

Weise kommt man am raschesten zum Ziele und die kleine Arbeit, die einem die Bereitung einer entsprechenden Tara verursacht, lohnt sich reichlich bei allen späteren Wägungen.

III. Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in kleinsten Mengen organischer Substanzen.

Die im Jahre 1910 von mir in Angriff genommene mikroanalytische Methode der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen hat bis zum Jahre 1916 mannigfache Veränderungen und manche einschneidende Wendung erfahren, bis sie in die endgültige Form gebracht wurde, die uns in den letzten Jahren ausnahmslos befriedigt hat, weil weitere Änderungsversuche immer nur nachteilige Folgen gezeitigt haben.

Bei dem Verfahren, das ich in meiner ersten Veröffentlichung in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden beschrieben hatte, war ich gezwungen, die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase in einem Quecksilbergasometer aufzufangen und sie hernach nochmals durch das glühende Verbrennungsrohr hindurchzuschicken, um korrekte Werte zu erlangen.

In der Folgezeit konnte ich durch Vermehrung der Rohrfüllung in einem längeren Rohre auf diese zweite Durchleitung verzichten; dabei blieb aber der Quecksilbergasometer einige Zeit hindurch noch in Anwendung, um als Saug- und Kontrollapparat für die Druckverhältnisse im Innern der Absorptionsapparate zu dienen. In dieser Zeit wurden auch schon Absorptionsapparate angewendet, die in bezug auf Gewichtskonstanz, nicht aber in bezug auf Leichtigkeit und Einfachheit der Behandlung den höchsten Anforderungen entsprachen. Über diesen Stand meiner Untersuchungen hat Herr Dr. Johann Dubsy, der sich meine damaligen Methoden in meinem Innsbrucker Institute während eines länger dauernden Besuches angeeignet hatte, einen Bericht in der Cöthener Chemiker-Zeitung¹⁾ veröffentlicht. Schon in jener Zeit ist es gelungen, die erforderliche Substanzmenge so weit herunterzudrücken (bis unter 2 mg), daß damit weit mehr erreicht war, als ich mir ursprünglich zum Ziele gesetzt hatte.

Die Erfahrungen, die beim Gebrauch des Quecksilbergasometers gemacht wurden, lehrten die Wichtigkeit der Druck-

¹⁾ Jahrg. 38, S. 505.

und Geschwindigkeitsverhältnisse im ganzen System und insbesondere im Bereiche der Absorptionsapparate für das Endergebnis. Sie einzuhalten erfordert Übung und begründete den Wunsch nach einem automatischen Druckregulator, der auch wirklich in der Mariotteschen Flasche gefunden wurde (1912). Die vielen Erfahrungen, die ich namentlich im Vereine mit anderen Fachgenossen und bei Installationen in anderen Instituten machen konnte, führten zur Erkenntnis einer Reihe von Fehlerquellen, welche bei meiner ständig in Gebrauch stehenden Apparatur nicht beobachtet werden konnten: vor allem die Tatsache, daß neue, frische Kautschukschläuche an hindurchströmende Gase kohlenstoff-wasserstoffhaltige Dämpfe abgeben, bis sie sich, alt geworden, darin erschöpfen. Ein einfaches, künstliches Alterungsverfahren behebt diese Fehlerquelle. Besondere Beachtung wurde ununterbrochen den Eigentümlichkeiten der Kautschukschlauchverbindungen zwischen den Absorptionsapparaten, insbesondere jener zwischen dem heißen Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorcalciumrohr als Ursache von Fehlerquellen geschenkt und schließlich in der vollkommenen Imprägnierung dieser Verbindungsschläuche mit Vaseline sowie in der Formulierung und strengen Einhaltung bestimmter Regeln für die im ganzen System von Apparaten herrschenden Druckverhältnisse ein sicheres Mittel zur Behebung dieser Fehlerquellen gefunden.

In der Behandlung halogen- und schwefelhaltiger organischer Substanzen wurden nach zahllosen Bemühungen Erfahrungen gemacht, auf Grund deren sich eine Füllung für das Verbrennungsrohr ergeben hat, die sich als sog. „Universalfüllung“ bewährt, d. h. in so beschickten Röhren lassen sich alle Körper, gleichgültig, ob sie außer Stickstoff auch Halogene oder Schwefel oder beide enthalten, korrekt verbrennen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Bleisuperoxyd, trotz seiner mehrfachen unsympathischen Eigenschaften, ein absolut verlässliches Absorptionsmittel für höhere Oxyde des Stickstoffes darstellt, daß hingegen Bleichromat und insbesondere metallisches Silber für die Zurückhaltung von Halogenen und Schwefel die größere Eignung besitzen. Dies war der Grund, warum ich mich nicht entschließen konnte, trotz der mehrfachen Bequemlichkeiten, die damit verbunden gewesen wären, auf die Verwendung von Bleisuperoxyd zu verzichten.

Eine wesentliche Erweiterung des Anwendungsgebietes der mikroanalytischen Methoden wurde im Jahre 1913 durch ihre Ausdehnung auf Flüssigkeiten erreicht und in erster Linie für das schwierigste Gebiet ausgearbeitet, das der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

Die Wandlungen, die die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes in organischen Substanzen durchgemacht hat, waren dadurch veranlaßt, daß jede einzelne Bedingung, jede in den Kreis der Betrachtungen gezogene Abänderung durch eine große Zahl blinder Versuche und durch Analysen bekannter, bestimmt reiner Substanzen geprüft wurde. Über eine große Anzahl von Versuchsanordnungen, die sich bei diesen Prüfungen zwar als mehr oder weniger tauglich, aber weniger empfehlenswert erwiesen haben, soll im Nachstehenden überhaupt nicht berichtet werden, sondern das Hauptgewicht darauf gelegt werden, wie es und warum es zur Ausbildung der nun seit Jahren unter allen, auch den schwierigsten Umständen bewährten Methode gekommen ist. Aus diesem Grunde werde ich bei der Schilderung der zu ihrer Durchführung notwendigen Erfordernisse, Apparate und Utensilien auf die gemachten Erfahrungen des näheren eingehen. Daran anschließend soll die Vorbereitung der zu analysierenden Substanz für die Analyse und schließlich die Ausführung einer solchen selbst besprochen werden.

Der Sauerstoff, die Luft und die Schläuche für deren Zuleitung.

Der Sauerstoff wurde ursprünglich aus chlorsaurem Kalium und Braunstein in der üblichen Weise entwickelt. Bei der Kontrolle sämtlicher Bedingungen und aller Einflüsse, die sich bei der Kohlenstoffbestimmung geltend machen, hat es sich herausgestellt, daß auf diese Weise gewonnener Sauerstoff stets irreführende Gewichtszuwächse des Chlorcalciumrohres und des Kaliapparates hervorrief. Die Erscheinung trat hingegen bei Verwendung des aus flüssiger Luft hergestellten Sauerstoffes nicht auf und seither wird aus diesem Grunde für die Kohlenstoffbestimmung ausschließlich solcher verwendet. Aus Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelter Sauerstoff hat sich nur dann als brauchbar erwiesen, wenn er sehr langsam entwickelt, unmittelbar in eine Reihe gut

wirkender Kühler einzutreten gezwungen war und erst in vollkommen abgekühltem Zustande durch einen Schlauch in den Gasometer eingeleitet wurde. In den ursprünglichen Versuchen hat also der heiße Sauerstoff auf seinem Wege durch den Einleitungsschlauch diesem vermutlich kohlenstoff-wasserstoffhaltige Verbindungen entzogen und mitgeführt. Diese Erkenntnis war von außerordentlichem Werte für die Verfeinerung der mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen und erklärte mir erst eine Reihe von damals zwar bekannten, aber noch unaufgeklärten Erscheinungen; so z. B. die, daß eine tadellos aufgestellte Apparatur in einem anderen Laboratorium mit einwandfrei guten neuen Schläuchen konsequent zu hohe Werte sowohl bei der Analyse als im blinden Versuch gezeigt hat. Erst nach vielen Versuchen, also langem Durchleiten von Gasen durch die neuen Schläuche, ist diese Fehlerquelle verschwunden. Dies war für mich der Anlaß, alle Kautschukschlauchleitungen, die bei der Mikroanalyse auf dem Wege von den Gasometern bis zum Verbrennungsrohr zur Verwendung kommen, vorher einem künstlichen Alterungsprozeß zu unterziehen, indem durch sie im Trockenschranke während einer Stunde Luft von 100—110° mit der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt wird. Nach dieser „künstlichen Alterung“ neuer Schläuche sind diese ohne weiteres bei der Kohlenwasserstoffbestimmung für die Zufuhr reiner Luft und reinen Sauerstoffs verwendbar.

Aus den besprochenen Gründen ist es sehr bequem und empfehlenswert, die längeren Zufuhrleitungen für die genannten Gase aus dünnen Bleiröhren anzulegen, durch die man vor ihrer ersten Verwendung Alkohol und dann Wasser durchdestilliert, um etwaige störende Verunreinigungen gänzlich zu entfernen und nur an jenen Stellen gealterte Kautschukschläuche anzubringen, wo entweder eine größere Beweglichkeit oder die Anwendung eines Quetschhahnes unvermeidlich ist.

Auch die für die Analyse verwendete Luft erfordert eine gewisse Beachtung; denn es hat sich gezeigt, daß die Verwendung mit Dämpfen organischer Lösungsmittel geschwängelter Laboratoriumsluft, wie nicht anders zu erwarten, auch positive Gewichtszuwächse im blinden Versuch und etwas erhöhte Analysenresultate bedingt. Aus diesem Grunde wird die Luft zur Füllung des Luftgasometers im Freien z. B. bei einem offenen Fenster entnommen.

Es ist selbstverständlich, daß sehr fein regulierbare Druckreduzierventile in Stahlflaschen die unmittelbare Entnahme komprimierter Gase gestatten.

Der Druckregler.

Die schon frühzeitig (1912) gewonnene Erkenntnis, daß für das Gelingen einer Analyse eine entsprechende minimale Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe mit den einzelnen Teilen der Rohrfüllung unerlässlich ist, machte es notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß in gleichen Zeiten immer gleiche Mengen der zu verbrennenden Dämpfe den Querschnitt des glühenden Rohres passieren. Diese Geschwindigkeit ist in hohem Maße von dem Druck des zuströmenden Sauerstoffes oder der Luft abhängig. Zur Regulierung solcher Gasströme bedient man sich im allgemeinen entsprechender Quetschhähne an Schlauchleitungen, und ich selbst habe mich bei meinen Versuchen, die in meiner ersten schon öfter erwähnten Publikation beschrieben sind, der Quetschhahnregulierung bedient. Mit der zunehmenden Verfeinerung der Analyse war es aber dringend geboten, Sicherungsvorkehrungen zu finden, die auch bei einer unvorsichtigen Handhabung des Quetschhahnes eine unvorhergesehene Druck- und infolgedessen Geschwindigkeitssteigerung der zugeführten Gase unmöglich machen.

In höchst vollkommener Weise erfüllt dies der auf einem Brette montierte Druckregler *DR*, welcher im wesentlichen aus zwei Glockengasometern besteht, von denen der eine für die Zufuhr der Luft, der andere für die Zufuhr des Sauerstoffes bestimmt ist. Jeder besteht aus einer auf dem Brett befestigten 240 mm hohen und etwa 60 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasflasche, die etwa bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt wird, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, und deren Mündung mit übergestülpter Holzkappe versehen ist. Durch die zentrale Bohrung der Holzkappe läßt sich die eigentliche Gasometerglocke in der Höhe verschieben, wobei sie von drei Metallfedern gehalten wird. Diese Gasometerglocke besteht im wesentlichen aus einer 20 mm im Durchmesser messenden, 200 mm langen Glasröhre, in deren Innerem eine enge Glasröhre von oben, wo sie angeschmolzen ist, bis zu ihrem unten offenen Ende reicht. Diese axial gelegene, für die Zuleitung des Gases bestimmte Glasröhre ist in ihrem äußeren

Teil zweimal rechtwinkelig gebogen und durch einen gealterten Kautschukschlauch, der durch einen Quetschhahn, *Q* Abb. 3 und Abb. 4, läuft, mit dem betreffenden Vorratsgasometer verbunden.

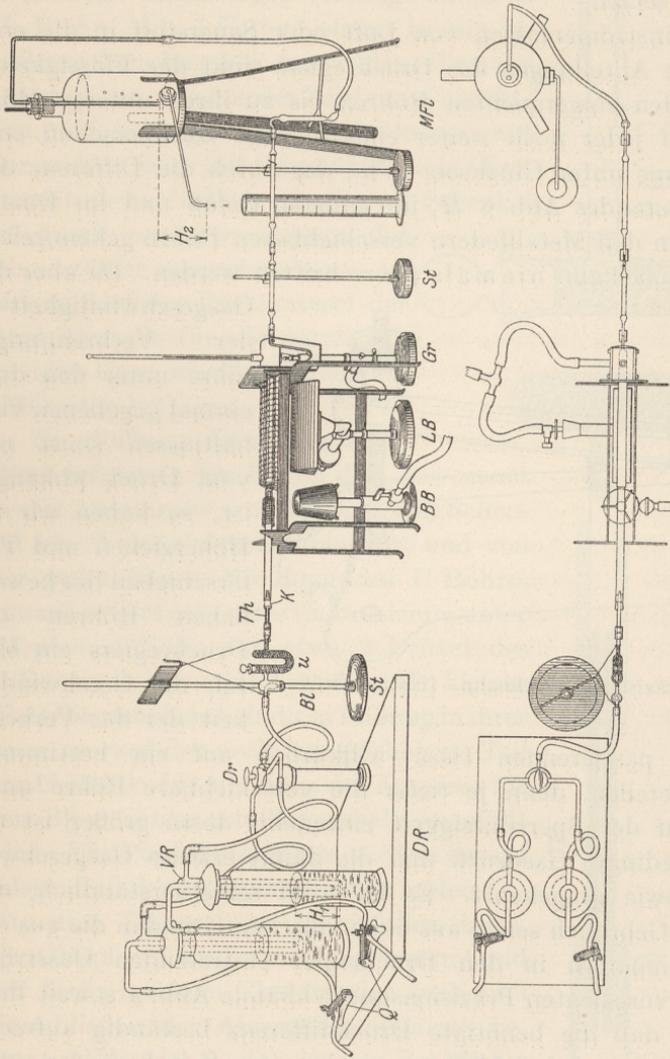


Abb. 3. Gesamtansicht der C-H-Bestimmung in Ansicht und Aufriß. ($\frac{1}{12}$ natürl. Größe).
 DR Druckregler, VR Verschiebbare Röhre (Glockengasometer), H₁ Niveaudifferenz, Q Präzisionschraubquetschhahn,
 DR* Dreizegehahn, U U-Rohr mit Bl Blasenähler, Th konische Thermometeröhre, K Kautschukpfropf, BB beweglicher
 Brenner, LB Langbrenner, Gr Granate, MFL Mariottesche Flasche, H₂ die durch sie erzeugte Saugwirkung, St Stativ.

Die Ableitung des in den Glockengasometer eingetretenen Gases erfolgt durch ein am oberen Ende der Glockenröhre seitlich angesetztes Glasrohr, welches seinerseits durch einen ebenfalls gealterten Schlauch mit dem einen Schenkel eines Dreiweghahnes

Dr verbunden ist. Durch Drehung des letzteren sind wir imstande, nach vollzogener Verbrennung der Substanz den Druckregler für den Sauerstoff auszuschalten und den für die Luft in Betrieb zu setzen.

Beim Einströmenlassen von Luft oder Sauerstoff in die entsprechenden Abteilungen des Druckreglers sinkt das Flüssigkeitsniveau in den eingetauchten Röhren bis zu ihren unteren Mündungen und jeder noch weiter einströmende Gasüberschuß entweicht daraus unter Glucksen, d. h., der durch die Differenz des Flüssigkeitsstandes Abb. 3 H_1 im äußeren Gefäß und im Innern der zwischen den Metallfedern verschiebbaren Röhre gekennzeichnete Gasdruck kann niemals überschritten werden. Da aber die

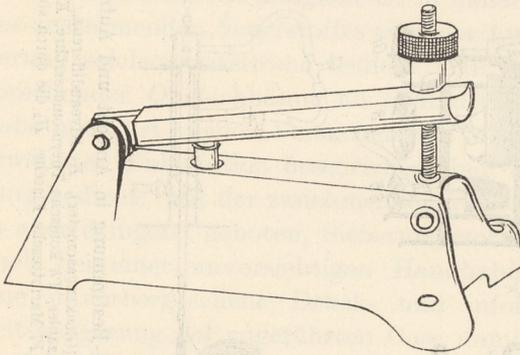


Abb. 4. Präzisionsquetschbahn. (Natürl. Größe.)

Gasgeschwindigkeit in der Verbrennungsröhre unter den dort einmal gegebenen Verhältnissen sonst nur vom Druck abhängig ist, so haben wir im Höherziehen und Tieferschieben der beweglichen Röhren des Druckreglers ein Mittel, die Geschwindigkeit der das Verbrennungsrohr passierenden Gase willkürlich auf ein bestimmtes Maß einzustellen, denn je tiefer die verschiebbare Röhre unter das Niveau der Sperrflüssigkeit eintaucht, desto größer ist der dadurch bedingte Gasdruck und die damit erzielte Gasgeschwindigkeit, sowie umgekehrt. Es ist wohl selbstverständlich, daß man beim Gebrauch schon aus ökonomischen Gründen die aus den Vorratsgasometern in den Druckregler eintretenden Gasströme durch die vorgelegten Präzisionsquetschhähne Abb. 4 soweit drosseln wird, daß die benötigte Druckdifferenz beständig aufrechterhalten wird und daß höchstens in längeren Zeitabständen, etwa 3—5 Sekunden, Gasblasen aus den Mündungen der verschiebbaren Röhren in die Zimmerluft entweichen.

Die dritte Röhre des Dreiweghahnes ist durch einen mindestens 250 mm langen ebenfalls gealterten Kautschukschlauch mit dem

Blasenzähler (Abb. 3 und Abb. 5 *Bl*) in Verbindung gesetzt, der mit dem zum Reinigen und Trocknen der Gase bestimmten U-Rohr zu einem Stück vereinigt ist. Das U-Rohr Abb. 5 *U*, aus einem 10 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasrohr gefertigt, ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, auf der einen Seite geschlossen, auf der andern Seite mit eingeschlifftem Glasstopfen verschließbar. An diesem Schenkel ist durch seitlichen Ansatz der Blasenzähler angeschmolzen. An diesem darf der Durchmesser der Austrittsstelle für die durchströmenden Gase nicht mehr als ein Millimeter betragen.

Die Füllung dieses Apparatchens erfolgt in der Weise, daß man zuerst in das Ansatzrohr am geschlossenen Schenkel ein Wattepföpfchen einführt und von der geschliffenen Mündung des U-Rohres hierauf so viel gekörntes Chlorcalcium unter Klopfen einfüllt, daß etwa 2 Drittel des U-Rohres davon erfüllt werden. Ein kleines Wattebäuschchen hält diese Füllung in ihrer Lage, worauf der noch leer gebliebene Teil des U-Rohres bis zur Höhe des Ansatzes für den Blasenzähler mit Natronkalk angefüllt wird. Ein Pfröpfchen Watte wird so darauf gelegt, daß der Natronkalk nicht in den Ansatz zum Blasenzähler hineinfallen kann. Der Glaspfropf wird vorsichtig erwärmt und mit Krönig'schem Glaskitt, der auch zum Verschließen der Absorptionsapparate benutzt wird, (sich S. 44), in dem Schliff befestigt. Jetzt erst füllt man mit einem ausgezogenen Glasrohr in den Blasenzähler tropfenweise so viel 50 proz. Kalilauge, wie sie für die Stickstoffbestimmung ge-



Abb. 5. Das U-Rohr mit dem *Bl* Blasenzähler und seine Anfügung an die Verbrennungsröhre mit dem im Kautschukpfropf (*K*) steckenden konischen Thermometerrohr (*Th*). (Natürl. Größe.)

braucht wird, ein, so daß das verjüngte untere Eintrittsende der Gase gerade in das Niveau der Kalilauge eintaucht. Sollte mehr davon hineingekommen sein, so drückt man den Überschuß durch Hineinblasen am anderen Ende des U-Rohres aus. Nach entsprechender Reinigung der Ansatzröhrchen versieht man, wie aus der Zeichnung ersichtlich, dieses Apparatchen mit einem entsprechenden Drahtbügel, hängt es damit an den Haken eines längeren Statives *St* und schiebt das andere Ende des Verbindungsschlauches mit dem Dreiwegehahn über das Ansatzröhrchen des Blasenzählers. Das Ansatzröhrchen am geschlossenen U-Rohrschenkel verbindet man mit einer konisch ausgezogenen 4 mm im äußeren Durchmesser messenden und 40—50 mm langen Thermometerkapillare *Th* durch Darüberschieben eines mit geschmolzenem Vaseline im Vakuum vorbehandelten Verbindungsschlauchstückes, wie solche zur Aneinanderfügung der Absorptionsapparate verwendet werden. Das konisch verjüngte Stück ist bestimmt, durch die Bohrung des kleinen Kautschukpfropfens *K* geschoben zu werden, der die offene Mündung des Verbrennungsrohres verschließt. Um das Ankleben dieses Kautschukpfropfens zu vermeiden, wird seine Bohrung sowohl wie seine äußere konische Oberfläche im Bedarfsfalle von Zeit zu Zeit mit einer Spur Glycerin befeuchtet und der Überschuß desselben durch sorgfältiges Abwischen und Auswischen entfernt. Es hat sich durch tausendfältige Erfahrungen gezeigt, daß dieser Vorgang keine Fehlerquelle in sich birgt, insofern dieser Kautschukpfropfen nicht in vorschriftswidriger Weise erhitzt wird.

Ursprünglich befanden sich zwischen jedem der beiden Druckregler einerseits und dem Dreiwegehahn andererseits große, voluminöse Trockenapparate mit Blasenzählern für die zugeleiteten Gase. Diese Einrichtung wurde später, Ende 1913, verworfen und an deren Stelle das kleine U-Rohr mit dem Blasenähler unmittelbar hinter dem Verbrennungsrohr angebracht (so wie ich es schon bei meinen ursprünglichen Versuchen gehabt hatte), weil bei der früheren Anordnung auch die kleinsten Undichtigkeiten des Dreiwegehahns Fehler bedingten und weil man sich zur Neufüllung der großen Trockenapparate nicht so oft entschließen wollte, als es notwendig war, um der Forderung nach der Gleichwertigkeit des Chlorcalciums hier und in den Absorptionsapparaten zu entsprechen.

Wer lediglich mit leicht verbrennlichen Körpern einfacher Konstitution zu tun hat, kann füglich auf den Gebrauch des Druckreglers verzichten und hätte in diesem Falle die Gaszuleitungen von den Gasometern unmittelbar an den Dreiwegehahn anzuschließen. Diese vereinfachte Anordnung, welche ich ursprünglich benützt und in der schon öfter angeführten Publikation beschrieben habe, wird sich für eine große Zahl von Fällen in der Hand des Geübten als hinreichend erweisen; bei schwer verbrennlichen und insbesondere stark halogen-, schwefel- und stickstoffhaltigen Körpern gewährleistet auf Grund vielfältiger Erfahrungen erst die Anwendung des Druckreglers vollen Erfolg.

Das gefüllte und an das Verbrennungsrohr angeschlossene U-Rohr mit dem Blasenähler muß nun geeicht werden, d. h. man bestimmt das Gasvolumen, das in einer Minute den Querschnitt des Systems passiert, und die dieser Gasgeschwindigkeit gleichzeitig entsprechende Blasenfrequenz. Diese Eichung erfolgt am einfachsten nach Verbindung der Mariotteschen Flasche mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres, wie später im Zusammenhange nochmals erwähnt werden soll, durch Messung der Wassermenge, die im Zeitraume von etwa 2 oder 5 Minuten in einen Meßzylinder abtropft. Während dieser Zeit bestimmt man die Anzahl der Blasen, welche im Blasenähler aufsteigen. Ergibt die Messung der Wassermenge, daß z. B. in der Minute 4 ccm Gas hindurchgegangen sind, und die gleichzeitige Zählung der Blasenanzahl in 10 Sekunden die Zahl 12, dann kann man jede beliebige Gasgeschwindigkeit durch die Zählung der Blasen in 10 Sekunden erkennen: denn einer Gasgeschwindigkeit von 3 ccm in der Minute entspricht eine Blasenfrequenz von 9 Blasen in der Sekunde und einer Gasgeschwindigkeit von 5 ccm in der Minute eine Blasenfrequenz von 15 Blasen in 10 Sekunden.

Erfordernisse für die Füllung des Verbrennungsrohres zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

1. Das Verbrennungsrohr. Es besteht aus einer Jenaer Hartglasröhre von 9,5—10,5 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von mindestens 400 mm. Das eine Ende ist durch entsprechendes Ausziehen so verjüngt, daß ein Schnabel von 20 mm Länge und einem äußeren Durchmesser von 3—3,5 mm entsteht.

Wie ich mich überzeugen konnte, empfiehlt es sich, diesen Schnabel nicht durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen einer Röhre von den genannten Dimensionen und der gleichen Glasorte herzustellen. Wichtig ist, daß das Lumen des Schnabels nicht zu eng sei, weil es sonst bei der Analyse an dieser Stelle leicht zum Verschlusse durch ein Tröpfchen kondensierten Wassers kommen kann. Das Ende des Schnabels sei senkrecht zur Längsachse eben abgeschnitten und die Kanten in der Flamme ohne Einziehung abgelaufen. Dasselbe gilt vom weiten Ende des Rohres.

2. Feines Tressensilber oder Silberwolle ist in tadelloser Reinheit bei August Bühne & Co. zu Freiburg im Breisgau zu erhalten gewesen. Heute erhält man es bei P. Haack in Wien. Es empfiehlt sich, das Tressensilber vor dem Gebrauche zur Sicherheit in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom zu reduzieren und hernach noch im Sauerstoffstrom zu glühen. Dasselbe Verfahren wendet man an, um die Silberfüllungen gebrauchter Röhren, die also schon mit Halogen und Schwefel überladen sind, für den neuerlichen Gebrauch herzurichten.

3. Für die Herstellung der Asbestpfröpfe bedient man sich des käuflichen, gereinigten Gooch-Tiegelasbestes. Man verabsäume es niemals, ihn unmittelbar vor der Verwendung auf einem Platintiegeldeckel unter öfterem Umwenden heftig auszuglühen.

4. Das Bleisuperoxyd. Obwohl die Firma E. Merck in Darmstadt die Liebenswürdigkeit hatte, mir zuzusagen, daß sie ein gekörntes Bleisuperoxyd von Hirsekorngröße nach meiner Vorschrift herstellen werde, so will ich auch das von mir geübte Verfahren hier mitteilen: Käufliches pulveriges Bleisuperoxyd wird in einer Abdampfschale mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf mit Wasser digeriert und nach einigem Stehen durch wiederholtes Dekantieren mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Den schlammigen Rückstand dampft man nun langsam ein, und bevor er noch völlig trocken geworden ist, zerschneidet man ihn mit einem scharfen Spatel in kleine Würfelchen. Diese rotiert man dann in einer geräumigen Pulverflasche entweder mit der Hand oder noch bequemer auf der langsam laufenden Drehbank. Dabei schleifen sich die Würfelchen gegenseitig ab und von den entstandenen Kügelchen kann das abgeriebene Bleisuperoxydpulver durch Ab-

sieben getrennt werden. Diesen staubförmigen Anteil kann man nach neuerlichem Befeuchten wieder zur Herstellung weiterer Mengen des gekörnten Präparates gewinnen.

Es ist absolut unzulässig, zur Erleichterung des Körnungsprozesses irgendein Klebemittel zu verwenden. Solche Präparate haben mich viel Mühe und Zeit gekostet, bis immer wieder durch Vergleich mit einem reinen Präparat die Ursache für andauernd zu hohe Kohlenstoffwerte in der unerlaubten Anwendung eines Klebemittels erkannt wurde. Solche Präparate verraten sich durch größere Härte und dunkleres Aussehen der Körner. Es hat sich überdies als sehr empfehlenswert erwiesen, die zu verwendende Bleisuperoxydmenge vor dem Einführen in das Rohr auf eine Stunde unter eine Glasglocke neben Ammoniak zu stellen, weil dadurch die nachträgliche Ausglühdauer offenbar infolge Neutralisation der letzten hartnäckig anhaftenden Reste von Salpetersäure auf wenige Stunden herabgesetzt wird.

Soweit reichten meine Erfahrungen bis zum Jahre 1921, zu welcher Zeit ich darauf aufmerksam geworden bin, daß die Korngröße des Bleisuperoxydes von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist, indem mit der Größe des Kornes die Schwierigkeit, das Wasser völlig auszutreiben und bei einem neu gefüllten Rohr die notwendige Ausglühdauer beträchtlich wächst. Dies führte mich dazu, die Verteilung des Bleisuperoxydes noch viel weiter zu treiben, als es bereits Kopfer (Zeitschrift für analytische Chemie, Band 17, 1878, Seite 32) durch Aufladen des pulverigen Bleisuperoxydes auf Asbest getan. Ich gehe dabei so vor, daß ich in den nach dem früher geschilderten Verfahren durch Dekantation schließlich gewonnenen Bleisuperoxydschlamm Gooch-Tiegelasbest einrühre, der zuvor durch Glühen und Auskochen mit Salpetersäure gereinigt worden ist. Seine Menge wähle ich so, daß dabei das gesamte Volumen der feuchten Masse auf das doppelte bis dreifache anwächst. Durch völliges Abdampfen bis zur Trockene und nachträgliches Zerzupfen mit 2 Präpariernadeln erhält man eine lockere Masse, die sich auch durch Schütteln in einem engen Rohr nicht in ihre Bestandteile zerlegen läßt, trotz des enormen Unterschiedes ihrer Dichte. Die Vorteile eines solchen Präparates liegen darin, daß ein damit frisch gefülltes Rohr bereits nach 1—2stündigem Ausglühen gebrauchsfertig ist, und darin,

daß auch bei sehr wasserstoffreichen Körpern die Menge von 100 ccm Luft nach beendeter Verbrennung der Substanz vollauf genügt, um das Wasser quantitativ in das Chlorcalciumrohr überzutreiben. Außerdem zeigte sich dabei eine weit größere Unabhängigkeit von der Temperatur als bei Verwendung von gekörntem Bleisuperoxyd. Schon hier sei bemerkt, daß bei Verwendung von Bleisuperoxydasbest die Rohrfüllung eine kleine Änderung erfahren muß.

5. Als eigentliche oxydierend wirkende Füllung des Rohres wird eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen drahtförmigen Kupferoxyds und Bleichromats in hirse- bis hanfkorn-großen Stücken angewendet. Sie soll vor dem Einfüllen tüchtig ausgeglüht werden.

In letzter Zeit zog ich es vor, mir das Bleichromat durch Fällung verdünnter Bleiacetatlösung mit Kaliumpyrochromat, nachträglich erschöpfende Dekantation, Absaugen und Trocknen zu bereiten. Das so erhaltene pulverige Bleichromat wird unter Umrühren auf drahtförmiges, in heftigem Glühen befindliches Kupferoxyd gestreut; es sind große Mengen davon erforderlich, bis man es den einzelnen Stückchen anmerkt, daß sie mit geschmolzenem Bleichromat imprägniert sind. Dadurch gewinnt man eine feinere Verteilung und größere Oberfläche des Bleichromates und schont überdies die Glaswand des Verbrennungsrohres weit mehr als bei Verwendung stückförmigen Bleichromates.

Die Füllung des Verbrennungsrohres für die Kohlenstoff- Wasserstoff-Bestimmung.

Zweckmäßigerweise wird das Rohr zuerst wiederholt mit Schwefelchromsäure und Wasser gewaschen, hierauf mit destilliertem Wasser und Alkohol abgespült und an der Pumpe unter gelindem Erwärmen getrocknet.

Mit einem reinen Glasstab von etwa 4 mm Durchmesser, der scharfkantig abgeschnitten ist, schiebt man ein Bäschchen Silberwolle bis zum Schnabel in der Schichtlänge von etwa 10 mm vor. Darauf bringt man ein winziges Bäschchen frisch ausgeglühten Gooch-Tiegelasbestes und drückt ihn mit dem Glasstab gegen die Silberwolle. Er dient lediglich dazu, diese vor der Verunreinigung mit Bleisuperoxydstaub zu schützen. Eine Asbestschicht von

2 mm Dicke reicht dazu vollkommen aus. Nun füllt man gekörntes Bleisuperoxyd in der Länge von 20—25 mm darauf. Dabei bleibt an der ganzen inneren Oberfläche der Verbrennungsröhre staubförmiges Bleisuperoxyd haften. Es ist ratsam, dieses durch Auswischen mit einem Wattebausch zu entfernen, den man am Ende eines Drahtes festgedreht hat. Erst danach führt man frisch ausgeglühten Asbest in 3 Portionen ein, indem man jedesmal mit dem Glasstab nachdrückt. Auf diese Weise erzeugt man einen Bremspfropf in der Länge von etwa 7 mm, dessen Aufgabe es ist, an dieser Stelle die größte Gasreibung im ganzen System hervorzurufen, was zur Folge hat, daß über diese Stelle in gleichen Zeiten immer nur gleiche Gasmengen hinwegstreichen können. Es ist empfehlenswert, die Stärke der Gasreibung, d. h. die Dichte des Pfropfens jetzt zu messen und zu diesem Zwecke genügt es, bevor man in der Füllung des Rohres weitergeht, es an das U-Rohr mit dem Blasenähler anzuschließen und zu ermitteln, ob bei einem Drucke von etwa 50—70 mm im Druckregler eine Gasmenge von 3—5 ccm im Laufe einer Minute dieses Rohr passieren kann. Verwendet man einen schon bekannten, geeichten Blasenähler, so genügt es festzustellen, ob die schon von früher bekannte Blasenfrequenz unter den genannten Bedingungen zu erreichen ist. Auf den Bremspfropf bringt man eine 30 mm lange Schicht von Tressensilber, locker gestopft und schließt diese Schicht wieder mit einem schmalen, nicht zu stark gepreßten Asbestpföpfchen. Auf dieses füllt man in einer Länge von etwa 140 mm das Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat und befestigt dieses nach dem Reinigen des leer gebliebenen Teiles der Röhre mit dem Wattewischer wieder mit einem kleinen Asbestpföpfchen. Auf dieses folgt wieder Tressensilber in einer Länge von 25—30 mm.

Bei Verwendung von Bleisuperoxydasbest ist es notwendig, die Rohrfüllung ein wenig abzuändern, um diese lockere Masse vor zu starkem Zusammendrücken zu bewahren, was einem Verluste seiner Vorzüge gleichkäme. Aus diesem Grunde bringe ich als erstes, also knapp hinter dem Schnabel, den Bremspfropfen in der früher geschilderten Weise an, fülle auf diesen durch Hinabgleitenlassen und leichtes Klopfen den Bleisuperoxydasbest in einer Länge von 20—25 mm auf und auf diesen nach dem Auswischen des Rohres ein kleines Bäuschchen Asbest zur Abgrenzung

gegen die etwa 30 mm lange Silberschichte, auf welche wieder ein trockenes Bäuschchen Asbest und die übrige Rohrfüllung folgt, wie sie früher geschildert wurde.

Um das Rohr für die Verbrennung fertigzustellen, umwickelt man es in der Gegend der zweiten Silberschicht mit einem Streifen Asbestpapier, mit dem es in der Hohlgranate befestigt wird. Dieser Asbestpapierstreifen hindert auch das Zustandekommen eines sonst die Granate durchstreichenden Luftstromes, der Temperaturänderungen zur Folge hätte. Das aus der Granate frei vorragende Rohrstück bringt man derart auf das Verbrennungsgestell, daß es an dessen beiden Stirnseiten aufliegt und die Granate von der benachbarten Wand des Verbrennungsgestelles höchstens 1 cm weit absteht. Dadurch kommt von der zweiten Silberschicht noch ein Teil in den innerhalb des Verbrennungsgestelles liegenden und vom Langbrenner erhitzten Bereich. Über den gefüllten Teil des Rohres innerhalb des Verbrennungsgestelles schiebt man eine nicht zu eng anschließende Eisendrahtnetzrolle von 180 mm Länge und über den leeren Teil des Rohres eine ebensolche von 40 mm Länge.

In die offene weite Rohrmündung steckt man einen passenden, schwach konischen Kautschukpfropf, dessen äußere Oberfläche man mit einer minimalen Glycerinmenge zwischen den Fingern befeuchtet, und stellt durch Einschieben der konischen Capillare *Th* in Abb. 3 und 5 am U-Rohr mit dem Blasenähler die Verbindung mit dem Druckregler und den Gasometern her. Nun glüht man durch einige Stunden aus, während abwechselnd ein ganz langsamer Sauerstoff- und Luftstrom hindurchstreicht. Es empfiehlt sich, daran anschließend einen blinden Versuch auszuführen, um die sichere Gewähr zu haben, daß alle Bedingungen für eine einwandfreie Analyse gegeben sind.

Ein tadellos gefülltes und ausgeglühtes Rohr kann bei sorgfältiger Behandlung für 200—300 Analysen Verwendung finden, wenn man es vor übermäßigem Glühen bewahrt und was eigentlich kaum vorkommen kann, die Bleisuperoxydschicht niemals einer höheren Temperatur aussetzt als der des siedenden Cymols. Nur wenn hintereinander eine Reihe halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen verbrannt worden ist, wird der letzte, dem Schiffchen benachbart liegende Anteil von Tressensilber stark beansprucht.

Es empfiehlt sich daher, diesen in solchen Fällen nach etwa 10 bis 20 solcher Analysen zu entfernen und durch neue Silberwolle zu ersetzen.

Die geschilderte und auf den ersten Blick vielleicht etwas kompliziert erscheinende Rohrfüllung ist das Ergebnis von Überlegungen einerseits und einer ganzen Reihe von Versuchen anderseits.

Es ist klar, daß wir bei Körpern, an deren Aufbau nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beteiligt sind, lediglich eine Rohrfüllung benötigen, welche oxydierend wirkt. Dazu eignet sich, wie bekannt, vor allem Kupferoxyd, ferner Bleichromat und endlich auch Platin als Kontaksubstanz, wie sie zuerst Kupfer für die Zwecke der Elementaranalyse allgemein in Anwendung gebracht hat. Ist hingegen am Aufbau der zu analysierenden Substanz auch Stickstoff beteiligt, so stehen uns zum Zwecke des Zurückhaltens höherer Oxyde des Stickstoffes, die das Gewicht des Natronkalkrohres fälschlich vermehren würden, nur 2 Mittel zu Gebote: entweder glühendes metallisches Kupfer oder Bleisuperoxyd. Es muß hier hervorgehoben werden, daß sich der Anwendung des glühenden Kupfers bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom noch größere Schwierigkeiten entgegenstellen als bei der Makroanalyse, denn der sich dabei ergebende, an sich zwar geringe Sauerstoffüberschuß würde schon ausreichen, die metallische Kupferoberfläche zu oxydieren. Aus diesem Grunde blieb mir als allgemein anwendbares Mittel für die sichere Absorption der Oxyde des Stickstoffes nur das Bleisuperoxyd übrig; denn das metallische Silber ist für diese Zwecke völlig untauglich, was schon im Jahre 1892 experimentell durch Emich endgültig erwiesen¹⁾ wurde. Mit dieser Tatsache stehen aber die Angaben verschiedener Untersucher, daß sie mit vorgelegter Silberspirale stimmende Analysenzahlen von stickstoffhaltigen Körpern erhalten haben, durchaus nicht im Widerspruch, sofern es sich um Amino-, Imino- oder ähnliche Verbindungen handelt; denn diese liefern bei der Verbrennung nur elementaren Stickstoff, vielleicht auch Stickstoffoxydul, aber kaum die höheren Oxyde des Stickstoffes. Bei der Verbrennung von Nitro- und wahrscheinlich auch von Nitroso- sowie Oxyazoverbindungen hat man hingegen

¹⁾ Monatshefte für Chemie 13 (1892), S. 79—83.

mit dem Auftreten höherer Oxyde des Stickstoffes mit Sicherheit zu rechnen, weshalb nur solche Verbindungen zur Prüfung dieser Frage herangezogen werden können. Sind am Aufbau der organischen Substanz noch Halogene und Schwefel beteiligt, so reicht auch das für diese Zwecke empfohlene und verwendete Bleisuperoxyd bei der von mir sonst als zweckmäßig und hinreichend erkannten Stromgeschwindigkeit nicht in allen Fällen aus; namentlich dann nicht, wenn es schon etwas Bleinitrat enthält. Das beste Absorptionsmittel für Halogene ist wohl erhitztes metallisches Silber und für die Zurückhaltung der Oxyde des Schwefels hat sich das Bleichromat besonders bewährt. Durch Vorschalten dieser beiden Mittel vor das Bleisuperoxyd wird dieses entlastet und bleibt seiner einzigen Aufgabe, der Absorption höherer Oxyde des Stickstoffes, voll erhalten; die Möglichkeit, den Teil der Silberfüllung, der am stärksten beansprucht wird, nach einiger Zeit auswechseln zu können, erhält die übrige Rohrfüllung dauernd rein und vollauf leistungsfähig.

Eine für die Prüfung der Eignung verschiedener Rohrfüllungen sehr empfehlenswerte Substanz verdanke ich dem Chefanalytiker der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Herrn Dr. Birkenbach, der mir einige Gramm 1-3-4-Trichlordinitrobenzol aus der Sammlung des dortigen Hauptlaboratoriums zur Verfügung gestellt hat. Mit diesem Präparat prüfte ich auch die von Dr. Dubsky¹⁾ vorgeschlagene Füllung des Verbrennungsrohres; dabei wich ich von seiner Vorschrift nur insofern ab, als ich außer der endständigen Silberfüllung noch eine zweite knapp vor dem Schiffchen und an Stelle von Kupferoxyd allein eine Mischung desselben mit Bleichromat anwandte. Außerdem war aus den schon öfter betonten Gründen ein Asbestpfropf zwischen der ersten Silberfüllung und der oxydierend wirkenden Schicht angebracht; selbstverständlich wurde, um die günstigsten Bedingungen einzuhalten, mit dem Druckregler eine Geschwindigkeit von 3 cm in der Minute eingestellt. Trotz Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche fielen alle Werte zu hoch aus:

Gefunden		Berechnet für $\text{CH}_6\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4$
1,30% H	1,40% H	0,37% H
29,79% C	29,93% C	26,53% C

¹⁾ Cöthener Chemiker-Zeitung, 4. März 1916.

Herr Dr. Dubsky hatte die große Freundlichkeit, dasselbe Präparat, das, wie seine Schmelzpunktbestimmung beweist, rein in seine Hände gekommen war, ohne Bleisuperoxyd, nur mit vorgelegter Silberspirale als Oxydationsfüllung zu analysieren. Daß er weder einen Bremspfropf noch den Druckregler angewendet hat, versteht sich von selbst. Seine Zahlen sind:

Gefunden			Berechnet für $C_6HCl_3N_2O_4$
1,17% H	1,66% H	1,38% H	0,37% H
28,54% C	29,86% C	30,68% C	26,53% C

Man sieht, daß die Fehlbeträge der Analysenresultate des Kollegen Dubsky noch größere Abweichungen von der Theorie zeigen als meine eigenen. Die Erklärung dafür liegt wohl nur darin, daß der den Gasstrom regulierende Bremspfropf einerseits und andererseits eine durch den Druckregler streng begrenzte, unüberschreitbare Stromgeschwindigkeit eine Verfeinerung der Analyse darstellen, auf die wir namentlich bei halogen- und schwefelhaltigen Körpern nicht verzichten sollen.

Diese Ergebnisse zeigen aber neuerlich, was Emich schon längst erwiesen hat: daß erhitztes Silber nicht imstande ist, die höheren Oxyde des Stickstoffes zu zerlegen, eine falsche Anschauung, die leider ebenso verbreitet zu sein scheint wie die Scheu vor dem Bleisuperoxyd als Reagens in der organischen Elementaranalyse. Zum Schlusse soll nur noch bemerkt werden, daß das Trichlordinitrobenzol außer von uns selbst von den meisten Herren, die in meinem Laboratorium gearbeitet haben, mit meiner „Universalfüllung“ und meinen übrigen Apparaten anstandslos verbrannt wurde und richtige Werte lieferte. Mit diesen Anführungen soll aber bei weitem nicht gesagt werden, daß die vom Kollegen Dubsky vorgeschlagene vereinfachte Rohrfüllung unter allen Umständen ungeeignet sei. Im Gegenteil: wie ich mich noch in Innsbruck überzeugen konnte, kann man mit einer derartigen Rohrfüllung, namentlich wenn auch Bleichromat zur Verwendung kommt, von allen jenen Körpern korrekte Analysenresultate erhalten, aus deren Stickstoff keine höheren Oxyde desselben entstehen, und auch von halogen- und schwefelhaltigen Körpern namentlich dann richtige Werte erhalten, wenn der Bremspfropf, auf den Kollege Dubsky leider verzichtet hat,

für alle durchströmenden Dampfteilchen die erforderliche Berührungsdauer mit der erhitzten Rohrfüllung sichert.

Auch Dubsky mußte, durch die von mir veranlaßten und im vorhergehenden mitgeteilten Versuche gezwungen, dies schließlich einsehen¹⁾ und wählte dann den Weg, das Bleisuperoxyd wieder als eine Art Neuerung einzuführen, wie sich A. Schöller schlagend ausdrückt. Schöller, der vollkommen selbständig und unabhängig von mir seine Erfahrungen gesammelt hat, äußert sich über die verschiedenen Abänderungsbestrebungen, die im Laufe der Zeit in Vorschlag gebracht worden sind, in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 34. Jahrgang, 22. November 1921, Nr. 93 auf Seite 582 folgendermaßen: „Wie schon Pregl betont, werden zuverlässige Resultate, besonders bei schwerverbrennlichen Körpern, nur mit Substanzen nicht über 5 mg erreicht. Der Anfänger verfällt gar zu leicht in den Fehler, sich die Arbeit durch größere Mengen erleichtern zu wollen. Bei sorgfältig behandelter Wage und der unbedingt erforderlichen Sauberkeit entstehen die Fehler nicht durch die Wägungen, sondern hauptsächlich durch unvollständiges Verbrennen, und diese Wahrscheinlichkeit wird durch größere Substanzmengen bei dem geringen Durchmesser des Rohres bedeutend vergrößert. Auch ist auf genügende Trockenheit des Chlorcalciums und Feuchtigkeit des Natronkalks zu achten. Das Natronkalkrohr ist vor jeder Verbrennungsreihe zu füllen, es reicht für sechs Analysen sicher aus. Das Chlorcalciumrohr für etwa 20, gleichzeitig mit seiner Füllung ist auch die des Trockenrohres zu erneuern. Bei genauer Arbeit werden mit rund 2 mg noch brauchbare Resultate erzielt.

Die sogenannte vereinfachte oder Halb-Mikroanalyse von J. V. Dubsky besteht im wesentlichen aus der Vergrößerung der Substanzmenge auf 5—15 mg und Weglassung des Bremspfropfens, des Druckreglers und der Mariotteschen Flasche. Zuerst wurde auch das Bleisuperoxyd und die Hohlgranate nicht angewendet, dann aber als eine Art Neuerung wieder eingeführt. Ob aus den angeführten Gründen die Vergrößerung der Substanzmenge vorteilhaft ist, scheint mir sehr fraglich, das Weglassen des Bremspfropfens und des Druckreglers ist sicher ein Fehler, da sie die Arbeit nicht erschweren, sondern wesentlich erleichtern. Bei Ver-

¹ Ber. d. Deutschen chemischen Gesellschaft, 1917, Bd. 50, S. 1711.

wendung des Bremspfropfens ist es auch vollständig ausgeschlossen, daß in das Rohr, in dem die Gase unter einem Druck von etwa 100 mm Wasser stehen, Luft von außen eingesogen werden kann, diese Möglichkeit und ihre Verhinderung werden ausführlich von Dubsky erörtert. Wenn der Verschuß an dieser Stelle nicht absolut dicht sein sollte, kann aus den angeführten Gründen bei Verwendung des Bremspfropfens nur etwas Sauerstoff entweichen, daher kann auch ein Kautschukpfropfen, wenn er nicht zu hoch erhitzt oder zu stark mit Glycerin eingeschmiert wird, niemals zu Fehlern Veranlassung geben, ein Schliff ist daher vollständig überflüssig. Schlagen die Substanzdämpfe so weit zurück, ist die Analyse in jedem Fall verloren. Dies wird aber am sichersten durch den Druckregler verhindert, da bei seiner Verwendung sich jede zu plötzliche Dampfentwicklung durch eine Verminderung der Blasenzahl sofort bemerkbar macht. Daß sich mit der Dubsky'schen Anordnung brauchbare Resultate erzielen lassen, soll nicht abgestritten werden, nur scheint es mir sehr zweifelhaft, ob das Arbeiten tatsächlich einfacher und leichter ist als nach den bewährten Pregl'schen Vorschriften oder nach ihrer sinngemäßen Anpassung an die angeschliffenen Absorptionsapparate.“

Die Granate und das Verbrennungsgestell.

Aus den früheren Darlegungen geht hervor: das Bleisuperoxyd stellt ein so ausgezeichnetes Absorptionsmittel für höhere Oxyde des Stickstoffes dar, daß man namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Halogen neben Stickstoff, in welcher Bindungsart immer er sich in der zu analysierenden Substanz befinden möge, auf dieses vorzügliche Mittel nicht verzichten soll, trotzdem es mehrfach Aufmerksamkeit in seiner Behandlung und Anwendung erfordert.

Das Bleisuperoxyd hat die Eigenschaft, Wasser zähe zurückzuhalten, und zwar mit steigender Temperatur abnehmende Mengen desselben. Für jede dieser Temperaturen ist aber die zurückgehaltene Wassermenge konstant. Um daher korrekte Wasserstoffwerte zu erhalten, ist es notwendig, das Bleisuperoxyd nicht nur während der Verbrennung, sondern auch schon früher während des Ausglühens des Rohres, auf konstanter Temperatur zu erhalten. Dies erreichte ich anfänglich mit einer massiven

zylindrischen Kupfermasse, durch deren zentrale Bohrung das Verbrennungsrohr gesteckt war, seiner Form wegen „Kupfergranate“ genannt; ihre Temperatur wurde durch ein von oben hineinragendes Thermometer gemessen und durch die Regulierung eines von unten her erwärmenden, entleuchteten Mikrobrenners in der Regel auf 180° eingestellt. Um die Regulierung der Temperatur noch einfacher und sicherer zu gestalten, baute mir auf meine Anregung der Mechaniker am Innsbrucker Physiologischen Institut Franz X. Eigner eine Hohlgranate, Abb. 6 *Gr*, in der eine hochsiedende Flüssigkeit in konstantem Sieden erhalten wird. Anfänglich benützte ich dazu die zwischen 190° und 220° siedende Petroleumfraktion; später über Anregung des Kollegen Fritz Strauß in Straßburg technisches Cymol, das die konstante Temperatur von 176° einzuhalten gestattet und außerdem gegenüber dem Petroleum noch einige Vorteile besitzt. Diese Hohlgranate ist ein hart gelöteter Hohlkörper von 65 mm Länge, 30 mm im äußeren Durchmesser messend, der für die Lagerung des Verbrennungsrohres axial einen zylindrischen Raum umschließt, dessen Durchmesser 11 mm beträgt. An der Oberseite ist durch Verschraubung ein eingekittetes gläsernes Steigrohr *St* als Luftkühler angebracht und von unten her erfolgt die Heizung durch einen entleuchteten Mikrobrenner. Außerdem ist in jeder Hohlgranate ihrer ganzen Länge nach eine zylindrische Bohrung von 3 mm Durchmesser angebracht, die es gestattet, den Kupferbügel *KB* für die Erwärmung des Anfangsteiles des Chlorcalciumrohres *Ch* im Bereiche der zwei capillaren Verengungen seiner Länge nach darin zu verschieben. Die übrige Anordnung ergibt sich aus den Zeichnungen (Abb. 3 und 6).

In neuerer Zeit habe ich wieder erfolgreiche Versuche mit Massivgranaten aus Aluminium angestellt. Veranlassung dazu gaben die früher bereits mitgeteilten, günstigen Erfahrungen mit dem Bleisuperoxydasbest. Zweifellos bleibt aber die Hohlgranate das vollkommenste Instrument, denn es enthebt den Experimentator auf Stunden hinaus jeder Aufmerksamkeit.

Infolge der hohen Kosten des Cymols verwende ich in letzter Zeit wieder Petroleum, allerdings erst nach einer eingehenden Reinigung, die darin besteht, das gewöhnliche Leuchtpetroleum 3—5 mal mit einem Fünftel seines Volumens mit conc. Schwefelsäure im Scheidetrichter ausgeschüttelt und hernach erschöpfend

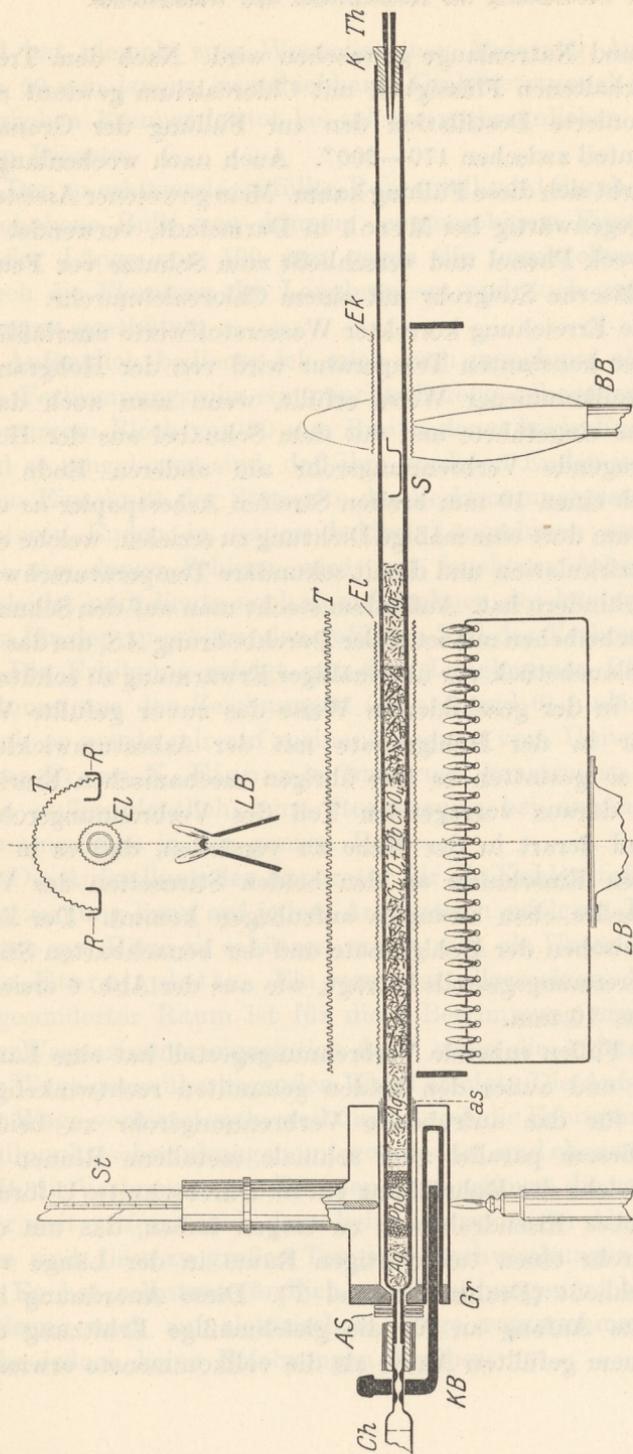


Abb. 6. Das gefüllte Verbrennungrohr in seiner Lage während der Analyse. ($\frac{1}{3}$ natürl. Größe.)
Ch Chlorcalciumrohr, *KB* Kupferbügel, *Gr* Hohlgranate, *St* ihr Steigrohr, *LB* Langbrenner, *BB* beweglicher Brenner, *T* Drahtnetzfunnel,
EL lange Eisendrahtnetzrolle, *Ek* kurze Eisendrahtnetzrolle, *R* Eisenblechrinne, *aS* Asbestumwicklung, *AS* Asbestscheibchen.

mit Wasser und Natronlauge gewaschen wird. Nach dem Trocknen der so erhaltenen Flüssigkeit mit Chlorcalcium gewinnt man durch fraktionierte Destillation den zur Füllung der Granaten geeigneten Anteil zwischen 170—200°. Auch nach wochenlangem Gebrauche färbt sich diese Füllung kaum. Mein gewesener Assistent, Dr. Zima, gegenwärtig bei Merck in Darmstadt, verwendet für denselben Zweck Phenol und verschließt zum Schutze vor Feuchtigkeit das gläserne Steigrohr mit einem Chlorcalciumrohr.

Die für die Erreichung korrekter Wasserstoffwerte unerläßliche Bedingung der konstanten Temperatur wird von der Hohlgranate in überaus vollkommener Weise erfüllt, wenn man auch dafür sorgt, daß das eingeführte und mit dem Schnabel aus der Hohlgranate vorragende Verbrennungsrohr am anderen Ende der Granate durch einen 10 mm breiten Streifen Asbestpapier *as* umwickelt wird, um dort eine mäßige Dichtung zu erzielen, welche eine störende Luftzirkulation und damit sekundäre Temperaturschwankungen zu verhindern hat. Außerdem steckt man auf den Schnabel einige Asbestscheibchen mit zentraler Durchbohrung *AS*, um das benachbarte Schlauchstück vor übermäßiger Erwärmung zu schützen.

Hat man in der geschilderten Weise das zuvor gefüllte Verbrennungsrohr in der Hohlgranate mit der Asbestumwicklung festgesteckt, so gestatten es ihre übrigen mechanischen Einrichtungen, den daraus vorragenden Teil des Verbrennungsrohres horizontal und derart in der Höhe zu verstellen, daß es in die rechtwinkligen Einschnitte an den beiden Stirnseiten des Verbrennungsgestelles eben zwanglos aufzuliegen kommt. Der Zwischenraum zwischen der Hohlgranate und der benachbarten Stirnseite des Verbrennungsgestells beträgt, wie aus der Abb. 6 ersichtlich, höchstens 10 mm.

Das auf 4 Füßen ruhende Verbrennungsgestell hat eine Länge von 300 mm und außer den beiden genannten rechtwinkligen Einschnitten für das aufruhende Verbrennungsrohr zu beiden Seiten und diesem parallel zwei schmale metallene Rinnen *R*, welche im Bereiche der Rohrfüllung ein im Durchschnitte U-förmig gebogenes grobes Eisendrahtnetz zu tragen haben, das um das Verbrennungsrohr einen tunnelartigen Raum in der Länge von 180 mm abschließt (Drahtnetzunnel *T*). Diese Anordnung hat sich von allem Anfang an für die gleichmäßige Erhitzung des Rohres in seinem gefüllten Anteil als die vollkommenste erwiesen

und hat niemals zum Wunsche einer Änderung Anlaß gegeben. Ein 50 mm langer, verschiebbarer Drahtnetzunnel über dem beweglichen Brenner leistet bei schwer verbrennlichen Körpern sehr gute Dienste.

Der zu erhitzende, gefüllte Rohranteil wird durch eine darübergeschobene Rolle von dünnem, engmaschigem Eisendrahtnetz *EL* in der Länge von 190 mm gegen die unmittelbare Berührung durch die Flammen des Langbrenners und auch gegen Verkrümmungen geschützt.

Anfänglich bediente ich mich auch manchmal als Auflage für das Verbrennungsrohr einer rechtwinkelig gebogenen Schiene aus schwarzem Blech von 20 mm Breite, deren beide Enden geschlitzt und so umgebogen sind, daß ihre vorderen Enden im rechtwinkligen Einschnitt der Stirnseite des Verbrennungsgestelles und ihre hinteren Enden in seinen beiden Längsrinnen aufsitzen. Die 180 mm lange Schiene wird mit feuchtem Asbestpapier ausgekleidet und diente nach dem Trocknen des letzteren als Unterlage für den zu erhaltenden gefüllten Teil des Verbrennungsrohres.

Die Erhitzung erfolgt mit dem Langbrenner *LB*, dessen Anordnung aus den Zeichnungen (Abb. 3 und 6) hinlänglich erhellt. Auch er wurde mir auf meine Anregung vom Universitätsmechaniker Franz X. Eigner in Innsbruck konstruiert und gestattet eine außerordentlich feine Regulierung bei annähernd gleicher Flammenhöhe in der ganzen Reihe.

Die Aufstellung der Apparatur für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung kann auf jedem Arbeitstisch erfolgen. Um die Tischplatte vor Hitze zu schützen, wählt man als Unterlage am besten eine Eternitplatte. Ein von den allgemeinen Arbeitsräumen abgesonderter Raum ist für diese Bestimmung erwünscht; auch das Wagenzimmer eignet sich dazu, wenn die Aufstellung auf der der Wage gegenüberliegenden Wand erfolgt. Die Aufstellung neben der Wage verbietet sich, weil diese durch die Erhitzung beständigen Nullpunktsschwankungen unterworfen ist, und ebenso ist es unstatthaft, die Verbrennung in Räumen vorzunehmen, die vom Wagenzimmer weit entfernt sind, denn beim Transport der Absorptionsapparate sind diese zu großen Temperaturschwankungen ausgesetzt.

Es hat selbstverständlich an Bemühungen nicht gefehlt, die Heizung auch auf elektrischem Wege vorzunehmen. Ich selbst habe jedoch keine Erfahrungen darüber.

Die Absorptionsapparate.

Ausgehend von den Erfahrungen, die auf S. 1322 und 1323 meiner früheren Publikation mitgeteilt sind, daß die Anbringung von Vorkammern zwischen kapillaren Verengungen vor den Absorptionsmitteln für Wasser und Kohlendioxyd eine hohe Gewichtskonstanz dadurch gewährleistet, daß der durch die kapillaren Verjüngungen diffundierenden Feuchtigkeit ein weites Strombett dargeboten wird, wodurch es zu einem abgestuften Diffusionsgefälle kommt, gab ich schon im Jahre 1912 diesen Apparaten dadurch eine bequemere, handliche Form, daß ich zur Abgrenzung der beiden Vorkammerräume gegen den Füllungsraum des Absorptionsapparates eine mit einer kapillaren Lücke im Zentrum versehene Wand einschmolz. Außerdem hatten schon meine damaligen Apparate zwei kapillare Verjüngungen an den Ansatzröhrchen, zwischen denen dem durchtretenden Gasstrom eine kleine Verbreiterung seines Strombettes gestattet war. Der Füllungsraum des etwas kürzer gehaltenen Chlorcalciumrohres enthielt zwischen gestopfter Watte nur dieses Absorptionsmittel. Der etwas länger gehaltene Kaliapparat enthielt zwischen zwei Wattepföpfen an einem Ende des Füllraumes hirsekorngroßes Chlorcalcium in der Länge von 30 mm und von diesem durch eine leere Strecke von etwa 15 mm getrennt eine Füllung mit locker gestopfter Glaswolle bis zum anderen Ende, wie dies aus nebenstehender Zeichnung hervorgeht (Abb. 7). Die Glaswolle dieser Kaliapparate mußte vor jeder zweiten Benützung durch Aufziehen von 50 proz. Kalilauge und nachträgliches Ausblasen und Ausschleudern derselben beschickt werden; außerdem war es notwendig, die dabei feucht gewordene Vorkammer durch wiederholtes Aufziehen von Wasser auszuspülen und hernach zu trocknen, was manchem schwer fiel, jedenfalls aber umständlich und etwas unbequem war. Eine weitere Unbequemlichkeit dieser Absorptionsapparate war dadurch



Abb. 7. Das alte Kalirohr. (Natürl. Größe.)

begründet, daß das darin vorhandene Chlorcalcium nach öfterem Gebrauch mit Wasser überladen wurde und die Notwendigkeit eintrat, das aufgenommene Wasser bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur zu entfernen, wozu mit großem Vorteil der sog. „Regenerieungsblock“ diente.

Obwohl gerade diese Apparate schon im höchsten Maße den an sie gestellten Anforderungen von Gewichtskonstanz entsprachen, war der Umstand, daß ihre Behandlung vor dem Gebrauch größere Aufmerksamkeit erheischte, die Veranlassung zu weiteren Abänderungen.

Den Übergang zur heutigen Form der Absorptionsapparate bildeten solche, die an Stelle der Glaswolle etwas angefeuchteten Natronkalk enthielten. Sie erwiesen sich im Gebrauch ebenso tadellos wie die früher beschriebenen, mußten aber nach 4-, längstens 5 maligem Gebrauch aufgeschnitten, neu gefüllt und vor der Lampe wieder kunstgerecht zugeschmolzen werden.

Durch Hinzulernen der Glasschleiferei zur Glasbläserei war es mir im Oktober 1913 möglich, Absorptionsapparate herzustellen, deren Neufüllung lediglich durch Auseinandernehmen und Wiederzusammenfügen einer Schliffstelle zu bewerkstelligen war. Der röhrenförmige Absorptionsapparat, an dessen einem Ende sich so wie früher eine Vorkammer mit einer Länge von 10—12 mm und ein Ansatzröhrchen mit zwei kapillaren Verjüngungen (Durchmesser von 0,1 bis höchstens 0,2 mm) befinden, wurde an seinem offenen Ende mit einem eingeschliffenen Hohlstöpsel von 10—12 mm Länge verschließbar hergerichtet. Der Hohlraum dieses Stöpsels kommuniziert durch eine feine 0,2 bis 0,3 mm weite Lücke mit dem Innenraum des Apparates und geht in sein mit zwei kapillaren Verjüngungen versehenes Ansatzröhrchen über. Der röhrenförmige Anteil des Absorptionsapparates hat in der Regel einen äußeren Durchmesser von 8, höchstens 10 mm bei einer Länge des Füllungsraumes von 80 mm (Abb. 8). Es ist selbstverständlich, daß diese Type sowohl als Chlorcalciumrohr, wie als Natronkalkrohr Verwendung findet. Meistens haben wir

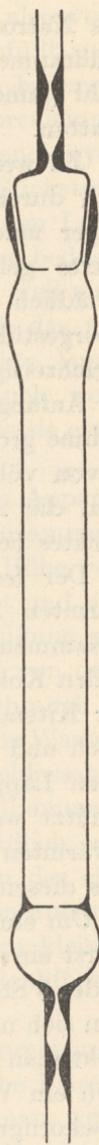


Abb. 8. Neuer Absorptionsapparat mit Schliff. (Natürl. Größe.)

als Natronkalkröhren größere, d. h. solche mit einer Länge des Füllraumes bis zu 120 mm verwendet, weil sie eine größere Anzahl (mindesten 4) Analysen ohne vorhergehende Neufüllung gestatten.

Zu weite Verjüngungen der Ansatzröhrchen lassen sich lediglich durch Erweichen in der Flamme des Mikrobrenners leicht enger machen; zu enge Stellen, die namentlich beim schnabelwärts gelegenen Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres sehr schädlich sind, bläst man während des Erweichens durch einen übergestülpten Schlauch vorsichtig auf, während der Apparat gleichzeitig mit einer Schlauchkappe verschlossen ist.

Anfänglich gab ich diesen Apparaten zum Zwecke der Aufnahme größerer Natronkalkmengen eine gebauchte Form, bin aber davon völlig abgekommen und bevorzuge die rein zylindrische, weil die Auskühlungsdauer bis zur Erreichung konstanten Gewichtes bei letzteren in längstens 15 Minuten sicher vollendet ist.

Der feste Verschluß des Schliffes erfolgt im schwach angewärmten Zustand durch Krönigschen Glaskitt, der durch Zusammenschmelzen von einem Teil weißen Wachses und vier Teilen Kolophonium erhalten wird. Den ausgetretenen Überschuß der Kittmasse entfernt man nach dem Abkühlen zuerst mechanisch und dann durch Abwischen mit einem mit Benzol befeuchteten Läppchen. Soll der Apparat zur Absorption des Wassers benützt werden, so darf selbstverständlich die Schliffstelle dem erwärmten Schnabel des Verbrennungsrohres nicht zugekehrt sein. Aus diesem Grunde erfolgt seine Füllung folgendermaßen:

Um ein Verstäuben des Chlorcalciums zu verhüten, führt man zuerst ein Wattebäuschchen ein. Auf dieses bringt man entweder 2 oder 3 Stücke groben, schaumigen Chlorcalciums oder aber, wenn man sich nur des hirsekorngroßen Handelspräparates bedient, versucht man auf die Strecke von 10—15 mm neben dieser Füllmasse noch ein Watteflöckchen unterzubringen. Erst darauf füllt man hirsekorngroßes schaumiges Chlorcalcium bis unter den Schliff, deckt wieder mit viel Watte und kittet den Schliff zu. Durch die Anwendung einiger größerer Chlorcalciumstücke oder durch Anbringen eines Watteflöckchens neben dem Chlorcalcium an der Stelle des Eintritts der Verbrennungsgase vermeidet man auch nach längerer Benützung des Apparates eine plötzliche Querschnittsverlegung durch zerfließendes Chlorcalcium.

Der Apparat wird in der künftigen Stromrichtung, also vom Ansatzröhrchen ohne Schliff aus mit Kohlendioxyd gefüllt und bleibt etwa 10 Minuten unter Druck gefüllt liegen. Am bequemsten bewerkstelligt man dies durch Anfügen des Chlorcalciumrohres an das später zu beschreibende, stets unter Kohlendioxyddruck stehende Verbrennungsrohr zur Ausführung der Stickstoffbestimmung. Hernach wird das Kohlendioxyd durch einen Luftstrom in derselben Stromrichtung entfernt. Am besten bedient man sich zum Durchsaugen der Mariotteschen Flasche, weil man die durchgesaugte Luftmenge von etwa 100 ccm durch das abgeflossene Wasser bequem messen kann. Derart beschickte Apparate können bei ununterbrochenem, täglichem Gebrauch wohl mindestens 50 mal, wenn nicht öfters, benützt werden, bis sie etwa 100 mg Gewichtszuwachs aufweisen.

Für die Absorption von Kohlendioxyd füllt man den Apparat ebenfalls zuerst mit einer etwa 5 mm hohen Schicht fest zusammengedrückter Watte, auf die man ohne weiteres in einer Höhe von 30 mm hirsekorngroßes schaumiges Chlorcalcium auffüllt und mit einem kleinen Watteflöckchen gegen die nachfolgende Füllung abgrenzt. Diese besteht aus hirsekorngroßem Natronkalk, von dem man sich aus der Vorratsflasche einen Teil für den Gebrauch in einer größeren Abdampfschale in flacher Schicht mit einem Wassersprengapparat etwas befeuchtet und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Diese Befeuchtung ist für eine vollkommene Absorption des Kohlendioxydes bekanntermaßen unerlässlich, soll aber nicht so stark sein, daß es zum Zusammenbacken der einzelnen Körnchen kommt. Auch hier wird der Absorptionsapparat bis unter den Schliff vollgefüllt, die Füllung mit einem kleinen befeuchteten Glaswollebüschchen bedeckt und der Schliff zugekittet.

Auch durch das Natronkalkrohr werden, wie beim Chlorcalciumrohr geschildert, durch Anschließen an die Mariottesche Flasche 100 ccm Luft durchgesaugt. Während dieser Zeit kann man, wenn nötig, wie später ausführlich erwähnt werden soll, ein kleines Tröpfchen Wasser in das Innere des Pfropfens, der als Vorkammer dient, unter Erwärmen des Ansatzröhrchens eintreten lassen.

Die gefüllten Absorptionsapparate werden mit passenden Schlauchkappen verschlossen auf einem metallenen Schreibfederständer nur auf 2 Punkten aufliegend neben der Wage aufbewahrt.

Diese Apparate, sowie die früher geschilderten, zeigen eine Reihe von Eigentümlichkeiten, die einer eingehenden Besprechung bedürfen. Als Grundsatz hat zu gelten, daß sie vor jeder Wägung in der Weise einer Reinigung zu unterziehen sind, daß man sie zuerst mit einem feuchten Flanellappen und hierauf mit 2 Rehllederläppchen sorgfältig und allseits abwischt, bis man das Gefühl des leichten Darübergleitens hat. Die Bewegung sei dabei teils rotierend, teils von der Mitte über die Ansatzröhrchen hinweg gerichtet, auf keinen Fall umgekehrt. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß man es durch Übung dahinbringt, bei dieser

Operation die geringsten Spuren von anhaftenden, oft wenige hundertstel Milligramm betragenden Verunreinigungen

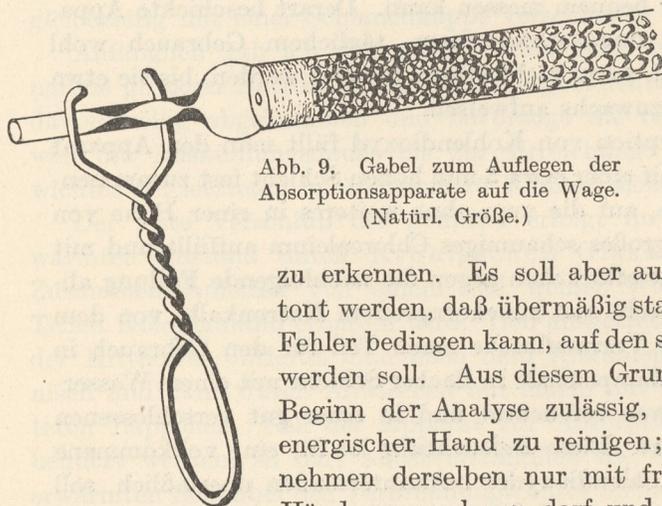


Abb. 9. Gabel zum Auflegen der Absorptionsapparate auf die Wage. (Natürl. Größe.)

zu erkennen. Es soll aber auch gleich hier betont werden, daß übermäßig starkes Reiben einen Fehler bedingen kann, auf den später hingewiesen werden soll. Aus diesem Grunde ist es nur vor Beginn der Analyse zulässig, die Apparate mit energischer Hand zu reinigen; da man das Abnehmen derselben nur mit frisch gewaschenen Händen vornehmen darf und sich überflüssigen

Angreifens nachher überhaupt zu enthalten hat, genügt es, nach vollzogener Verbrennung das Abwischen zwar allseitig, aber rasch und nur mit sanftem Druck vorzunehmen.

Durch das Angreifen und Abwischen erfährt jeder Apparat eine scheinbare Verminderung seines Gewichtes, welche wohl hauptsächlich auf die Erwärmung seiner Oberfläche zurückzuführen ist. Die Folge ist, daß der Apparat unmittelbar nach dem Abwischen einen Gewichtsanstieg zeigt, der in den ersten 5 Minuten sehr beträchtlich (0,1 mg oder selbst ein Mehrfaches dieses Wertes) ist, zwischen der 5. und 10. Minute nur mehr einige hundertstel Milligramm beträgt und in der 15. Minute einen Wert erreicht, der auch nach einer halben Stunde, wenn alle erforderlichen Bedingungen im Wägungsraume sowie am Apparate erfüllt sind,

unverändert bleibt. Nach dem Abwischen dürfen die Apparate nicht mehr angegriffen werden; zum Übertragen und Auflegen derselben auf die Wage bedient man sich daher der „Gabel“ (Abb. 9) aus Aluminiumdraht.

So weit das typische Verhalten der Absorptionsapparate nach dem Abwischen. In ganz seltenen Fällen wurde beobachtet, daß die Apparate sofort nach dem Abwischen das höchste Gewicht zeigten und von da ab stets leichter und leichter wurden. Eine im Vereine mit Herrn Prof. Karl Brunner in Innsbruck durchgeführte Untersuchung gelegentlich eines solchen Vorkommnisses hat schließlich zu dem Ergebnis geführt, daß es sich dabei infolge allzu großer Trockenheit der Rehlederläppchen, die zum Abwischen der Apparate benützt werden, um elektrostatische Ladungen der Glasoberflächen der Apparate als Ursache dieser Erscheinung gehandelt hat, und daß das Auftreten derselben schon dadurch völlig vermieden werden kann, daß man die Rehlederläppchen in einer Glasdose aufbewahrt, in die man zeitweise den feuchten Flanellappen auf eine Stunde hineinlegt.

Außer der Gewichtskonstanz, die ein korrekt behandelter Absorptionsapparat, wie geschildert, in 10—15 Minuten erreicht, muß der Apparat noch die Eigenschaft haben, nach erfolgten Hantierungen mit ihm, wie sie im Ernstfalle oder im blinden Versuch vorgenommen werden müssen, nach neuerlichem entsprechenden Abwischen und der vorgeschriebenen Wartezeit dasselbe Gewicht zu zeigen. Diese Eigenschaft ist nur dann vorhanden, wenn das Zimmer, in dem gewogen wird, gleich oder höher temperiert ist als der Raum, in dem die Verbrennung stattgefunden hat. Denn bringt man den höher temperierten Apparat in ein sehr kaltes Wagenzimmer, so reicht die Zusammenziehung der Innenluft des Apparates während des Abkühlens aus, um trotz der schützenden Vorkammern eine meßbare Menge Wasserdampf bis zu den Absorptionsmitteln gelangen zu lassen, und man findet dann fehlerhafte Gewichtszuwächse bis zu 0,03 und 0,04 Milligramm und sogar darüber. Beim Chlorcalciumrohr fällt dieser Fehler nicht schwer ins Gewicht, weil ja nur ein Neuntel seines Gewichtszuwachses der Wasserstoffmenge entspricht. Anders dagegen beim Natronkalkapparat; man schützt sich gegen diesen Fehler dadurch, daß man über das Natronkalkrohr vom Beginne bis zum Ende der Verbrennung einen doppelt gelegten, mit kaltem

Wasser befeuchteten Flanellfleck als Kühlung auflegt. Denselben durch Aspiration feuchter Luft während des Abkühlens der Apparate bedingten Fehler begeht man aber auch, wenn das Abwischen so gewaltsam erfolgt, daß infolge der Erwärmung der Apparate durch Reibung trockene Innenluft austritt, an deren Stelle während des Abkühlens feuchte Zimmerluft eintritt. An schwülen Sommertagen wird man die Beobachtung machen können, daß trotz aller Vorsicht das Natronkalkrohr immerhin merkliche Gewichtszuwächse zeigt, etwa 0,02 mg, vielleicht auch etwas mehr in der Stunde. Diese Erscheinung kann dadurch völlig beseitigt werden, daß man während des Durchsaugens von Luft durch den Apparat nach erfolgter Füllung ein kleines Wassertröpfchen durch die verengten Stellen in die als Stöpsel verwendete Vorkammer des Natronkalkrohres eintreten läßt, wobei durch schwaches Erwärmen der zwei kapillar verengten Stellen des Ansatzröhrchens auch die letzten Reste von Feuchtigkeit hineingetrieben werden. Derart hergerichtete Apparate sind auch in schwüler Sommerzeit völlig gewichtskonstant, denn das kleine Wassertröpfchen im Innern des Pfropfens läßt in gleichen Zeiten annähernd ebensoviel nach außen abdunsten, als Feuchtigkeit am anderen Ende eintreten kann.

Noch eine Erscheinung soll hier Erwähnung finden. Wir haben eine Zeitlang regelmäßig beobachtet, daß die Absorptionsapparate, nachdem sie außerhalb der Wage auf dem Gestell liegend endgültig abgekühlt waren, in der Wage innerhalb der ersten 2 Minuten um 0,01—0,02 mg leichter wurden und dann konstant blieben. Diese Erscheinung erklärte sich dadurch, daß die Apparate während der Auskühlungszeit knapp über einer kalten Marmorplatte regelmäßig kälter waren als das Wageninnere. Die Erscheinung bleibt aus, seitdem das Gestell mit den Absorptionsapparaten nicht unmittelbar auf der kalten Marmorplatte, sondern auf einem schlechten Wärmeleiter, etwa einem dickeren Heft, seinen Platz findet.

Endlich soll auch eines Umstandes Erwähnung getan werden, der vielfach die Ursache einer mangelhaften Verbindung der Absorptionsapparate untereinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres ist: die ungleiche Dimension der miteinander zu verbindenden Glasteile. Bei meinen Apparaten beträgt ihr äußerer Durchmesser 3—3,5 mm. Die Durchmesserdifferenz

zweier miteinander zu verbindender Ansatzröhrchen soll nie den Betrag von 0,5 mm übersteigen, weil sonst zwischen den Glasteilen und der darüber gezogenen Schlauchverbindung ein „schädlicher Raum“ entsteht, der eine breitere Eintrittspforte zu den später erwähnten „Abwegen“ schafft.

Um dieser Forderung nach annähernd gleichmäßigen Durchmessern der miteinander zu verbindenden Glasteile noch besser zu entsprechen, bilde ich mir den Schnabel des Verbrennungsrohres nicht mehr durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen eines Röhrchens aus Jenaer Glas von 3—3,5 mm Durchmesser an eine Röhre derselben Glassorte von 10 mm äußerem Durchmesser und 400 mm Länge.

Schließlich will ich auch die von Ferdinand Blumer konstruierten Absorptionsapparate (Abb. 10) mit 2 drehbaren Hahnschliffen besprechen. Sie bestehen aus einem dünnwandigen Glasrohr von etwa 135 mm Länge, das zur Aufnahme des Füllmaterials bestimmt ist und dessen beide Enden durch drehbare Glashähne je nach Bedarf mit den beiden nicht verengten Ansatzröhrchen, die senkrecht zur Längsachse und in entgegengesetzter Richtung angebracht sind, durch eine mindestens 1 mm weite Bohrung in offene Kommunikation gesetzt oder abgeschlossen werden können. Sie gewährleisten demnach einen dichten Abschluß der Rohrfüllung gegen die Außenluft und insofern eine große Gewichtskonstanz. Die drehbaren Hähne bedingen es, daß sie leider schwer zu reinigen und abzuwischen sind, man kann sich davon leicht dadurch überzeugen, daß nach einmaligem Drehen der Hähne und darauffolgendem Abwischen das ursprüngliche Gewicht meist nur mit einem Fehler bis zu 0,02 oder gar 0,05 mm reproduziert werden kann. Dies hängt mit der hier unentbehrlichen Hahnspitze zusammen, von der entweder leicht etwas ausgedrückt und abgewischt werden kann, oder aber mit den Staubpartikelchen, die beim Abwischen daran hängen bleiben. Die Überlegung, daß durch Anbringen von Schliffen, durch welche sowohl die beiden Absorptionsapparate untereinander als auch mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres statt durch Schlauchverbindungsstücke luftdicht aneinandergefügt werden sollen, das Areal der schwer ab-

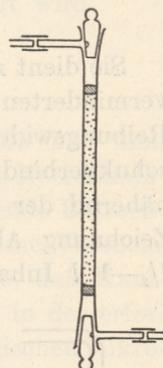


Abb. 10. Absorptionsapparat nach Blumer.

wischbaren Flächen eine wesentliche Vermehrung erfährt, war für mich der Grund, nach einer längeren Versuchsdauer mit den sonst so einladend aussehenden Blumerschen Absorptionsapparaten zu meinen Absorptionsapparaten schon wegen der Einfachheit ihrer Behandlung sowohl durch den Anfänger wie auch den Geübten zurückzukehren und ihnen den Vorzug zu geben. Dies gilt für unsere Breiten und Klimaten. Es wäre aber möglich, daß der Blumersche Absorptionsapparat trotz seiner angeführten Mängel in den Tropen Vorteile bieten könnte.

Die Mariottesche Flasche.

Sie dient zur Erzeugung eines bestimmten, leicht zu ändernden verminderten Druckes in den Absorptionsapparaten, um deren Reibungswiderstände so zu überwinden, daß im Innern der Kautschukverbindung zwischen Schnabel und Chlorcalciumrohr annähernd der Barometerstand herrscht. Sie besteht, wie aus der Zeichnung Abb. 3 *MFL* hervorgeht, aus einer Abklärflasche von $\frac{1}{2}$ —1 l Inhalt, in deren unterer Tubulatur mit einem einfach

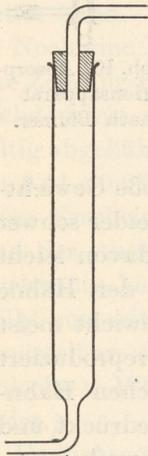


Abb. 11. Chlorcalciumrohr mit zwei rechtwinklig abgebogenen Ansatzröhrchen. (Natürl. Größe.)

gebohrten Korkpfropf ein englumiges Glasrohr von etwa 3 mm wie ein einarmiger Hebel drehbar angefügt ist. Ist der Lumen weiter als 2 mm, so treten beim Senken des Hebels leicht Schwierigkeiten für die Füllung mit Wasser ein. Dieses Glasrohr ist zu diesem Zwecke an dem einen Ende rechtwinklig abgebogen, das abgebogene Stück steckt in der Bohrung des Korkes. Der lange Teil, welcher mindestens bis zur oberen Mündung der Flasche reichen soll, ist nach der Seite hin rund abgebogen. Zur Einfügung dieses „Hebels der Mariotteschen Flasche“ eignen sich Kautschukpfropfen durchaus nicht, weil sie das Glasrohr federnd festhalten, während der Hebel in der Bohrung des Korkes die geringste Lageveränderung bleibend beibehält. In der oberen Mündung der Abklärflasche steckt hingegen ein doppelt gebohrter Kautschukpfropfen, dessen eine Bohrung mit einem passenden Glasstab verschlossen wird. Bei Nichtgebrauch soll dieses Verschlußstück entfernt werden, weil sonst bei steigender Zimmertemperatur

das Wasser aus der Mariotteschen Flasche trotz hochstehenden Hebels allmählich ausgepreßt wird. Durch die zweite Bohrung des Pfropfens ist eine, wie aus der Zeichnung ersichtlich, zweimal rechtwinkelig gebogene Kapillare von mindestens 2 mm Lumen und entsprechendem äußeren Durchmesser bis nahe an den Boden hindurchgesteckt.

Ein Kautschukschlauch vermittelt die Verbindung zwischen dem offen nach abwärts in die Luft ragenden Ende der Capillare einerseits und einem kleinen Chlorcalciumrohr (Abb. 11) andererseits, welches bei der Analyse an das Ende des Natronkalkrohres mit einer gewöhnlichen Schlauchverbindung angefügt wird.

Die Verbindungsschläuche.

Die luftdichte Verbindung des Chlorcalciumrohres mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres einerseits und dem Natronkalkrohr andererseits erfordert eine ganz besonders eingehende Betrachtung, weil erst allmählich und durch zahllose mühsame Versuche und bittere Erfahrungen die Kenntnis erlangt wurde, daß Kautschuk, obwohl er wegen seiner leichten Erhältlichkeit in der erforderlichen Form ein unentbehrliches Material des organischen Mikroanalytikers darstellt, wegen einer Reihe anderer Eigenschaften leider als für diesen Zweck sehr ungeeignet bezeichnet werden muß; denn er ist 1. hygroskopisch, 2. sehr oft von Haus aus porös oder wird es im Laufe des Gebrauches durch Entstehung von kapillaren Rissen oder Verletzungen, 3. für Kohlendioxyd durchlässig.

Seine hygroskopischen Eigenschaften traten in blinden Versuchen klar zutage; wurden sie nämlich ohne irgendwelche Vorkehrungen angestellt, so betrug der Gewichtszuwachs des Chlorcalciumrohres rund 0,1 mg, auch wenn der Kaliapparat gleichzeitig keinen Zuwachs zeigte. Diese Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres blieb aus, wenn sein Verbindungsschlauch zuvor im Vakuum sorgfältig getrocknet worden war, oder noch besser, wenn sich derselbe schon während des Ausglühens des Rohres längere Zeit auf dem heißen Schnabel befunden hatte, und führte zur Erkenntnis, daß die Ursachen dafür im Wasser der hygroskopischen Kautschukmasse des Schlauches zu suchen ist. Im weiteren Verlaufe hat es sich aber bei Ausführung von Analysen nicht als empfehlenswert erwiesen, diese energischen Trocknungen

des Schlauches vor seiner Verwendung als Verbindungsstück durchzuführen, denn namentlich Körper mit hohem Wassergehalt zeigten dann gerade etwas zu niedrige Wasserstoffwerte. Auch diese Erscheinung ist leicht durch eine Absorption von Wasser erklärlich, das in solchen Fällen mit der zuvor getrockneten Kautschukmasse immerhin in langdauernde Berührung kommt und bei der kurzen Dauer der Analysen nicht vollständig durch den heißen Luftstrom wieder entfernt werden kann.

Die weitere Verfolgung des Gedankens, ein geeigneteres Material zur Verbindung der Absorptionsapparate miteinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres herzustellen, führte schließlich zu einer Vorbehandlung und Zubereitung der erwähnten Schlauchverbindungen, welche die getadelten Mängel des Kautschukkolloids auf ein solches Minimum herabsetzten, daß es damit oft gelingt, auch ohne Mariottesche Flasche, also ohne jegliche Rücksicht auf herrschende Druckverhältnisse, wie später begründet werden soll, brauchbare Resultate zu erzielen. Für die Anfertigung von Schlauchverbindungsstücken benützt man eine dickwandige Qualität von etwa 8 mm im äußeren Durchmesser und einem Lumen von etwa 2 mm. Engere Lumina sind unvorteilhaft, weil die starke Dehnung der Schläuche über den Ansatzröhrchen ihre Integrität ebenso schädigt wie überflüssiges, nutzloses Quetschen und Drücken. Die innere Oberfläche muß vollkommen glatt und ohne die Spur einer Naht sein. Die Farbe scheint gleichgültig zu sein. Von einem solchen Schlauch schneide man sich für die Verbindung des Schnabels mit dem Chlorcalciumrohre 15 mm lange Stücke, für die Verbindung des letzteren mit dem Natronkalkapparat Stücke von 20 mm Länge, bringe sie in ein Kölbchen mit geschmolzenem Rohvaselin und evakuire es nach Herstellung einer Verbindung seiner Mündung mit der Wasserstrahlpumpe auf dem siedenden Wasserbade. Sobald das Schäumen nachgelassen hat, läßt man wieder Luft ein, um dem geschmolzenen Vaseline die Möglichkeit zu geben, in alle, auch die feinsten Hohlräume einzudringen. Dieses Auspumpen und Luft einlassen wird so lange wiederholt, bis beim höchsten erzielbaren Vakuum keine Blasen mehr aus den Schläuchen aufsteigen. Hierauf läßt man die Schläuche noch warm abtropfen, wischt sie innen und außen ab und versieht sie, um ihnen einerseits eine größere Starrheit zu geben und um sie anderseits gegen überflüssiges,

wenn nicht schädliches Quetschen und Drücken zu schützen, mit einer starren Papierhülle. Diese fertigt man am besten so an, daß man sich Schreibpapierstreifen schneidet, die etwas breiter sind als der Länge des jeweiligen Schlauchstückes entspricht. Diese Streifen bestreicht man an ihrer ganzen Fläche mit einem Klebemittel, am besten Kleister, und rollt nach erfolgter Durchfeuchtung des Streifens das betreffende Schlauchstück, an einem Ende desselben beginnend, so ein, daß das Papier faltenlos und ohne irgendeinen Zwischenraum zu bilden den Schlauch in 5- bis 10facher Lage umhüllt. Nach 24stündigem Trocknen an einem kühlen Ort schneidet man die beiderseits vorstehenden dicken Papierränder mit einer scharfen Schere ab und verwahrt die Schläuche gebrauchsfertig an der Wage. Vor jedesmaliger Anwendung sind sie mit einem auf einen Draht aufgewickelten dünnen Wattebäuschchen, das mit einer minimalen Glycerinmenge imprägniert ist, innen auszuwischen. Es ist notwendig, danach mit einem trockenen, faserlosen Wattewickel durchzufahren, um jeglichen Überschuß von Glycerin zu entfernen.

Nichts ist nach dem Gesagten vielleicht näherliegend als der Gedanke, alle die geschilderten unangenehmen Eigenschaften der Schlauchverbindungen dadurch auszuschließen, daß man statt derselben die Aneinanderfügungen der einzelnen Apparate durch Schliffe vornimmt. So bestechend dieser Gedanke im ersten Momente seinerzeit auf mich wirkte, so sehr habe ich ihn schon in der allerersten Zeit der Entwicklung der Mikroanalyse auf Grund reiflicher Überlegung ablehnen müssen und erkannt, daß der Mikroanalyse im allgemeinen durch Vermeidung von Schliffen meist mehr gedient ist. Es freute mich daher außerordentlich, aus einem Schreiben des leider verstorbenen Schrader in Heidelberg vom 17. März 1917 zu entnehmen, daß er als erster die Verbindung durch Schliffe durchgeführt hat und sich überzeugen konnte, daß der Erfolg kein anderer war als der mit Kautschukschlauchverbindungen, die nach meinen Angaben behandelt und gehandhabt wurden. Trotzdem haben später Ernst Müller und Hertha Willenberg¹⁾ und andere die Aneinanderfügung der Apparate mit Schliffen beibehalten. Ich glaube, daß sich diese Neuerungen auf die Dauer nicht werden behaupten können, schon deshalb nicht, weil die Kautschukverbindungen bei gleicher Leistungsfähigkeit un-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 99 (1919), 34—44.

gleich billiger sind als Schliffe, die im Falle eines Bruches wahrscheinlich die Erneuerung der ganzen Garnitur notwendig machen. Auf die größere Schwierigkeit exakten Abwischens ist überdies schon früher hingewiesen worden.

Bemerken will ich noch, daß gegenwärtig die Firma Paul Haack in Wien einen für diese Zwecke in bezug auf Qualität und Dimension ausgezeichneten Schlauch in Handel bringt, bei dem man sich nach der Imprägnierung die Umwicklung mit Papier ersparen kann, weil er hinlänglich starr ist.

Über die bei der Ausführung der Analyse erforderlichen Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse.

Aus einigen im voranstehenden schon eingestreuten Bemerkungen geht hervor, daß für die quantitative Überführung einer organischen Substanz in die Endprodukte der Verbrennung eine gewisse minimale Berührungsdauer der entstehenden Gase und Dämpfe mit den glühenden Teilen der Rohrfüllung erforderlich ist, d. h., daß die Gasstromgeschwindigkeit im Verbrennungsrohr einen gewissen maximalen Wert nicht überschreiten darf. Durch zahlreiche Analysen anerkannt schwer verbrennlicher Substanzen, insbesondere des Cholesterins, Anthrachinons und ähnlicher Körper, wurde ermittelt, daß bei der Gasstromgeschwindigkeit von 3—4 cm in der Minute die Verbrennung sicher vollständig ist.

Eine Unzahl blinder Versuche hat ergeben, daß trotz Anwendung einwandfreien Sauerstoffes und gealterter Schläuche für die Zufuhr der Gase Gewichtszuwächse der beiden Absorptionsapparate erfolgen, wenn in denselben ein stark verminderter Druck herrscht. Hingegen fielen die gefundenen Zahlen an und für sich leicht verbrennlicher Körper zu niedrig gegenüber der Theorie aus, wenn in den Absorptionsapparaten, insbesondere aber an der Verbindungsstelle zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorcalciumrohr, ein höherer Druck herrschte als der Barometerstand. Es machte den Eindruck, als ob in dem ersten Falle durch die erwärmte Kautschukverbindung Kohlendioxyd und Wasser eingesaugt und in dem anderen Falle diese beiden verlorengegangen wären.

In dieser Richtung wurden einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse interessant genug sind, um hier angeführt zu werden. Kohlendioxyd wurde in einer Gasbürette über Quecksilber mit einem Kautschukschlauch, dessen Ende durch einen hineingesteckten Glasstab verschlossen war, abgesperrt. Schon nach wenigen Minuten konnte man eine Verminderung des Volumens wahrnehmen. Bei entsprechend langer Ausdehnung des Versuches verschwindet das Gas aus dem abgeschlossenen Raum bis auf einen geringen Gasrest trotz Entwicklung eines negativen Druckes von oft mehr als 200 mm Hg. Dieselbe Erscheinung, nur etwas abgeschwächt und zeitlich verzögert, ist auch bei Verwendung von Schläuchen zu beobachten, die zuvor schon in der besprochenen Weise durch Behandlung mit geschmolzenem Rohvaselin im Vakuum mit diesem erschöpfend imprägniert worden waren. Schließt man hingegen in der Gasbürette über Quecksilber ein kohlendioxydfreies Luftvolumen mit einem Schlauche ab, der längere Zeit unter Kohlendioxyddruck stand und durch den man nur wenige Sekunden Luft durchgesaugt hatte, um das Kohlendioxyd wenigstens aus seinem Lumen zu entfernen, so findet man auch nach mehrstündiger Versuchsdauer höchstens eine Änderung des Quecksilberniveaus von 1—2 mm. Daraus folgt, daß von Kautschuk absorbiertes Kohlendioxyd außerordentlich rasch an die reine Luft beim Durchsaugen abgegeben worden ist, d. h. die Wanderung des Kohlendioxydes erfolgt im Kautschukkolloid in der Richtung vom höheren zum niedrigeren Kohlendioxydpartiardruck sehr rasch.

Diese Versuche lehren, daß das elektive Vermögen des Kautschuks, Kohlendioxyd aufzunehmen und es in der Richtung nach der niedrigeren Konzentration hin abzugeben, durch die Imprägnation mit Vaseline höchstens eine Schmälerung erfährt, während ihm seine sonstige Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und Wasser abzugeben, durch dieses Verfahren nahezu völlig geraubt wird; denn derart behandelte Schläuche geben auch im blinden Versuch höchstens eine Menge von 0,02—0,04 mg Wasser trotz Erhitzens über dem heißen Schnabel des Verbrennungsrohres an das Chlorcalciumrohr ab.

Aus diesen Erfahrungen folgt aber weiter, daß in die Verbindungsschläuche während der kurzen Dauer der Verbrennung etwa eingedrungenes Kohlendioxyd durch den nachfolgenden kohlen-

dioxydfreien Luftstrom nahezu restlos der Substanz des Kautschuks entzogen wird. Aus diesen Rücksichten wäre also ein Druckausgleich durch die Mariottesche Flasche völlig entbehrlich und überflüssig. Anders hingegen steht es mit der nach oftmaligem Gebrauch auch bei imprägnierten Schlauchstücken auftretenden Mangelhaftigkeit des dichten Verschlusses, die sich oft plötzlich und unbemerkt einstellt. In solchen Fällen muß es selbstverständlich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei blinden Versuchen und Analysen bei einem Überdruck im Inneren zu einem Austritt, d. h. einem Verlust von Kohlendioxyd kommen, so wie es bei einem Sinken des Innendrucks unter den Wert des jeweiligen Barometerstandes zum Einsaugen feuchter Luft kommen muß.

In diesem Falle handelt es sich also um Verluste oder Zuwächse, die auf das Vorhandensein von Undichtigkeiten der Schlauchverbindungen zurückzuführen sind: seien es nun capillare Risse, die im Laufe der Benützung entstanden sind, oder eine von Haus aus vorhandene Porosität der Schläuche. In jedem Falle ist während des Gebrauches das Schlauchstück zwischen dem Schnabel und dem Chlorecalciumrohr infolge der Erwärmung größeren Schädigungen ausgesetzt als die Schlauchverbindung zwischen beiden Absorptionsapparaten.

Die Anwendung der Mariotteschen Flasche ermöglicht es uns, auch bei mangelhafter Dichte der Kautschukverbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr, die aus der Verbrennung der zu analysierenden Substanz hervorgehenden Produkte ohne Verlust und ohne fälschlichen Zuwachs in den Absorptionsapparaten immer noch sicher zu gewinnen.

Die Mariottesche Flasche ist also eine Sicherheitsvorkehrung¹⁾, welche uns in die Lage versetzt, völlig unbesorgt um die exakte Dichte der Verbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr an die Analyse heranzutreten, und bietet uns noch manche andere Vorteile:

¹⁾ Höchst bemerkenswert ist, daß A. Schoeller (Zeitschr. f. angew. Chemie, 34. Jahrg., 1921, Nr. 93 vom 22. Nov., S. 582, die Vorteile der Mariotteschen Flasche selbst für die Blumerschen Absorptionsapparate betont, die dem Gasstrom doch nur einen sehr geringen Widerstand entgegensetzen.

1. Können wir nach erfolgter Verbrennung der Substanz genau die Luftmenge an dem abtropfenden Wasser messen, wodurch wir die Gewähr dafür haben, daß auch alles bei der Verbrennung entstandene Wasser in das Chlorcalciumrohr hinübergetrieben worden ist, was sonst ohne Mariottesche Flasche bei wasserstoffreichen Verbindungen kaum gelingen würde, da das in die undichten Stellen unter dem Überdruck hineingetriebene Wasser daraus kaum mehr restlos zu gewinnen ist;

2. gestattet sie uns eine bequeme Eichung des Blasen Zählers;

3. benützen wir sie, um durch die Absorptionsapparate nach deren Füllung einen langsamen Luftstrom durchzusaugen; und

4. um den leeren Teil des Rohres von seiner offenen Mündung aus vollständig auszulühen.

Vergegenwärtigen wir uns die Druckverhältnisse in dem ganzen System, so wird der im Druckregler durch die Niveaudifferenz angezeigte Gasdruck von da angefangen bis in das Verbrennungsrohr zu der Stelle, wo der dreifache Asbestpfropf (Bremspfropf) hinter dem Bleisuperoxyd sitzt, annähernd ungeschwächt fortbestehen. Infolge der hohen Gasreibung, die dieser Pfropf hervorruft, gestattet er einerseits in gleichen Zeiten nur gleichen Gasquantitäten den Durchtritt und bedingt anderseits einen plötzlichen Druckabfall, der annähernd ungeändert bis zur ersten Verjüngung des Chlorcalciumrohres zur Abszissenachse parallel verlaufend vorzustellen ist. Denken wir uns den Barometerstand in einem rechtwinkelig geradlinigen Koordinatensystem mit der Ordinate Null eingetragen, so würde, wenn der Schnabel des Verbrennungsrohres offen stünde, also kein Absorptionsapparat daran angeschlossen wäre, das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und Schnabelspitze annähernd mit der Abszissenachse zusammenfallen. Fügen wir aber die Absorptionsapparate an den Schnabel an, dann wird infolge der unvermeidlichen hohen Gasreibung in den Apparaten die Geschwindigkeit des Gasstromes eine geringere und infolge des gesteigerten Innendruckes die Drucklinie mit einer positiven Ordinate parallel zur Abszissenachse verlaufen. Um diese positiven Ordinatenwerte wieder auf den Wert Null an dieser Stelle zu bringen, um also das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und erster kapillarer Verjüngung des Chlorcalciumrohres wieder in die Abszissenachse zu verlegen, ist es notwendig, am Ende des Natronkalkrohres einen verminderten Druck konstant wirken zu lassen.

Diese Überlegungen führten eben zur Anwendung der Mariotteschen Flasche, deren Handhabung zur Herstellung der erforderlichen Druck- und Gasgeschwindigkeitsverhältnisse in den nachstehenden drei Regeln angeführt werden soll:

I. Durch Verbindung des Schnabels der Verbrennungsröhre mit der Mariotteschen Flasche ermittelt man jene Blasenfrequenz, bei der 3—4 ccm den Querschnitt der Röhre in der Minute passieren, gemessen im Meßzylinder am abfließenden Wasser. (Diese Stromgeschwindigkeit ist durch unendlich viele Stellungen des Druckreglers bei entsprechenden Neigungen des Hebels an der Mariotteschen Flasche zu erzielen.)

II. Nach Lösen der Verbindung mit der Mariotteschen Flasche stellt man den Druckregler so ein, daß man die unter I. ermittelte Blasenfrequenz dadurch wieder erzielt. Dieser Bedingung entspricht nur eine einzige Stellung des Druckreglers, die für dieses Rohr von nun ab beibehalten bleiben muß.

III. Wenn nun die Absorptionsapparate ohne die Mariottesche Flasche bei Beginn der Verbrennung angefügt werden, so tritt eine Verlangsamung der Blasenfrequenz ein. Durch Verbindung der Mariotteschen Flasche mit den Absorptionsapparaten und Handhabung ihres „Hebels“ überwindet man die Reibungswiderstände der Absorptionsapparate in dem Maße, daß dieselbe Blasenfrequenz wieder zustande kommt, wie sie in I. und II. ohne Absorptionsapparate festgestellt wurde. Weiters soll bemerkt werden, daß ein um etwa 5—10 mm stärkeres Saugen mit der Mariotteschen Flasche weniger nachteilig ist als das Zustandekommen eines positiven Innendruckes in den Absorptionsapparaten, was leicht zu Kohlenstoff- und Wasserstoffverlusten führt, während ein etwas stärkeres Saugen bei tadellosen Kautschukverbindungen eher noch korrekte Werte liefert, weil der imprägnierte Schlauch fast nichts abzugeben vermag und weil sich zum negativen Innendruck der Absorptionsapparate noch die konzentrisch wirkenden elastischen Schlauchkräfte addieren, um kleine Undichtigkeiten zu verschließen. Hingegen erhält man bei etwas schadhafte gewordenen Kautschukverbindungen, und dies betrifft namentlich das Stück zwischen Schnabel und Chlorcalciumrohr, bei noch stärkerem Saugen mit der Mariotteschen Flasche unbedingt zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Aus dem Gesagten geht wohl deutlich hervor, welche hohe Wichtigkeit den Eigenschaften der Schlauchverbindungsstücke beizulegen ist, und daß wir in deren Imprägnation einerseits und der richtigen Anwendung der Mariotteschen Flasche andererseits die Mittel besitzen, ihre Mängel erfolgreich zu bekämpfen. Da uns infolge des Weltkrieges immer minderwertigere Schlauchqualitäten zur Verfügung stehen werden, so scheint mir die Betonung dieser Umstände in der jetzigen Zeit noch besonders wichtig.

Für die Zukunft, in der uns wieder erstklassiges Schlauchmaterial zugänglich sein wird, möchte ich anführen, daß wir eher auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche als auf die Imprägnation werden verzichten dürfen. In diesem Falle hat man als sichernden Abschluß gegen feuchte Luft an das Natronkalkrohr nur jenes kleine senkrecht hängende Chlorcalciumrohr mit zwei rechtwinkelig gebogenen Ansatzröhrchen mittels eines Schlauchstückes anzufügen, das wir bisher immer am Ende des Schlauches der Mariotteschen Flasche zu demselben Zwecke verwenden. Hervorzuheben ist, daß an diesem Chlorcalciumrohr (Abb. 11) die rechtwinkelig gebogenen Ansatzröhrchen keinerlei capillare Verengungen oder sonstige Stromhindernisse bieten dürfen, weil nach dem Gesagten jede Druckerhöhung zu vermeiden ist. Aus demselben Grunde ist auch das Anbringen eines Blasenzählers an dieser Stelle nicht ratsam und außerdem überflüssig.

Das Ergebnis sämtlicher Bemühungen ist eine Apparatanordnung, in der auf Grund theoretischer Überlegungen eine Reihe von Bedingungen in weit vollkommenerer Weise erfüllt ist, als dies bei der bisher noch allgemein üblichen Makroanalyse zutrifft. Sie ermöglicht es, die Gase mit einer ganz bestimmten, leicht einstellbaren, empirisch ermittelten Stromgeschwindigkeit aus dem Verbrennungsrohr austreten zu lassen, und gewährleistet dadurch, daß jedes Stoffteilchen während einer bestimmten, stets gleich langen Zeitdauer mit der als allgemein zweckentsprechend erkannten Rohrfüllung („Universalfüllung“) in Berührung bleibt. Diese wurde durch einen nahe der Austrittsstelle der Gase aus dem Verbrennungsrohr angebrachten Bremspfropf erzielt. Seine Wirkung ist eine wesentlich andere als die einer Quetschhahnregulierung der Gase an der Eintrittsstelle in eine Ver-

brennungsröhre, in der keinerlei Stromhindernisse angebracht sind; denn diese Anordnung sorgt höchstens nur für eine Gleichmäßigkeit der Einströmung, nicht aber für eine gleichmäßige Berührungsdauer mit der glühenden Rohrfüllung. Da die genannten Leistungen des Bremspfropfes nur bei gleichbleibendem Druck möglich sind, und dieser durch einen an und für sich schwer und unsicher zu handhabenden Quetschhahn nicht immer leicht zu erreichen ist, wurde dies durch Anwendung eines kleinen gläsernen Glockengasometers (Druckregler) erzielt, der jederzeit den für die beabsichtigte Geschwindigkeit erforderlichen Druck zu kontrollieren gestattet und eine Überschreitung desselben ganz unmöglich macht.

Die Anstellung blinder Versuche

ist zum Zwecke der Feststellung des tadellosen Zustandes einer gegebenen Apparatanordnung sowie zur Ermittlung vorhandener Fehler unerlässlich.

Der blinde Versuch wird so angestellt wie im Ernstfalle eine Analyse, nur mit dem Unterschiede, daß man kein Schiffchen einführt und auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche in diesem Falle aus dem Grunde verzichtet, weil von einem etwaigen Gewichtszuwachs des Natronkalkrohres infolge Nichtanwendens der Druckausgleichung durch die Mariottesche Flasche nur ein verschwindend kleiner Teil verloren gehen kann. Da man stets aus flüssiger Luft bereiteten Bombensauerstoff und aus dem Freien genommene Luft zur Füllung der Gasometer nimmt, so wie man auch als Zuleitungen nur gealterte Schläuche verwendet, so kommt der blinde Versuch eigentlich heute nur mehr zur Beurteilung dessen in Anwendung, ob ein frisch gefülltes oder schon lange nicht mehr gebrauchtes Rohr genügend lange ausgeglüht worden ist. Namentlich bei frisch gefüllten Röhren beobachtet man oft nach vielstündigem Ausglühen ganz beträchtliche Zuwächse des Chlorcalcium- und Natronkalkrohres. In diesem Falle ist die Ursache des Gewichtszuwachses beim Natronkalkrohr zweifellos auf das Bleisuperoxyd zurückzuführen, welches außer der Eigentümlichkeit, Wasser adsorbiert zu halten, auch die Eigenschaft hat, die letzten Anteile von Salpetersäure, die bei seiner Reinigung benützt worden sind, lange zurückzuhalten. Aus diesem Grunde glühen

wir neugefüllte Röhren im raschen Luft- oder Sauerstoffstrom, bevor der erste blinde Versuch angestellt wird, mindestens einen Tag lang aus. Seit Einführung des Bleisuperoxydasbestes läßt sich die volle Reinheit des neugefüllten Rohres bereits in 1—2 Stunden erreichen. Auch das Bleichromat scheint zu solchen Zuwächsen Anlaß geben zu können, wenn es nicht vor dem Einfüllen in einer Schale tüchtig ausgeglüht worden ist.

Nicht jeder Gewichtszuwachs der Absorptionsapparate ist ein Beweis für einen mangelhaften Zustand der Rohrfüllung oder der Gase und ihrer Zuleitungswege, sondern auch andere Einflüsse, die ganz besondere Beachtung verdienen, können derartige fehlerhafte Gewichtszuwächse verursachen. Von diesen sind in erster Linie anzuführen: überflüssig starkes Glycerinieren der Schlauchverbindungsstücke und mangelhaftes oder fehlerhaft ausgeführtes Abwischen der Absorptionsapparate nach Beendigung des Versuches. Gerade letzterer Umstand ist beim Anfänger oft Ursache zu hoher Analysenwerte. Außer diesen groben Fehlern sei aber hier noch ganz besonders auf zwei Einflüsse hingewiesen, die auch den Geübten unvermutet in Verlegenheit setzen können. Das ist erstens eine wesentlich tiefere Temperatur des Wägungsraumes, wodurch es beim Abkühlen der Apparate zur Aspiration feuchter Zimmerluft kommt, und zweitens eine mangelhafte Übereinstimmung in der Trocknungsfähigkeit der Füllung beider Absorptionsapparate und der Füllung des U-Rohres mit dem Blasenähler. Lange blieb uns dieser Einfluß unerkannt, weil bei dem oftmaligen Gebrauch die Füllungen unserer Apparate in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen gewechselt wurden. Ganz anders steht aber die Sache, wenn gefüllte Apparate längere Zeit unbenutzt, wenngleich mit Schlauchkappen verschlossen, liegen bleiben. Dann kommt es zu einer Ausgleichung des Wassergehaltes im ganzen Bereiche ihrer Füllung, so daß z. B. in einem solchen benützt gewesenen Chlorcalciumrohr Wasser von der Eintrittsstelle des Gasstromes gegen die Austrittsstelle hin wandert und bei neuerlicher Benützung der durchtretende Gasstrom nicht mehr jenen Grad von Trockenheit erlangt, der ursprünglich damit zu erzielen war, und daß ein daran angeschlossenes, aber vollkommen frisch gefülltes Natronkalkrohr einen mehr oder weniger beträchtlichen Gewichtszuwachs im blinden Versuch erfährt. Wiederholt man in einem solchen Falle unter sonst korrekten Bedingungen den blinden Versuch mit ver-

tauschten Absorptionsapparaten, so wird wohl das an den Schnabel des Verbrennungsrohres in diesem Falle anstoßende Natronkalkrohr einen Gewichtszuwachs, das Chlorcalciumrohr hingegen keinen anzeigen, und eine mit diesen Apparaten sonst korrekt ausgeführte Analyse wird einen auffallend niedrigen Wasserstoffwert und einen viel zu hohen Kohlenstoffwert aufweisen. Ist hingegen im Chlorcalciumrohr die Füllung erneuert worden, im Natronkalkrohr aber trotz wiederholten Gebrauches nur der Natronkalk und nicht das Chlorcalcium und hat das schon belastete U-Rohr auch keinerlei Neufüllung erfahren, so wird man mit solchen Apparaten im blinden Versuch einen beträchtlichen Gewichtszuwachs am neugefüllten Chlorcalciumrohr feststellen können, während das Natronkalkrohr keinerlei Zuwachs aufweisen wird. Annähernd dasselbe Verhalten wird sich darauf aber auch im blinden Versuch mit vertauschten Absorptionsapparaten zeigen und eine mit solchen Apparaten ausgeführte Analyse wird trotz richtiger Ausführung zu hohe Wasserstoffwerte und zu niedrige Kohlenstoffwerte zeigen.

Aus diesem Grunde benützen wir zur Füllung der Absorptionsapparate wie des U-Rohres mit dem Blasenähler stets dasselbe hirsekorngroße Chlorcalciumpräparat aus einer und derselben Flasche mit eingeriebenem, vaseliniertem Stöpsel. Man scheue nicht die Mühe, nach jeder mehrwöchigen Arbeitsunterbrechung die Absorptionsapparate sowohl wie das U-Rohr mit dem Blasenähler vollkommen neu zu füllen. Man erspart sich durch diese kleine Aufmerksamkeit viele bittere Enttäuschungen.

Verschiedene Betrachtungen.

Im nachfolgenden will ich eine Reihe von Gedanken zum Ausdruck bringen, welche für den Anfänger, der sich die Methoden zueigen machen will, zwar untergeordnetes Interesse besitzen, die aber im Laufe der Ausarbeitung der mikroanalytischen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bestimmend und richtunggebend waren. Es sind dies Betrachtungen erstens über den Einfluß mangelhafter Schlauchverbindungen auf das Analysenresultat unter verschiedenen Bedingungen und zweitens solche über die Beziehungen zwischen Druck, Geschwindigkeit des Gasstromes und der Konstruktion der Absorptionsapparate.

Die Fehler, die im Gewichte des Natronkalkrohres bei Verwendung nicht imprägnierter, etwas poröser, aber durchaus noch nicht schwer beschädigter Schlauchverbindungen infolge Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche entstehen, betragen bis zu 0,05 mg. Es ist klar, daß unter diesen Umständen brauchbare Analysenresultate bei Substanzmengen unter 5 mg nur dann zu erhalten sind, wenn man sich im Bereiche von sich kompensierenden Fehlern bewegt, wenn z. B. die Gase nicht einwandfrei sind oder wenn nicht gealterte, gute, neue Kautschukschläuche für die Gaszuleitung oder endlich wenn Absorptionsapparate zur Verwendung kommen, die annähernd gerade jene Zunahme während der Auskühlungsdauer zeigen, die den Fehlbetrag wegen Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche ausgleichen.

Bei Anwendung größerer Substanzmengen, etwa 10 mg wird aber der besprochene Einfluß schon so klein werden, daß die dadurch bedingten Abweichungen der gefundenen Zahlen weit innerhalb der zulässigen Fehlergrenze fallen.

Folgende Überlegungen erhärten die Richtigkeit dieser Anschauung: bei Verwendung von 2,727 mg Substanz entspricht 0,01 mg Kohlendioxyd 0,1% Kohlenstoff. Da es der Geübte dahin bringen wird, mit meinen Absorptionsapparaten eine reproduzierbare Gewichtskonstanz bis auf 0,005 mg zu erzielen, so wird es verständlich, daß unter Berücksichtigung aller von mir erhobenen Einflüsse bei Verbrennung von rund 1,000 mg noch korrekte Analysenwerte gefunden worden sind; denn bei Anwendung von 1,363 mg entspricht ein Fehler von 0,005 mg im Gewichte des Natronkalkrohres erst einer Abweichung von 0,1% Kohlenstoff im Resultate.

Um wieviel weniger die verschiedenen fehlerbedingenden Einflüsse das Analysenresultat bei Vergrößerung der Substanzmenge ändern können, lehrt dieselbe Betrachtungsweise: bei Verwendung von 11,908 mg Substanz bedingt erst ein Falschgewicht von 0,04 mg Kohlendioxyd einen Fehler von 0,1% Kohlenstoff, bei 13,655 mg ein Fehler von 0,1 mg (!) Kohlendioxyd erst eine Abweichung von 0,2% im Kohlenstoffwerte. Unter diesen Umständen, d. h. bei 13,6 mg Einwage können wir aber schon frisch entwickelten Sauerstoff heiß durch einen Kautschukschlauch in den Vorratsgasometer einleiten und neue, nicht gealterte Kautschukschläuche verwenden, ohne gerade befürchten zu müssen, daß die erlaubte Fehlergrenze wesentlich oder überhaupt überschritten werde.

So sehr diese Überlegungen zugunsten der Vergrößerung der Substanzmengen sprechen, sind es hingegen andere Umstände, die den kleinen Substanzmengen im Bereiche von etwa 2—5 mg den Vorzug geben. Dieser Fall tritt namentlich dann ein, wenn neben Stickstoff auch Halogene und Schwefel am Aufbau der zu analysierenden Substanz beteiligt sind, weil das restlose Zurückhalten jener im Natronkalkrohr absorbierbaren Gase bei Anwendung dieser kleineren Einwagen, selbstverständlich unter Einhaltung aller der ermittelten notwendigen Bedingungen, bei meiner Art der Rohrfüllung so sicher erfolgt, daß die Leistungsfähigkeit der Füllung die längste Lebensdauer eines solchen Verbrennungsrohres (zwischen 200 und 300 Analysen) weit überdauert. Bei Verbrennung größerer Mengen solcher Substanzen würde sich aber die Füllung vorzeitig erschöpfen. Auch wenn wir von der Dauerhaftigkeit des Rohres und seiner Füllung vollkommen absehen, ist der Umstand allein, daß die Verbrennung größerer Substanzmengen die Aufmerksamkeit des Experimentators überflüssigerweise länger beansprucht, so daß es infolge Ungeduld oft leicht zu Fehlern schwerster Art kommt, Grund genug, die kleineren Einwagen zu bevorzugen.

Es ist ganz selbstverständlich, daß die Schlauchverbindungsstellen bei Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche unter um so größerem Drucke stehen, je größer die Gasstromgeschwindigkeit ist, und daß der Unterschied gegenüber dem Barometerstande um so mehr verschwinden wird, je geringer die Geschwindigkeit der im ganzen System sich bewegenden Gase ist. Daraus folgt aber, daß man bei der außerordentlich geringen Gasgeschwindigkeit von etwa 1—2 ccm in der Minute schon auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche auch bei nicht ganz einwandfreien Schläuchen bei der Analyse verzichten kann; denn bei dieser Gasgeschwindigkeit bleibt die Frequenz der Blasenfolge im Blasenähler fast gleich, ob nun die Absorptionsapparate an das Verbrennungsrohr angefügt sind oder nicht. Die Anwendung einer so geringen Gasstromgeschwindigkeit (1—2 ccm in der Minute) empfiehlt sich aber aus dem Grunde nicht, weil dabei die Abführung der aus der Verbrennung der Substanz hervorgehenden Gase und Dämpfe in der Stromrichtung auf große Schwierigkeiten stößt und es oft zum Zurückschlagen derselben in der umgekehrten Richtung kommt, was insbesondere bei sublimierenden Körpern leicht wahrzunehmen

ist. Bei einer Gasstromgeschwindigkeit von 3—4 ccm in der Minute, wie wir sie stets mit größtem Vorteil anwenden, kommt es aber schon zu einer Druckerhöhung an den Kautschukverbindungen, die sich sehr gut aus der sehr merklichen Herabminderung der Blasenfrequenz nach Anfügen der Absorptionsapparate erschließen läßt. Die geringste Mangelhaftigkeit der Kautschukverbindungen, wie feinste kapillare Undichtigkeiten, wird durchströmendem Kohlendioxyd einen willkommenen Anlaß bieten, in eben schon merklicher Menge auf Abwege zu geraten. Demzufolge wird in einem solchen Falle, wenn der blinde Versuch auch völlig korrekte Werte, d. h. keinerlei Zuwachs, insbesondere am Natronkalkrohr aufweist, eine ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche im übrigen korrekt ausgeführte Analyse einer reinen Substanz einen gegenüber dem theoretischen Werte mindestens um einige zehntel Prozent zu niedrigen Kohlenstoffwert liefern.

Anders steht hingegen die Sache, wenn trotz Anwendung einiger Sorgfalt auch nach längerem Ausglühen des hergerichteten Verbrennungsrohres der blinde Versuch noch immer einen geringfügigen Gewichtszuwachs des Natronkalkrohres aufweist, weil irgendwo im ganzen System noch eine Kohlenstoffquelle sich befindet, sei es, daß statt frischer Luft mit Dämpfen organischer Lösungsmittel geschwängerte Laboratoriumsluft in den Luftgasmeter eingefüllt wurde oder daß nicht sorgfältig gealterte Schläuche angewendet worden sind oder das Bleisuperoxyd oder vielleicht auch das Bleichromat ihre saueren Bestandteile noch nicht vollkommen abgegeben haben. In einem solchen Falle wird eben der blinde Versuch mit und ohne Mariottesche Flasche noch einen Gewichtszuwachs bis etwa zu 0,03—0,05 mg aufweisen, die im übrigen korrekt durchgeführte Analyse einer einheitlichen Substanz bei richtiger Anwendung der Mariotteschen Flasche einen um einige zehntel Prozente gegenüber der Theorie höheren Kohlenstoffwert zeigen, hingegen die Analyse derselben Substanz ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche einen annähernd mit dem theoretischen Werte scharf übereinstimmenden Kohlenstoffwert aufweisen. Es ist klar, daß dieser zwar richtige Wert nur dem Umstande zu verdanken ist, daß zwei mit entgegengesetzten Vorzeichen versehene Fehler einander kompensieren.

Außer der Herabsetzung der Stromgeschwindigkeit gibt es aber noch ein zweites Mittel, um eine Druckbelastung der Kautschuk-

verbindungen in ihrem Innern zu vermeiden: die Herabsetzung der Stromhindernisse in den Absorptionsapparaten. Diese Herabsetzung erfolgt mit Leichtigkeit dadurch, daß die kapillaren Verjüngungen der Ansatzröhrchen sowie die kapillaren Öffnungen in den beiden Glaswänden derselben, welche den zu füllenden Innenraum gegen die Vorkammern abgrenzen, etwas weiter gemacht werden. Diese Erweiterung des Strombettes an den genannten Stellen hat aber notwendigerweise eine größere oder geringere Schädigung der Gewichtskonstanz solcher Apparate zur Folge. Man kann allerdings Absorptionsapparate mit verhältnismäßig weiteren Durchtrittsstellen, also geringerem Widerstand dann langewichtskonstant erhalten, wenn man die Vorkammern derselben größer macht. Dieses Kompensationsmittel kann aber aus verschiedenen Gründen nur in beschränktem Maße angewendet werden, da die Vergrößerung der Vorkammerräume eine Reihe anderer Unbequemlichkeiten und Einflüsse nach sich zieht: so erfordert z. B. die Vertreibung des Wassers aus der Vorkammer des Chlorcalciumrohres in dessen Innenraum dann mehr Aufmerksamkeit während der Analyse. Eine große Vorkammer am anderen Ende, die sich während des Auskühlens an der Wage vor Ausführung der Analyse mehr oder weniger leicht mit feuchter Luft gefüllt hat, würde durch Übertritt dieser in das Natronkalkrohr während der Analyse eine merkliche, aber fehlerhafte Gewichtszunahme des letzteren bedingen. Nur die an der Austrittsstelle des Gasstromes befindliche Vorkammer des Natronkalkrohres kann, ohne einen schädlichen Einfluß befürchten zu müssen, stark vergrößert werden. Solche Apparate zeichnen sich sogar durch ganz besonders große Gewichtskonstanz aus. Für die Vorkammer der Eintrittsstelle des Gasstromes am Natronkalkrohr, also für den Innenraum eines Stöpsels, gilt aber dieselbe Überlegung wie für den Stöpselraum des Chlorcalciumrohres. Aus der Erfahrung hat sich nun ergeben, daß bei einem Durchmesser der verengten Stellen an den Absorptionsapparaten von 0,2 bis höchstens 0,3 mm die Vorkammern nicht weniger als ein Zwölftel des zur Füllung bestimmten Innenraums betragen sollen, wenn sie eine hinreichend einwandfreie Gewichtskonstanz zeigen sollen. Bei der genannten Dimension der kapillaren Durchtrittsöffnungen für den Gasstrom ist die Drucksteigerung im Innern der Apparate nicht mehr sehr beträchtlich; denn die Blasenfrequenz erleidet durch das Anfügen

solcher Absorptionsapparate an den Schnabel des Verbrennungsrohres eine nur geringfügige Verminderung und die Analysenergebnisse, die sich damit ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche erzielen lassen, sind leidlich gut, wenn sonst alle Bedingungen einwandfrei sind: der Kohlenstoffwert ist in der Regel noch gut brauchbar, obwohl ein wenig zu niedrig, der Wasserstoffwert meist weniger befriedigend, weil zu niedrig, denn das Wasser wird an der Verbindungsstelle zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und Chlorcalciumrohr entweder, soweit es schon kondensiert ist, in die feinsten kapillaren Ritzen der Schlauchverbindung hineingetrieben oder es diffundiert als Dampf infolge seines niedrigeren Molekulargewichtes gegenüber dem der Kohlensäure (18:44) auf diesen Abwegen in der Schlauchverbindung weiter.

Diese Betrachtungen mögen genügen, um zu zeigen, daß in der Konstruktion der Absorptionsapparate eine Reihe von Bedingungen, mitunter gegensätzlicher Wirkung, berücksichtigt sein müssen, um den vollen Erfolg zu sichern. Merkwürdig dabei ist, daß ich sozusagen instinktiv schon im Jahre 1911 die ersten ihren Zweck vollkommen erfüllenden Absorptionsapparate gebaut habe und daß erst die vielfachen nachträglichen Abänderungen derselben zu den eben mitgeteilten Erkenntnissen und Ergebnissen geführt haben.

Wählt man die kapillaren Durchtrittsöffnungen an den Absorptionsapparaten noch enger als 0,2—0,3 mm, bei sonst gleichbleibenden Dimensionen, also etwa 0,1 mm und darunter, so werden die Verhältnisse infolge wesentlich erhöhter Drucksteigerung im Innern, die sich an der auffallenden Herabsetzung der Blasenfrequenz erkennen läßt, für die quantitative Gewinnung der Verbrennungsprodukte noch ungünstiger. Namentlich gilt dies von den beiden capillaren Verjüngungen des Chlorcalciumrohres an seiner dem Schnabel zugekehrten Seite, weil es hier, wenn ihr Durchmesser unter 0,2 mm sinkt, oft sehr leicht zum völligen Verschluß derselben durch ein Tröpfchen kondensierten Wassers kommt; die dadurch bedingte Unterbrechung der gleichmäßigen Bewegung des Gasstromes zieht meistens andere Folgen nach sich, die den Erfolg der Analyse ganz in Frage stellen. Sorgen wir jedoch für eine völlige Druckentlastung des Innern der Absorptionsapparate und damit auch ihrer Schlauchverbindungen, so

sind wie mit einem Schlage alle Nachteile verschwunden. Dieselbe Wohltat übt aber die Mariottesche Flasche durch ihre druckentlastende Wirkung auch dann aus, wenn Absorptionsapparate mit weniger engen Durchgangsöffnungen durch etwas mangelhafte, etwas rissig gewordene Schlauchstücke verbunden werden. Solche Mängel sind oft nicht sofort zu bemerken und daher halte ich die Anwendung der Mariotteschen Flasche nicht nur für den exakteren, sondern auch für den verlässlicheren Weg zum vollen Erfolg, natürlich bei sonst einwandfreien Bedingungen, insbesondere bei voller Reinheit des blinden Versuches in beiderlei Anordnung der Absorptionsapparate.

Überblicken wir die hier gemachten Betrachtungen, so ergibt sich, daß wir auf die erfolgreiche und klaglose Durchführung mikroanalytischer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen stets sicher zu rechnen haben, wenn wir außer für reine Gase und richtige Rohrfüllung dafür sorgen, daß die folgenden Bedingungen strenge eingehalten werden.

1. Der Trockenheitsgrad des in das Verbrennungsrohr eintretenden und des aus den beiden Absorptionsapparaten austretenden Gasstromes muß gleich groß sein. (Gleichwertigkeit des Chlorcalciums im U-Rohr und in den Absorptionsapparaten.)
2. Jedes brennbare Dampfteilchen muß mit der heißen Rohrfüllung die zur völligen Durchführung des beabsichtigten Reaktion erforderliche Zeit in Berührung bleiben. Dies gewährleistet einerseits der Bremspfropf, der in gleichen Zeiten nur gleichen Gasmen gen den Durchtritt gestattet, und anderseits der Druck, unter dem bei entsprechender Stellung des Druckreglers die Gase in das Verbrennungsrohr eintreten (Austrittsgeschwindigkeit 3—4 ccm in der Minute).
3. Es muß vermieden werden, daß Anteile der Verbrennungsprodukte entweder verloren gehen oder daß sich ihnen vor Eintritt in die Absorptionsapparate Stoffe anderer Herkunft beimengen. Die Erfüllung dieser Bedingung hängt ab: a) von der sorgfältigen Auswahl und richtigen Behandlung der Schlauchverbindungsstücke, b) von der Kongruenz der Dimensionen der mit ihrer Hilfe aneinander zu schließenden Glasteile der Absorptionsapparate und des Schnabels und c) davon, daß im Innern dieser Verbin-

dungsstellen kein vom jeweils herrschenden Barometerstande stark abweichender Druck herrscht. (Richtige Anwendung der Mariotteschen Flasche.)

Die Vorbereitung der Substanzen für die Analyse.

A. Feste Körper.

Bei dem Umstande, daß die Mehrzahl der zur Analyse gelangenden Körper in der Regel nicht hygroskopisch ist, kann man die Wägung der Substanz meist ohne weiteres im offenen Platinschiffchen vornehmen. Dieses wird in den vorgeschriebenen Dimensionen von der Platinschmelze Heraeus in Hanau a. M. in Handel gebracht. Für Substanzen, die Platin schädigen, wie z. B. stark halogen- und bleihältige, insbesondere aber alle, die Arsen enthalten, empfiehlt es sich, Mikroschiffchen aus Porzellan oder aus Hartglas zu verwenden. Vor jeder Verbrennung kocht man das Schiffchen in verdünnter Salpetersäure in einem Reagensglase aus, glüht es an einem Platinhäkchen hängend in der Flamme und bringt es auf einen kreisrunden Kupferblock von 40 mm Durchmesser mit oben schwach konkaver Fläche, wo das Schiffchen in wenigen Sekunden die Temperatur des Wägungsraumes annimmt. Diese Kupferblöcke stellt man sich am besten in kleine Handexsiccatoren, in denen man die gereinigten, gewogenen Schiffchen mit und ohne Substanz bis zum weiteren Gebrauch geschützt aufbewahrt.

Das vorbereitete Platinschiffchen nimmt man bei der Wage mit dem Kupferblock aus dem Exsiccator, stellt beide neben die linke Wagschale und überträgt es, indem man es mit der gereinigten Platinspitzenpinzette am Griffe faßt, auf die Wagschale. Den Kupferblock hat man vor der Wägung zu entfernen, denn auch etwaige geringe Temperaturunterschiede desselben gegenüber dem Wageninneren können eine Nullpunktsverschiebung bedingen. Nach erfolgter Wägung, die hier mit einer Genauigkeit von 0,001 mg mit größter Sorgfalt zu erfolgen hat, überträgt man das Schiffchen auf die rein abgewischte Seite des Analysenheftes und füllt mit Hilfe einer Federmesserspitze eine passende Menge der zu analysierenden Substanz in das Schiffchen ein. In der Regel wird man nicht weniger als 3, aber auch nie mehr als 5 mg Substanz für nötig halten. Größere Mengen zu verbrennen, ist nicht nur

überflüssig, sondern unter Umständen sogar nachteilig, weil die Aufmerksamkeit des Experimentators dadurch nur länger in Anspruch genommen wird. In besonderen Fällen wird man aber auch mit kleineren Mengen als 3 mg sein Auslangen finden; hat man sich durch einen blinden Versuch von der Tadellosigkeit sämtlicher Versuchsbedingungen überzeugt, so kann man im Notfalle sogar mit weniger als 2 mg Substanz brauchbare, korrekte Zahlen erhalten. Die kleinste Menge, von der bisher eine noch ganz gut stimmende Mikroanalyse ausgeführt worden ist, war rund 1 mg!!

Vor der Übertragung des gefüllten Schiffchens auf die Wage erfaßt man es wieder mit der Pinzette und pinselt es an der Unterseite und an den Seiten der Länge nach mit einem trockenen, durch Klopfen sorgfältig entstäubten Marderhaarpinsel ab, um

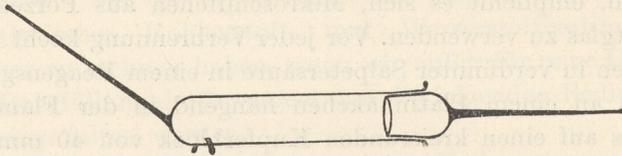


Abb. 12. Wägeglaßchen. (Natürl. Größe.)

etwa außen anhaftende Substanzteilchen zu entfernen. Die Wägung des mit der Substanz gefüllten Schiffchens hat mit derselben Genauigkeit wie die erste Wägung des leeren Schiffchens zu erfolgen. Nun bringt man wieder den Kupferblock neben die linke Wagschale, überträgt das Schiffchen auf den Block und beide in den Exsiccator.

Bei hygroskopischen Körpern ist man genötigt, sowohl das leere Schiffchen als auch dieses samt der Substanz in einem Wägeglaßchen (Abb. 12) unterzubringen. Wegen der hohen Wärmekapazität des Glases sind die Griffe an diesem Wägeglaßchen sehr dünn, um den Einfluß des Anfassens an diesen Stellen auf das geringste Maß zu beschränken. Das Wägeglaßchen selbst soll weder im Exsiccator noch bei hoher Temperatur getrocknet werden. Man verwahrt es am besten im Wagengehäuse, wo es stets mit richtiger Temperatur und Feuchtigkeitssättigung für die Wägung bereit bleibt.

Ist man genötigt, hygroskopische Substanzen im Vakuum über Schwefelsäure zu trocknen, so empfiehlt es sich, die in das Schiff-

chen schon eingewogene, noch nicht getrocknete Substanz ins Vakuum zu stellen, denn diese kleine Menge trocknet rascher und eine neuerliche Wasseraufnahme wird durch Wegfallen des nachträglichen Einfüllens vermieden, wenn man sich damit beeilt, das Schiffchen rasch in das Wäagegläschen einzuführen und dieses zu verschließen.

Hat man die Trocknung bei höherer Temperatur, aber gewöhnlichem Druck durchzuführen, so bedient man sich mit großem Vorteile des sogenannten Trockenblockes (Abb. 13), eines etwas größer dimensionierten Kupfer- oder Aluminiumblockes, als es die schon erwähnten Wäageblöcke sind. Er ist eben-

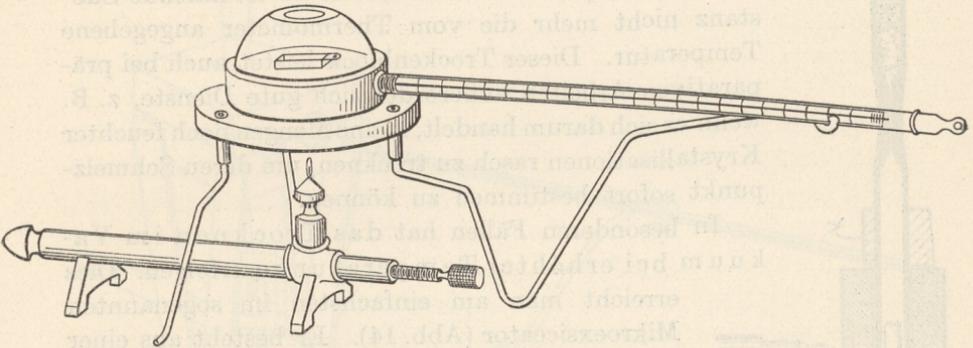
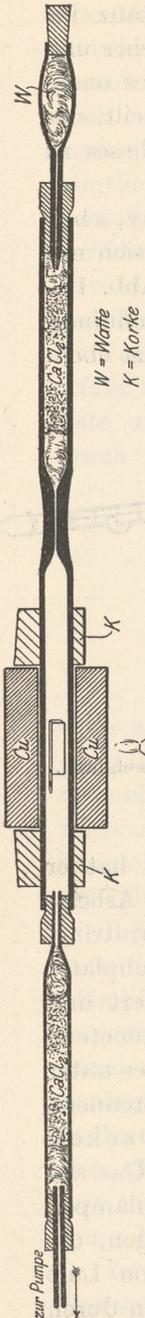


Abb. 13. Trockenblock mit Mikrobrenner und Thermometer in Verwendung.
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

falls mit einer konkaven Oberseite versehen; außerdem hat er eine radiäre Bohrung, in die ein Thermometer mittels eines Asbestpapierstreifens eingesetzt wird. Er ruht auf einem Eternitring, der durch drei Füße in der Höhe von 5 cm über der Tischplatte gehalten wird. Einer diese Füße ist nach oben verlängert und dient als Stütze für den herausragenden Teil des Thermometers. Die Erwärmung erfolgt durch die entleuchtete Flamme eines unter dem Kupferblock auf der Tischplatte stehenden Mikrobrenners, seiner eigentümlichen Form und Gestalt wegen auch „Dackelbrenner“ genannt. Das Wesentliche daran ist, daß das Gas aus einer Specksteindüse austritt, wie sie bei den Acetylenlampen Verwendung finden. Infolge der vier seitlichen Bohrungen, die diese Düsen auszeichnen, kommt es zur Beimengung von Luft und daher zur Entleuchtung der Gasflamme. Diese kann durch

Abb. 14. Mikroexsiccator. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

eine feine Einstellschraube bis auf die Größe eines Stecknadelkopfes, ohne zu verlöschen, verkleinert werden. Infolge dieser Regulierungsmöglichkeit gelingt es, innerhalb weniger Grade die Temperatur konstant zu erhalten. Bei der Verwendung, z. B. bei Krystallwasserbestimmungen, wird die im Schiffchen mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen abgewogene Substanz mitten auf die konkave Fläche des Trockenblockes gestellt und mit einem umgekehrten gläsernen Abdampfschälchen bedeckt. Die Temperaturangaben des Thermometers sind bis 150 Grad hinreichend genau; bei höheren Temperaturen erreicht die zu trocknende Substanz nicht mehr die vom Thermometer angegebene Temperatur. Dieser Trockenblock leistet auch bei präparativen Arbeiten außerordentlich gute Dienste, z. B. wenn es sich darum handelt, kleine Mengen noch feuchter Krystallisationen rasch zu trocknen, um deren Schmelzpunkt sofort bestimmen zu können.

In besonderen Fällen hat das Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur zu erfolgen. Dies erreicht man am einfachsten im sogenannten Mikroexsiccator (Abb. 14). Er besteht aus einer 240 mm langen, 10 mm im äußeren Durchmesser messenden Röhre, deren Wandung in ihrer Längsmittle vor der Flamme so stark zusammengestaucht wurde, daß nur eine haarfeine Kapillare als Lumen übrigbleibt. In deren eine Hälfte füllt man auf eine mehrfache Lage fest gepreßter Watte gekörntes Chlorcalcium in etwa 50 mm Höhe und hält dieses mit einer neuerlichen Lage gepreßter Watte fest. Die offene Mündung dieser Röhrenhälfte verschließt man mit einem passenden Kautschukschlauch, durch den eine haarfeine Thermometerkapillare hindurchgesteckt ist. An dieser befindet sich überdies noch eine olivenförmige Auftreibung, die mit festgestopfter Watte ausgefüllt wird. Die leer gebliebene Hälfte besagter Röhre dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu trocknenden Substanz. Ihr offenes Ende wird ebenfalls mit einem Kautschukschlauchstück dicht ver-

geschlossen, durch das das eine Ende eines kleinen mit Chlorcalcium gefüllten Rohres gesteckt ist. Sein anderes Ende dient zum Anschluß an die Pumpe. Evakuiert man nun, so sinkt der Druck in dem Raume, in dem sich die zu trocknende Substanz im Schiffchen befindet, auf jenes Minimum, welches die verwendete Wasserstrahlpumpe überhaupt zu erzielen vermag, vorausgesetzt, daß die früher genannten Kapillaren fein genug sind.

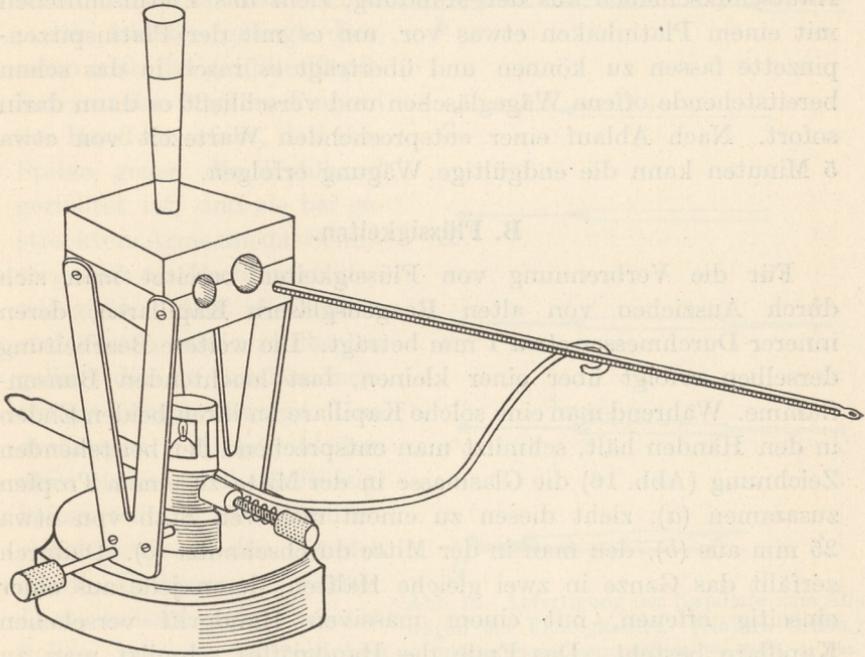


Abb. 15. Sog. Regenerierungsblock. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

Sie sollen ja nur eine minimale, aber beständige Bewegung im Trocknungsraume durch Eintritt kleinster Mengen getrockneter Luft gestatten. Das Erhitzen der Substanz im Mikroexsiccator erfolgt durch Einlegen desselben in den Kupferblock (Regenerierungsblock), der auch zum Trocknen der Halogenröhrchen Verwendung findet und dort des näheren beschrieben ist (Abb. 15). Um daselbst ein Rollen um die Längsachse und damit ein Umfallen des Schiffchens zu verhindern, sind über der Röhrenhälfte mit der zu trocknenden Substanz zwei streng passende Korke angebracht, die durch festes Anpressen an den Kupferblock eine

Drehung unmöglich machen. Überdies sind an beide Korkeflächen angefeilt, die es ermöglichen, den Mikroexsiccator samt Schiffchen und Substanz auf die Tischplatte zu legen, ohne daß er rollt.

Nach Abstellen der Pumpe wartet man einige Minuten, um den Druckausgleich erfolgen zu lassen, bringt den noch warmen Mikroexsiccator zur Wage, entfernt das Chlorcalciumrohr mit dem Kautschukschlauch aus der Mündung, zieht das Platinschiffchen mit einem Platinhaken etwas vor, um es mit der Platinspitzenpinzette fassen zu können und überträgt es rasch in das schon bereitstehende offene Wäggläschen und verschließt es dann darin sofort. Nach Ablauf einer entsprechenden Wartezeit von etwa 5 Minuten kann die endgültige Wägung erfolgen.

B. Flüssigkeiten.

Für die Verbrennung von Flüssigkeiten bereitet man sich durch Ausziehen von alten Reagensgläsern Kapillaren, deren innerer Durchmesser etwa 1 mm beträgt. Die weitere Bearbeitung derselben erfolgt über einer kleinen, fast leuchtenden Bunsenflamme. Während man eine solche Kapillare an ihren beiden Enden in den Händen hält, schmilzt man entsprechend der beistehenden Zeichnung (Abb. 16) die Glasmasse in der Mitte zu einem Tropfen zusammen (*a*), zieht diesen zu einem massiven Stab von etwa 25 mm aus (*b*), den man in der Mitte durchschmilzt (*c*). Dadurch zerfällt das Ganze in zwei gleiche Hälften, deren jede aus einer einseitig offenen, mit einem massiven Handgriff versehenen Kapillare besteht. Das Ende des Handgriffes schmilzt man zu einem runden Kügelchen zusammen. In die Kapillare bringt man ein Kryställchen chlorsaures Kali bis an das geschlossene Ende derselben und fixiert es daselbst durch vorsichtiges Anschmelzen (*d*). Etwa 6 mm vom geschlossenen Ende entfernt erweicht man das Glas der Kapillare und zieht es außerhalb der Flamme rasch zu einer haarfeinen, etwa 10—15 mm langen Kapillare aus, deren Ende man durch Abbrechen offen hält (*e*). Von dem wirklichen Vorhandensein eines Lumens hat man sich durch Beobachtung mit der Lupe zu überzeugen, bevor man an die erste Wägung schreitet. Nachdem diese mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen erfolgt ist, treibt man durch vorsichtiges Erwärmen des leeren Teiles der Kapillare, wobei das chlorsaure Kali nicht schmelzen

darf, Luft aus und senkt die Spitze derselben in die Flüssigkeit, welche nun beim allmählichen Abkühlen aufsteigt. Die eingetretene Flüssigkeitsmenge befördert man, indem man die Kapillare zwischen Daumen und Zeigefinger, Spitze aufwärts, Griff abwärts, festhält und mit der Hand kurze Schläge auf das Knie führt, auf den Grund zum chloresauren Kali. Schon etwas leichter gelingt dies, wenn man die gefüllte Kapillare mit den 3 ersten Fingern der Hand so erfaßt, daß ihre Spitze gegen die Hohlhand gerichtet ist, und sie bei gestrecktem Arme um das Schultergelenk als Drehpunkt zentrifugiert. Am allerbesten, einfachsten und raschesten gelingt dies an der Handzentrifuge durch wenige Umdrehungen. Dabei bleiben aber einige restliche Flüssigkeitsanteile in der Kapillare selbst sowie an den Wänden ihres Luftraumes haften. Diese müssen durch wiederholtes rasches Durchziehen der leeren Teile der Kapillare selbst durch die Flamme sorgfältig entfernt werden, weil sonst beim Öffnen Verluste unvermeidlich sind. Die feine Spitze schmilzt man zu einem kleinen Knöpfchen zu und bringt das Ganze zur Wägung (*f*). Die Differenz beider Wägungen gibt das Gewicht der eingeschmolzenen Flüssigkeit auf 3 Dezimalen genau an.

In der geschilderten Weise können Flüssigkeiten nicht nur für die Kohlenstoffbestimmung, sondern auch für die Stickstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmungen abgewogen werden. Bei

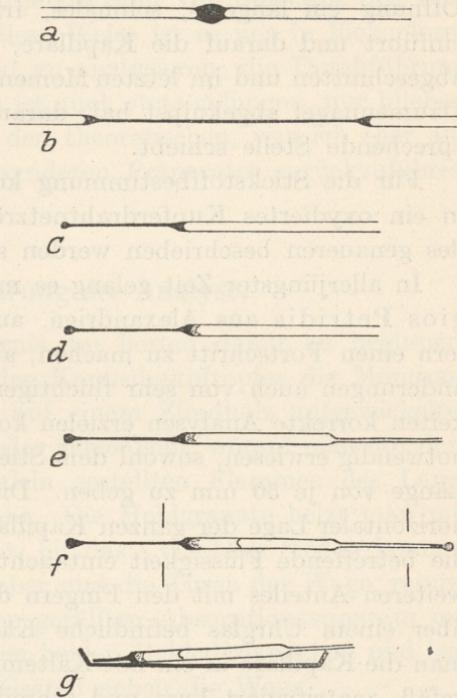


Abb. 16. Anfertigung der Kapillare zum Abwägen der Flüssigkeiten. (Natürl. Größe.) *a*) Bildung eines Glastropfens in der Mitte, *b*) Ausziehen desselben, *c*) Eine Hälfte des in der Mitte durchgeschmolzenen Stückes, *d*) Nachdem ein Krystall KClO_3 am Boden angeschmolzen und *e*) sein offenes Ende zu einer Kapillare ausgezogen worden ist (I. Wägung), *f*) Nach dem Einfüllen der Flüssigkeit und dem Zuschmelzen, *g*) Die Kapillare nach Abschneiden des Griffes und Abbrechen der Spitze auf dem Platinblech liegend, im Momente der Einführung in das Verbrennungsrohr.

den Halogenbestimmungen hat man statt des chlorsauren Kaliums Ammoniumnitrat zu verwenden. Bei allen Bestimmungen, mit Ausnahme der des Stickstoffes, geht man bei der Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr so vor, daß man in dessen Öffnung ein längeres, schmales, frisch ausgeglühtes Platinblech einführt und darauf die Kapillare, nachdem man ihr den Griff abgeschnitten und im letzten Moment die äußerste Spitze mit dem Daumnagel abgeknipst hat, darauflegt (*g*) und bis an die entsprechende Stelle schiebt.

Für die Stickstoffbestimmung kommt die geöffnete Kapillare in ein oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen zu liegen, wie später des genaueren beschrieben werden soll.

In allerjüngster Zeit gelang es mir im Vereine mit Dr. Georgios Petridis aus Alexandrien, auch auf diesem Gebiete insofern einen Fortschritt zu machen, als wir durch geringfügige Abänderungen auch von sehr flüchtigen und tief siedenden Flüssigkeiten korrekte Analysen erzielen konnten. Dabei hat es sich als notwendig erwiesen, sowohl dem Stiel als auch der Kapillare eine Länge von je 50 mm zu geben. Die Füllung erfolgt bei nahezu horizontaler Lage der ganzen Kapillare, indem man ihre Spitze in die betreffende Flüssigkeit eintaucht und nach Erwärmung ihres weiteren Anteiles mit den Fingern durch Auflage dieses auf eine über einem Uhrglas befindliche Kältemischung. Nun überträgt man die Kapillare in ein mit Kältemischung gefülltes Zentrifugengefäß, zentrifugiert kurz und schmilzt, während sie sich noch in der Kältemischung befindet, ihre offene Spitze zu. Die Einführung der Kapillare in das Verbrennungsrohr erfolgt hier jedoch mit geschlossener Spitze und erhaltenem Griff; ersteres um jeglichen Verlust auch im letzten Moment des Einführens zu vermeiden, letzteres, um nach später eingetretener Eröffnung im geschlossenen Verbrennungsrohre ein Zurückrutschen der ganzen Kapillare bis an den Kautschukstöpsel infolge Rückstoßes der entweichenden Dämpfe zu vermeiden. Nachdem das Verbrennungsrohr mit dem Kautschukpfropfen verschlossen und der Sauerstoff korrekt in Gang gebracht worden ist, kühlt man die Stelle des Verbrennungsrohres, auf der sich die Flüssigkeit befindet, mit einer Kältemischung und nach einiger Zeit öffnet man die verschlossene Spitze der Kapillare einfach dadurch, daß man die Flamme des Bunsenbrenners darunter stellt. Der in der Kapillare

vorhandene Innendruck genügt, um bei eingetretener Erweichung der Spitze diese sanft zu öffnen. Durch Entfernen der Kältemischung entleert sich die Kapillare allmählich ihres Inhaltes. Zum Schluß erhitzt man noch kurz die Stelle, wo sich das Kaliumchlorat befindet, um auch die letzte Spur von Substanz der Verbrennung zuzuführen. Auf diese Weise ist es uns in lückenloser Reihe gelungen, Äther korrekt zu analysieren; die Durchführung der Analyse von Äthylchlorid ist auch stets gelungen, nur blieben die gefundenen Werte unter den theoretischen, was ich eher auf eine Verunreinigung des verwendeten Präparates zurückzuführen geneigt bin.

Die Ausführung der Analyse.

Sie hat behufs Zeitersparnis am besten damit zu beginnen, daß man nach Entfernung des Kautschukpfropfes die Mündung des Verbrennungsrohres mit auf einem Zündholz aufgewickelter Watte reinigt und hierauf wieder verschließt, worauf man mit dem Ausglühen des Rohres bei klein gestellten Flammen des Langbrenners im Luftstrom beginnt. Die Hohlgranate heizt man mit dem beweglichen Brenner vor, bis das Cymol ins Sieden kommt. Hierauf öffnet man den Schieber und die Türen der Wage, reinigt die etwa am Tag zuvor schon gefüllten Absorptionsapparate mit dem feuchten Flanell- und den beiden Rehlederläppchen und legt sie zum Auskühlen auf das Gestell neben die Wage.

Nun erst schreitet man an die Wägung der Substanz, indem man zuerst das leere und hierauf das entsprechend gefüllte Schiffchen wägt. Bei hygroskopischen Körpern, die am Tage vorher einem länger währenden Trocknungsverfahren ausgesetzt werden mußten, wägt man die im Schiffchen befindliche Substanz nochmals unter Berücksichtigung einer etwaigen Nullpunktverschiebung im Wägegläschen und bestimmt dadurch den erfolgten Gewichtszuwachs, um ihn später beim Wasserwert der Analyse in Abzug zu bringen.

Nun benützt man die Zeit bis zum völligen Auskühlen der Absorptionsapparate dazu, die Flammen des Langbrenners soweit zu vergrößern, daß das Rohr in schwache Rotglut versetzt wird, glüht mit dem beweglichen Brenner seinen leeren Teil in einer Entfernung von 70 mm vom Kautschukpfropfen beginnend aus,

schaltet an Stelle des Luftstromes den Sauerstoffstrom ein und ermittelt mit der Uhr in der Hand die Blasenfrequenz desselben in 10 Sekunden. Wenn nötig, ändert man die Stellung des Druckreglers, um die erforderliche Stromgeschwindigkeit (3—4 ccm in der Minute) zu erzielen, muß aber hernach wieder die Blasenfrequenz in 10 Sekunden ermitteln.

Bei der Wägung der Absorptionsapparate hat man darauf zu achten, daß insbesondere das Natronkalkrohr vor der endgültigen Wägung etwa 2 Minuten in der verschlossenen Wage gehangen hat. Die gewogenen Absorptionsapparate werden an der Wage selbst mit dem dazu bestimmten imprägnierten Schlauchstück aneinandergefügt und außerdem über das noch freie Ansatzstück des Chlorcalciumrohres das für die Verbindung mit dem Schnabel bestimmte Schlauchstück zur Hälfte darübergeschoben, worauf man sich mit diesem und der im Exsiccator auf dem Kupferblock ruhenden Substanz an die Stelle begibt, wo die Verbrennung stattfinden soll.

Dort fügt man zuerst das Chlorcalciumrohr an den Schnabel des Verbrennungsrohres, überzeugt sich nochmals, daß alle Anschlüsse so ausgeführt wurden, daß sich die Glasteile unmittelbar berühren, und verbindet das Natronkalkrohr mit der Mariotteschen Flasche durch Anschließen des am Ende ihres Kautschukschlauches befindlichen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhrchens.

Nun entfernt man den Kautschukpfropfen aus dem Verbrennungsrohre, schiebt, um freie Hand zu haben, das lange Stativ mit dem daran hängenden U-Rohr samt Blasenähler nach rückwärts, hebt mit der einen Hand den Kupferblock zur offenen Mündung des Verbrennungsrohres, bis er es von unten her mit dem Rande berührt, während die andere Hand das Schiffchen mit der Pinzette ergreift und in die offene Mündung hineinschiebt. Mit einem reinen Glasstab schiebt man es hierauf so weit vor, daß zwischen der letzten Rohrfüllung und dem Schiffchen ein leerer Zwischenraum von etwa 10—15 mm übrigbleibt. Die Verschließung der Rohrmündung erfolgt am einfachsten dadurch, daß man den Kautschukpfropf von der verjüngten Capillare, die in dessen Bohrung steckt, abzieht, ihn in die Mündung des Rohres drückt und erst nach Zurechtschieben des hohen Statives mit dem Blasenähler die verjüngte Capillare in die Kautschukbohrung einschiebt.

Jetzt kann man auch eine Prüfung des ganzen Systems auf gröbere Undichtigkeiten vornehmen, indem man den Dreiwegehahn unter 45 Grad schräg stellt und den Hebel der Mariotteschen Flasche etwas senkt. Nach wenigen Augenblicken kann man beurteilen, ob noch immer Gasblasen in das Innere derselben aufsteigen. Am ratsamsten ist es in solchen, allerdings selten vorkommenden Fällen, die gewogene Substanz, um wenigstens sie noch zu retten, aus dem Rohre zu entfernen, die undichte Stelle zu ermitteln und die Undichtigkeit zu beheben. Es ist aber zu bemerken, daß ein annähernd gleichbleibender Stand des Flüssigkeitsfadens in der Capillare im Sinne des Mikroanalytikers noch kein Beweis für einwandfrei dichten Verschluß der Schlauchverbindungen ist.

Nun überzeugt man sich, ob der Druckregler für den Sauerstoff wohlgefüllt ist und den richtigen, zuvor schon ermittelten Stand hat, stellt den Dreiwegehahn entsprechend und senkt den Hebel der Mariotteschen Flasche unter Kontrolle der Blasenfrequenz nur so weit, bis die Anzahl der Blasen in 10 Sekunden mit der früher ermittelten übereinstimmt.

Nachdem man noch den Kupferbügel über die zwei verjüngten Stellen des Ansatzröhrchens am Chlorcalciumrohr gelegt, um bleibend die Kondensation größerer Wassermengen an dieser Stelle zu verhüten und nachdem man über das Natronkalkrohr der ganzen Länge seiner Füllung nach eine doppelte Schicht mit kaltem Wasser getränkten Flannels gehängt hat, schreitet man an die Verbrennung der Substanz: Das kurze, über dem Verbrennungsrohr verschiebbare Drahtnetzröllchen stellt man so, daß sein vorderer Rand eben an den Griff des Schiffchens heranreicht und erhitzt es mit dem darunter gestellten beweglichen Brenner, dessen volle Flamme eben entleuchtet eingestellt ist. Die eingetretene Erhitzung des Rohres verrät sich sofort in einer Verringerung der Blasenfrequenz am Blasenähler; nach einiger Zeit geht diese wieder auf das ursprüngliche Maß zurück.

In der Regel werden nach einigen Minuten die Erscheinungen des Schmelzens oder der Sublimation oder der Verkohlung an den der Heizstelle benachbarten Substanzteilchen wahrzunehmen sein. Erst wenn diese Erscheinungen völlig abgeklungen sind, schreite man mit der Erhitzung vor, indem man das Röllchen um einige Millimeter über das Schiffchen hinüberzieht; man hüte sich da-

vor, schnell vorzugehen, denn wenn plötzlich große Mengen von Dämpfen in Freiheit gesetzt werden würden, was sich sofort in einer völligen Sistierung des Gasstromes im Blasenähler verraten müßte, käme es zu einem Zurückschlagen der Dämpfe bis zum Kautschukpfropf, was unbedingt schwere Verluste zur Folge hätte.

Jedes Vorrücken mit Brenner und Röllchen hat eine gewisse Verminderung der Blasenfrequenz zur Folge: man hat daher in der erreichten Stellung mindestens so lange zu verharren, bis wieder die ursprüngliche, ungeschmälerte Blasenfrequenz eingetreten ist. Daraus folgt aber weiter, daß man außer auf das Verhalten der zu verbrennenden Substanz seine Aufmerksamkeit stets auch auf den Blasenähler gerichtet haben muß.

Körper, welche die Eigentümlichkeit haben, eine sehr schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle abzuscheiden und daher bei der Makroanalyse erkleckliche Schwierigkeiten bereiten, sind bei der mikroanalytischen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung sehr leicht restlos zu verbrennen, indem man den Kunstgriff anwendet, nach längerem Glühen den beweglichen Brenner vollkommen zu entfernen und das Schiffchen auskühlen zu lassen. Bringt man nun die Stelle neuerlich zum Glühen, so verbrennen die zurückgebliebenen Kohlenteilchen anstandslos, meist unter den Erscheinungen eines glühenden Sprühregens.

Hat man schließlich unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßregeln alles Brennbares oxydiert und ist man mit dem beweglichen Brenner bis zum Langbrenner herangekommen, so stellt man den zuvor schon mit Luft gefüllten zweiten Druckregler für die Luftzufuhr um etwa 10—20 mm tiefer als jenen für die Sauerstoffzufuhr ein und läßt nun durch Umstellen des Dreiwegehahnes Luft in das Verbrennungsrohr eintreten. Das von nun ab aus der Mariotteschen Flasche abtropfende Wasser wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Hierauf glüht man den leeren Teil des Rohres, in einer Entfernung von etwa 70 mm vom hinteren Kautschukpfropfen beginnend, mit dem beweglichen Brenner nochmals rasch durch. Sind 100 ccm Wasser abgeflossen, so ist man dessen sicher, daß alles Kohlendioxyd und auch aller Wasserdampf in die Absorptionsapparate übergeführt ist. Nur bei sehr wasserstoffreichen Körpern (über 10% H) empfahl es sich, wenigstens das Chlorcalciumrohr 5 Minuten länger mit dem Verbrennungsrohr in

Verbindung zu belassen. Seit Verwendung von Bleisuperoxyd-asbest ist auch diese Vorsicht überflüssig geworden. Die Zeit, welche vom Anfange der Verbrennung bis zu diesem Zeitpunkt verflossen ist, beträgt im Mittel 20—25 Minuten.

Verfügt man über verlässlich gute Kautschukschlauchverbindungen, so kann man es wagen, ohne Mariottesche Flasche die Analyse auszuführen. Dabei hat man das auf Seite 59 Gesagte sowie die Stromgeschwindigkeitsregeln ebenso zu beachten wie sonst. In der Regel genügt es, am Schlusse einen Luftstrom von 4—5 ccm pro Minute durch 10 Minuten hindurchzuleiten; nur bei Körpern mit einem Gehalt von etwa 10% Wasserstoff oder darüber sind dazu mindestens 15 Minuten erforderlich.

Vor der Abnahme der Absorptionsapparate stellt man den Hebel der Mariotteschen Flasche hoch, nimmt ihre Kautschukverbindung vom letzten Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres ab, entfernt den heißen Kupferbügel vom Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres, den Flanellappen vom Natronkalkrohr und zieht, das Verbrennungsrohr mit der einen Hand festhaltend, die Kautschukverbindung des Chlorcalciumrohres vom Schnabel ab. Die durch die mittlere Kautschukverbindung starr miteinander verbundenen Absorptionsapparate bringt man zur Wage, wo sie in der schon besprochenen Weise gereinigt, trocken abgewischt und zum Auskühlen hingelegt werden.

Diese Zeit benutzt man dazu, das Schiffchen aus dem Verbrennungsrohr mit einem an einem Glasstab angeschmolzenen, hakenförmig umgebogenen Platindraht herauszuziehen, um es entweder zum Zwecke einer etwa notwendig werdenden Aschen- oder Rückstandsbestimmung zurückzuwägen oder um es sofort wieder in verdünnter Salpetersäure auszukochen und nach dem Ausglühen zu wägen, um eine zweite Substanzmenge für die nächstfolgende Analyse herzurichten; denn die nach den abgelaufenen 15 Minuten endgültig gewogenen Absorptionsapparate sind schon für die nächste Analyse ebenso wie das Rohr bereit. In dieser Weise gelingt es, mit einer Apparatur eine Analyse an die andere anschließend, mit einer mittleren Zeitbeanspruchung von etwa 40—45 Minuten auszuführen.

Salze der Alkalien und Erdalkalien werden, nachdem sie im Schiffchen abgewogen worden sind, mit einer Federmesserspitze voll Kaliumpyrochromat bedeckt. Das Präparat soll drei-

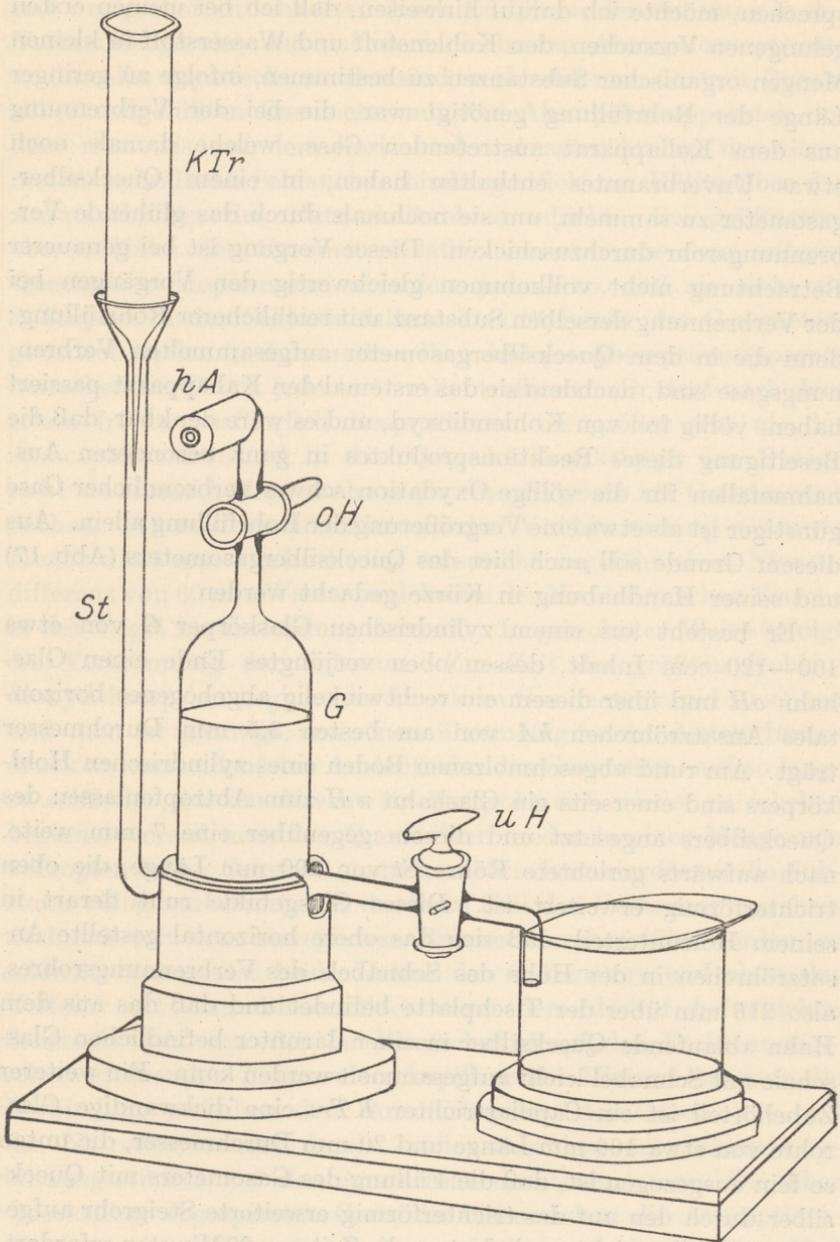
mal umkrystallisiert und durch rasches Abkühlen in ein feines Krystallmehl verwandelt sein. Man verwahre es stets im Exsiccator über Schwefelsäure, nachdem man es fast bis zum Schmelzen erwärmt und nötigenfalls zerrieben hat. Die Erhitzung des Schiffchens hat in solchen Fällen mit besonderer Vorsicht zu erfolgen, um zu vermeiden, daß das geschmolzene Kaliumpyrochromat verspritzt und das Rohr beschmutzt.

Hat man öfter mit der Verbrennung solcher Salze zu tun, so empfiehlt es sich sogar, ein altes, schon fast ausgedientes Verbrennungsrohr für diese Zwecke zu verwenden. Das Schiffchen reinigt man nach solchen Analysen am besten durch Erhitzen mit Kaliumsulfat und konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale.

Die Verbrennung von Gold-, Platin- und Silbersalzen gestaltet sich besonders einfach insofern, als durch Zurückwägung des Schiffchens nach erfolgter Verbrennung der Gehalt der Substanz an dem betreffenden Metall unmittelbar und mühelos zu den Ergebnissen der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung hinzukommt. Auch Kupferbestimmungen können in dieser Weise ausgeführt werden, wenn die Verbrennung sehr vorsichtig gemacht wird und es niemals zu einer Abscheidung metallischen Kupfers infolge Sauerstoffmangels kommt, denn das Kupfer bleibt dann ausschließlich als Kupferoxyd im Schiffchen zurück und läßt sich daraus durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure restlos entfernen. Ist es jedoch in einem Momente der Verbrennung zur Bildung von metallischem Kupfer gekommen, dann besteht die Gefahr der Bildung einer Legierung mit dem Platin des Schiffchens und neben dem zu niedrigen Kupferwert hat man es dann auch mit einer bleibenden Schädigung des angewendeten Schiffchens zu tun. Viel gefahrloser und daher sicher läßt sich das Eisen in Eisensalzen bestimmen, wobei es schließlich als Ferrioxyd zur Wägung kommt.

Die Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung unter Benutzung des Quecksilbergasometers.

Der Vollständigkeit halber, und weil vielleicht die Sache ein gewisses historisches Interesse beansprucht, und um auch dem Wunsche meines lieben Kollegen J. Herzig in Wien zu ent-

Abb. 17. Quecksilbergasometer. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

G Gasometer, oH oberer, uH unterer Hahn, St Steigrohr, hA horizontales Ansatzröhrchen, KTr Kapillartrichter.

sprechen, möchte ich darauf hinweisen, daß ich bei meinen ersten gelungenen Versuchen, den Kohlenstoff und Wasserstoff in kleinen Mengen organischer Substanzen zu bestimmen, infolge zu geringer Länge der Rohrfüllung genötigt war, die bei der Verbrennung aus dem Kaliapparat austretenden Gase, welche damals noch etwas Unverbranntes enthalten haben, in einem Quecksilbergasometer zu sammeln, um sie nochmals durch das glühende Verbrennungsrohr durchzuschicken. Dieser Vorgang ist bei genauerer Betrachtung nicht vollkommen gleichwertig den Vorgängen bei der Verbrennung derselben Substanz mit reichlicherer Rohrfüllung; denn die in dem Quecksilbergasometer aufgesammelten Verbrennungsgase sind, nachdem sie das erstemal den Kaliapparat passiert haben, völlig frei von Kohlendioxyd, und es wäre denkbar, daß die Beseitigung dieses Reaktionsproduktes in ganz besonderen Ausnahmefällen für die völlige Oxydation schwer verbrennlicher Gase günstiger ist als etwa eine Vergrößerung der Rohrfüllung allein. Aus diesem Grunde soll auch hier des Quecksilbergasometers (Abb. 17) und seiner Handhabung in Kürze gedacht werden.

Er besteht aus einem zylindrischen Glaskörper G von etwa 100—120 ccm Inhalt, dessen oben verjüngtes Ende einen Glashahn oH und über diesem ein rechtwinkelig abgebogenes horizontales Ansatzröhrchen hA von am besten 3,5 mm Durchmesser trägt. Am rund abgeschmolzenen Boden eines zylindrischen Hohlkörpers sind einerseits ein Glashahn uH zum Abtropfenlassen des Quecksilbers angesetzt und diesem gegenüber eine 7 mm weite, nach aufwärts gerichtete Röhre St von 200 mm Länge, die oben trichterförmig erweitert ist. Dieses Glasgebilde ruht derart in seinem Holzunterteil, daß sich das obere horizontal gestellte Ansatzröhrchen in der Höhe des Schnabels des Verbrennungsrohres, also 215 mm über der Tischplatte befindet und daß das aus dem Hahn ablaufende Quecksilber in einer darunter befindlichen Glasschale mit Schnabel leicht aufgesammelt werden kann. Ein weiterer Zubehörteil ist ein Capillartrichter KTr : eine dickwandige Glasröhre von etwa 100 mm Länge und 20 mm Durchmesser, die unten so fein ausgezogen ist, daß die Füllung des Gasometers mit Quecksilber durch den auf das trichterförmig erweiterte Steigrohr aufgesetzten Capillartrichter mindestens die Zeit von 20 Minuten erfordert.

Die Verwendung dieses Quecksilbergasometers läßt sich nach dem über die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung bisher Gesagten

mit wenig Worten schildern: Nach Einführen der Substanz in das Verbrennungsrohr, und nachdem die beiden Absorptionsapparate an dasselbe angesteckt worden sind, verbindet man den mit Quecksilber vollgefüllten Gasometer mit den Absorptionsapparaten, indem man das auf dem horizontalen Ansatzröhrchen des Gasometers befindliche Schlauchverbindungsstück zur Hälfte über das Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres schiebt. Bei geöffnetem oberem Hahn des Gasometers läßt man nun aus dem unteren Quecksilber tropfenweise ablaufen, jedoch so, daß nie mehr als 2 Tropfen in der Sekunde fallen. Das Steigrohr des Gasometers gestattet es, den im Innern desselben und der Absorptionsapparate herrschenden Druck jederzeit zu kontrollieren. Er darf nach dem schon früher ausführlich Besprochenen nie größer sein als der Atmosphärendruck, d. h. die Quecksilberkuppe im Steigrohr darf nie höher stehen als das Niveau im Gasometer selbst. Sie soll auch während der Verbrennung niemals tiefer als 5 mm sinken (dies entspricht ungefähr einer Niveaudifferenz von 60 mm Wasser, welche bei der Mariotteschen Flasche in der Regel in Anwendung kommt). In gewohnter Weise erfolgt die Verbrennung der Substanz. Zur Zeit der größten Kohlendioxydabsorption beginnt der Druck im Gasometer rapid zu sinken und man ist genötigt, um einen übermäßig verminderten Innendruck zu vermeiden, den Auslaufhahn des Gasometers auf so lange zu schließen, bis das Niveau im Steigrohr sich wieder zu erheben beginnt, worauf man das Quecksilber wieder in einer Menge von 2 Tropfen in der Sekunde austreten läßt. Ist unterdessen die Substanz völlig verbrannt und der leere Teil des Verbrennungsrohres nochmals mit dem beweglichen Brenner durchgeglüht worden, so schließt man zuerst beide Hähne des Gasometers und zieht das U-Rohr mit dem Blasenähler samt dem darauf befindlichen Schlauchstück von der im Kautschukpfropf des Verbrennungsrohres steckenden Thermometerkapillare ab. Hierauf löst man die Verbindung zwischen dem Ansatzröhrchen des Gasometers und des Natronkalkrohres durch Zurückschrauben des Schlauchverbindungsstückes auf das Ansatzrohr des Gasometers. Die über Quecksilber abgesperrten Gase, die bisher schon die Absorptionsapparate einmal passiert haben, schickt man ein zweites Mal durch das glühende Verbrennungsrohr, nachdem man den Gasometer auf die andere Seite desselben übertragen und ihn genau so

wie früher mit dem Ansatzrohr des Natronkalkrohres hier durch Darüberziehen des Schlauchverbindungsstückes mit der konisch verjüngten Thermometercapillare verbunden hat.

Durch Aufsetzen des Capillartrichters, Öffnen des oberen Hahnes und Eingießen des abgetropften Quecksilbers in den Capillartrichter werden die aufgesammelten Verbrennungsgase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit in das glühende Verbrennungsrohr hineingetrieben. Wenn der Gasometer bis zum oberen Hahn mit Quecksilber vollgelaufen ist, stellt man wieder die ursprüngliche Anordnung her, d. h. man verbindet das U-Rohr samt dem Blasen-zähler mit der konischen Capillare einerseits und den Gasometer mit dem Natronkalkrohr andererseits, worauf man nach Einschaltung von Luft an Stelle des früher benutzten Sauerstoffes den Quecksilbergasometer mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde völlig auslaufen läßt. Hernach können die Absorptionsapparate abgenommen und zur Wägung gebracht werden.

IV. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes in kleinsten Mengen organischer Substanzen (Mikro-Dumas).

In meiner schon wiederholt angeführten Abhandlung über die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen habe ich auch eine Stickstoffbestimmung ausführlich beschrieben, bei welcher ein Gasvolumen erhalten wird, dessen zehnten Teil wir stets abziehen mußten, um jenes Gasvolumen zu finden, welches den richtigen Stickstoffwert ergab. Die Ursache dieses Zuviel im abgelesenen Stickstoffvolumen bezog ich anfänglich allein auf die raumbeschränkende Wirkung der der Rohrwandung des Mikroazotometers anhaftenden 50proz. Kalilauge. Später ausgeführte direkte Bestimmungen haben nun ergeben, daß die raumbeschränkende Wirkung der 50proz. Kalilauge in Röhren gleicher Dimension wie die Meßröhre des neuen Präzisionsmikroazotometers nur rund 2% (1,70%) des abgelesenen Volumens ausmacht.

Die Bestimmung dieses Wertes erfolgte in der Weise, daß solche an einem Ende verschlossene Röhren einmal aus einer Bürette, wie ich sie für die Ausführung des Mikro-Kjeldahl verwende, bis zu ihrer Mündung mit ebenem Niveau mit Wasser vollgefüllt wurden, das andere Mal nach dem Trocknen zuerst mit