksilbergasometer (Fig. 278) stellt einen zylindrischen Hohlkörper von etwa 4 cm Durchmesser und 7 cm Länge vor. Er verjüngt sich nach oben, wo sich ein einfacher Hahn h_1 befindet, von dem aus ein rechtwinkelig, also horizontal abgebrochenes, 4 mm im äußeren Durchmesser messendes Glasröhrchen hgl ansetzt. An der entgegengesetzten unteren Seite dieses Gasometergefäßes, welches etwa 75 cm³ 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 cm³ 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.

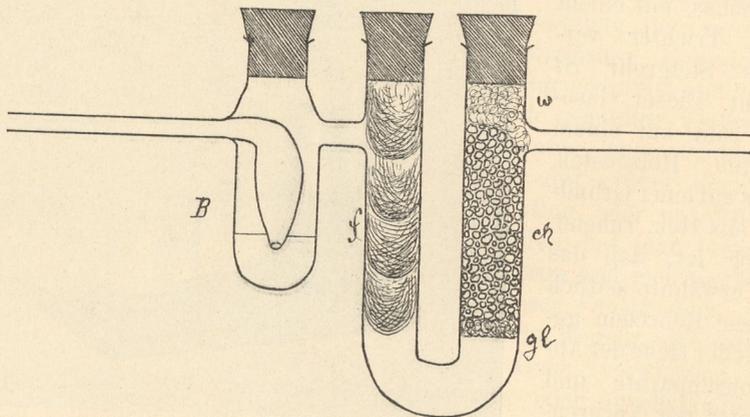
jüngt und in eine Kapillare übergeht, welche dem aufgeossenen Quecksilber den Durchtritt nur in einem Tempo gestattet, wie es der Gasstrom während einer gut geleiteten Verbrennung haben soll, d. d. die Füllung des ganzen Gasometers durch diesen Trichter soll mindestens 15 Minuten in Anspruch nehmen.

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* Wattedeckung.

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.¹⁾ 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

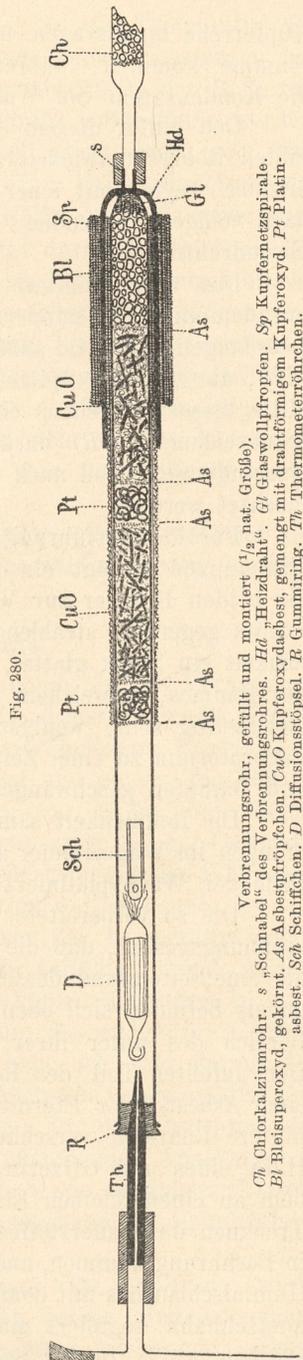


Fig. 280.

Verbrennungsrohr, gefüllt und montiert ($\frac{1}{2}$ nat. Größe).
 Ch Chlorkalziumrohr. 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 Thermometeröhrechen.

¹⁾ 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 mm und einem, die Absorptionsmittel aufnehmenden Raum in einer Länge von 14 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 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasröhre angefertigt sind (sogenanntes „Spindelglas“, weil daraus Aräometerspindeln gemacht werden).

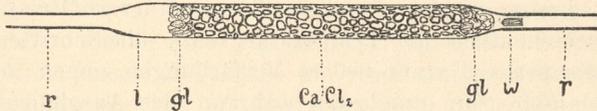
A. Beim Chlorcalciumrohr ist der 8 mm im äußeren Durchmesser messende Rohrabschnitt 7 cm lang. An beiden Enden verjüngt er sich und geht in 4 mm im äußeren Durchmesser betragende, starke Röhrrchen (r) über. Vor dem Ansetzen des zweiten Röhrrchens füllt man in den konisch verjüngten Teil ein Bäuschchen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

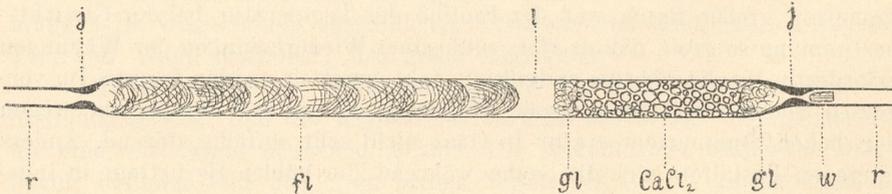


Chlorcalciumrohr ($\frac{2}{3}$ nat. Gr.).

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

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, pfefferkorngröÙ.

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 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 Ca Cl_2 bedingt sein könnten.

Zum Zwecke der Füllung setzt man an das mit 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 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 Ca Cl_2 enthält, vorsichtig über einer rußenden Gasflamme.

Auch das 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 Ca Cl_2 -Rohres ist es natürlich notwendig, die bekannte Sättigung mit 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 $\frac{1}{100}$ mg, bei hoher Temperatur und Feuchtigkeitssättigung der Luft vielleicht $\frac{1}{10}$ mg nachweisen lassen.

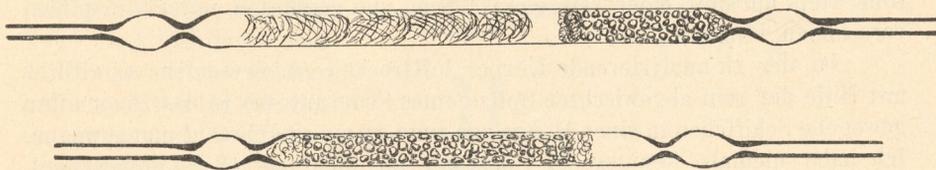
2. Läßt man an der Wage ein offenes, gewogenes Kalirohr 2 bis 3 Stunden hängen, so beobachtet man bei niedriger Temperatur (16°) und geringem Feuchtigkeitsgrad Zunahmen, welche für je 5 Minuten höchstens 0.01 mg betragen, während das Kalirohr bei hoher Lufttemperatur (25°) und damit verbundener großer absoluter Feuchtigkeit bis zu 0.03 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 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 cm³ 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).

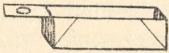
röhrchens geschieht mit Lauge, wie schon früher beschrieben, nur wird in diesem Falle am Schluß die mit Kalilauge benetzte Olive wiederholt mit destilliertem Wasser ausgespült. Die kleineren Dimensionen dieses Kaliröhres bedingen es, daß vor jeder Verbrennung eine neue Füllung mit Kalilauge notwendig 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 CO₂ 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 Platinschiffchen¹⁾ (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).

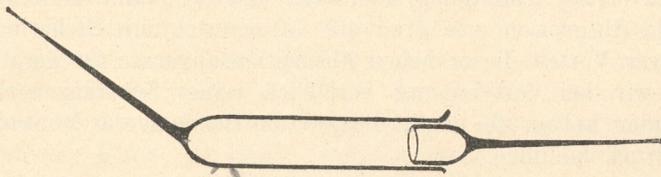
Durchmesser ausgestanzt. Vor jeder Verbrennung wird das Schiffchen in verdünnter Salpetersäure ausgekocht, an einem Platinhäkchen bis zum Verschwinden der Na-Flamme ausgeglüht und auf einen Kupferblock gestellt. In wenigen Sekunden erreicht es auf diesem die Temperatur des Wagenzimmers. Nach der Verbrennung 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

Fig. 285.



Wägegöläschen für das Schiffchen (nat. Größe).

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

Um den Einfluß der Erwärmung infolge Anfassens des Wägegöläs-

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

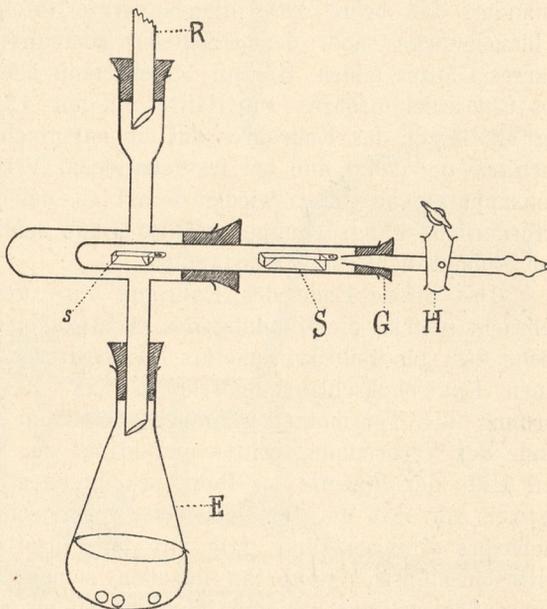
¹⁾ Zu beziehen von der Platinschmelze Heraeus in Hanau a. M.

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* Gummistopfen (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 Blechstücken, 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 Gummistopfen (*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 CaCl_2 -Rohr, seltener der hintere Verschuß des Verbrennungsrohres; oft können diese Mängel lediglich durch neuerliches

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 Kalirohr 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 Röhrensystem 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 Röhrensystem 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 Absorptionsfähigkeit 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 Kalirohres 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