

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.