

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 Dubs ky 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 Blasen Zahl sofort bemerkbar macht. Daß sich mit der Dubs ky'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  $180^\circ$  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  $190^\circ$  und  $220^\circ$  siedende Petroleumfraktion; später über Anregung des Kollegen Fritz Strauß in Straßburg technisches Cymol, das die konstante Temperatur von  $176^\circ$  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



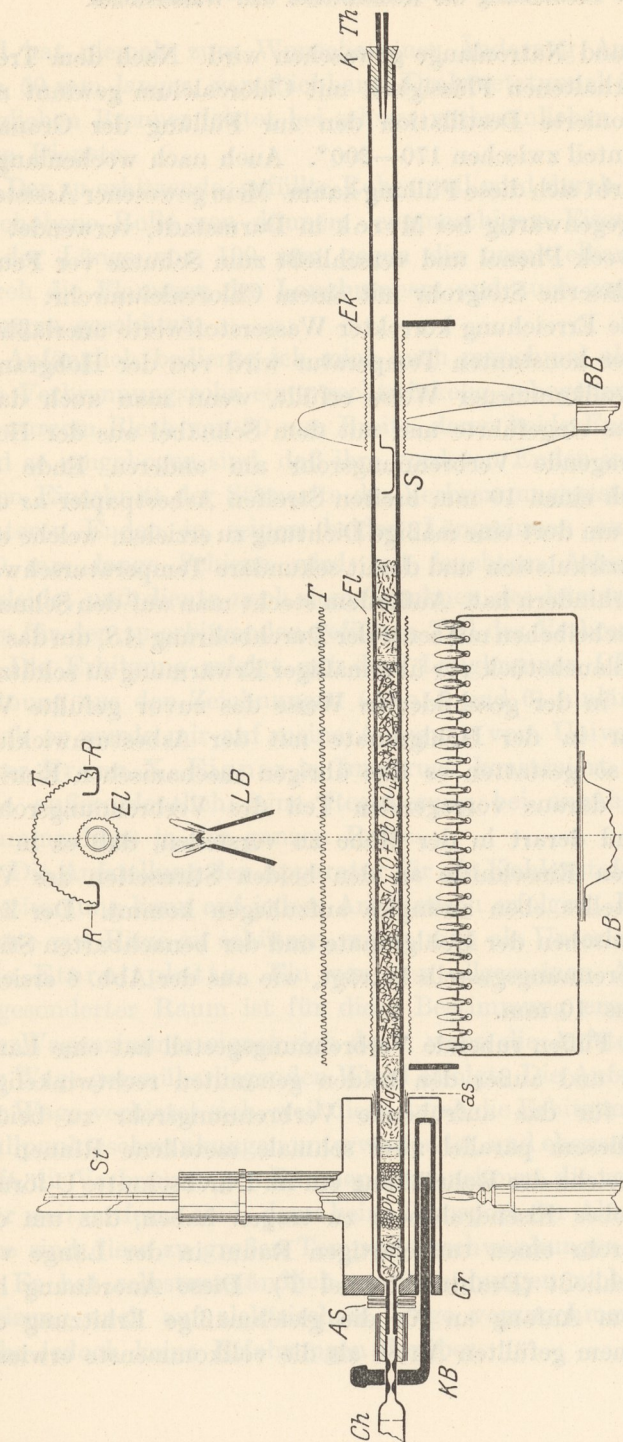


Abb. 6. Das gefüllte Verbrennungrohr in seiner Lage während der Analyse. ( $\frac{1}{3}$  natürl. Größe.)  
*Ch* Chlorcalciumrohr, *KB* Kupferbügel, *Gr* Hohlgrat, *LB* Langbrenner, *BB* beweglicher Brenner, *T* Drahtnetzfüllung,  
*El* lange Eisendrahtnetzrolle, *Ek* kurze Eisendrahtnetzrolle, *R* Eisenblechrinne,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

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 erhaltende, 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.