

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 Asbestpröpfe 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