

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.

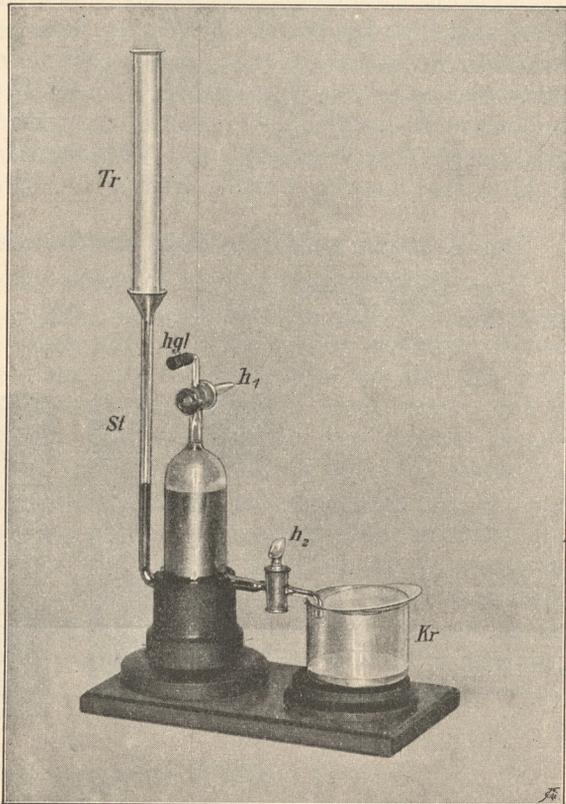
Dieser Quecksilbergasometer (Fig. 278) stellt einen zylindrischen Hohlkörper von etwa 4 cm Durchmesser und 7 cm Länge vor. Er verjüngt sich nach oben, wo sich ein einfacher Hahn  $h_1$  befindet, von dem aus ein rechtwinkelig, also horizontal abgebrochenes, 4 mm im äußeren Durchmesser messendes Glasröhrchen  $hgl$  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.

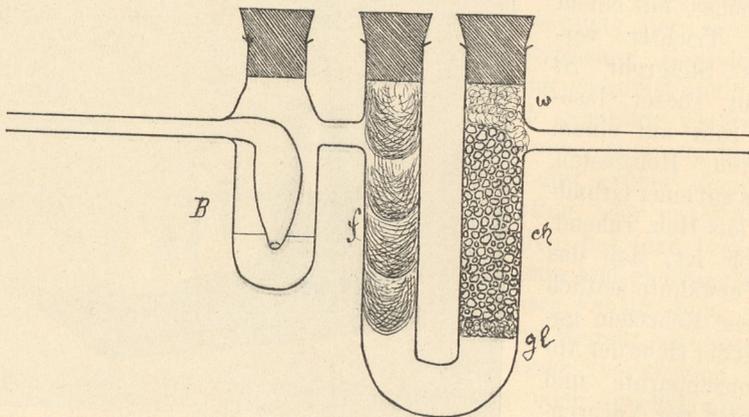
jüngt und in eine Kapillare übergeht, welche dem aufgeossenen Quecksilber den Durchtritt nur in einem Tempo gestattet, wie es der Gasstrom während einer gut geleiteten Verbrennung haben soll, d. d. die Füllung des ganzen Gasometers durch diesen Trichter soll mindestens 15 Minuten in Anspruch nehmen.

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* Glaswollbäuschchen, *ch* Chloralkalium, schaumig, pfefferkorngroß. *w* Wattebäuschchen.

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 rechtwinkeligen 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 rechtwinkeligen 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*).