

sam 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 Absieben 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 meinem 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 in jüngster Zeit 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.

5. Als eigentliche oxydierend wirkende Füllung des Rohres wird eine Mischung von einem Teil drahtförmigen Kupferoxyd und zwei Teilen Bleichromat in hirse- bis hanfkorngroßen Stücken angewendet. Sie soll vor dem Einfüllen tüchtig ausgeglüht werden.

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 130 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.

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 etwa 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 150 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 Glyzerinmenge zwischen den Fingern befeuchtet, und stellt durch Einschieben der konischen Kapillare *Th* in Fig. 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 wenn man, 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—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 Rohr-

füllung benötigen, welche oxydierend wirkt. Dazu eignet sich, wie bekannt, vor allem Kupferoxyd, ferner Bleichromat und endlich auch Platin als Kontaksubstanz, wie sie zuerst Kopfer für die Zwecke der Elementaranalyse allgemein in Anwendung gebracht hat. Beteiligt sich hingegen am Aufbau der zu analysierenden Substanz auch Sauerstoff, 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 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 nicht in allen Fällen das auch für diese Zwecke empfohlene und verwendete Bleisuperoxyd bei der von mir als sonst zweckmäßig und hinreichend erkannten Stromgeschwindigkeit aus; namentlich dann nicht, wenn es schon etwas Bleinitrat enthält. Das beste Absorptionsmittel für Halogene ist wohl erhitztes metallisches Silber und für die

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

Zurückhaltung der Oxyde des Schwefels hat sich das Bleichromat besonders bewährt. Durch Vorschalten dieser beiden Mittel vor die Bleisuperoxydfüllung 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- u. 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 cem in der Minute eingestellt. Trotz Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche fielen alle Werte zu hoch aus:

| | | | |
|---------------------|--------|----------|--------------------------------|
| <i>verb. Zahlen</i> | 1,30 | Gefunden | Berechnet für $C_6HCl_3N_2O_4$ |
| | 1,00% | H 1,40% | 0,37% H |
| | 29,79% | C 29,93% | 26,35% C |

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 sowohl mit Kupferoxyd allein, als auch mit Bleichromat 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 | 0,37% H |
| 28,54% C | 29,86% C | 26,53% C |
| | 30,68% C | |

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

Man sieht, daß die Fehlbeträge der Analysenresultate meines von mir hochgeschätzten lieben 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 definierte, 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 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 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, deren Stickstoff nicht zur Bildung von höheren Oxyden desselben Anlaß gibt, und auch von halogen- und schwefelhaltigen Körpern, namentlich dann auch 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.

Hat man es lediglich mit stickstofffreien oder stickstoffarmen Körpern auf längere Zeit zu tun, so kann man sich durch Hinweglassen des Bleisuperoxydes, selbstverständlich unter Beibehaltung des Bremspfropfes und aller übrigen Anteile der „Universalfüllung“, die Bequemlichkeit erkaufen, beim ersten Ausglühen des Rohres auch den vordersten Anteil desselben ins Glühen zu bringen und dadurch ein sofort verwendbares Rohr zu erhalten, in dem man auch von Körpern mit nicht allzu hohem Schwefel- und Halogengehalt richtige Werte erhält.