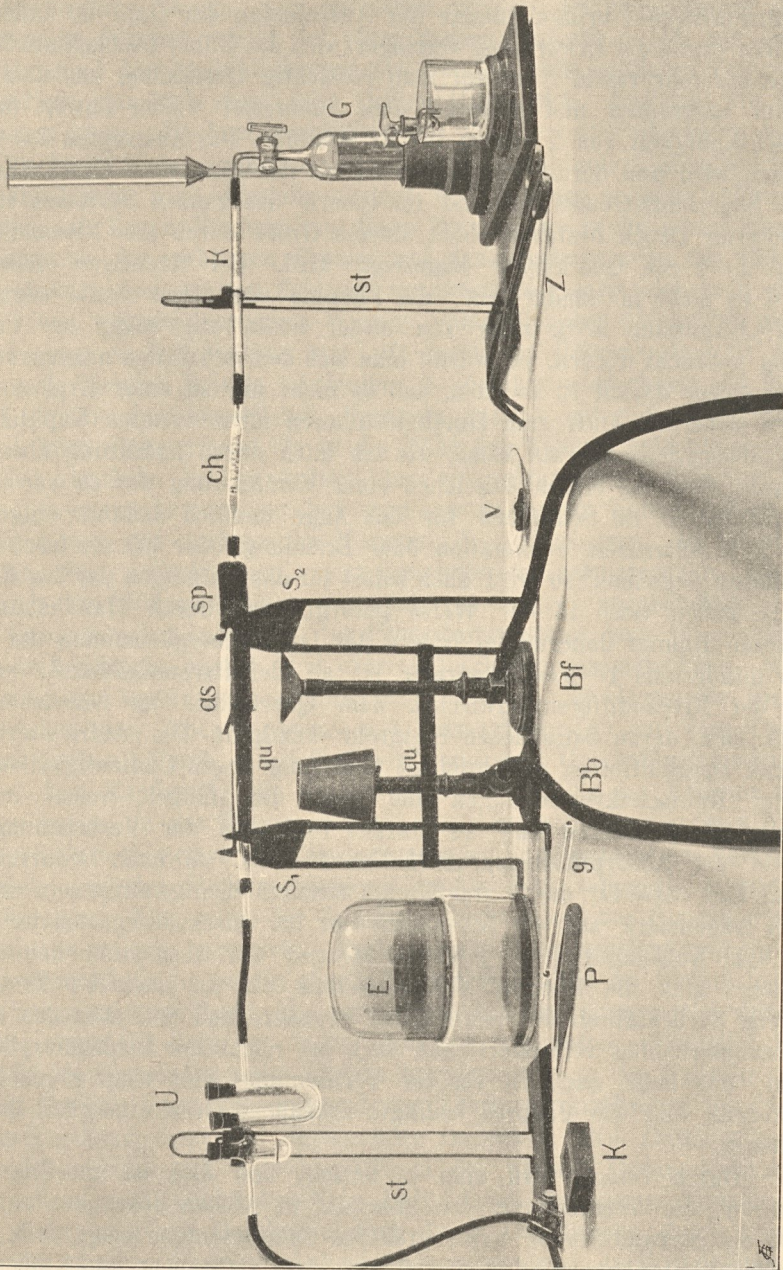


### Die Ausführung einer Verbrennung (Fig. 287).

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<sub>2</sub>-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* Chloralkaliumrohr. *st* Stativchen. *s<sub>1</sub>* *s<sub>2</sub>* Seitenwände des Verbrennungsgestelles. *qu* Querschichten des Verbrennungsgestelles. *Sp* Kupfernetzspirale. *as* Asbestplatte. *Bf* Blasenzähler, fix. *Bb* beweglicher Brenner. *U* U-Rohr mit Blasenähler. *E* Hand-exsiccator. *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 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 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 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 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