

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 Bäschchen 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 Verschluß 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