

langer, verschiebbarer Drahtnetzunnel über den 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 160 mm gegen die unmittelbare Berührung durch die Flammen des Langbrenners und auch gegen Verkrümmungen geschützt.

Sehr gut bewährte sich auch für diesen Zweck, dem Vorschlage Dubskys entsprechend, eine rechtwinkelig gebogene 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 Verbrennungsgestell und ihre hinteren Enden in den beiden Längsrinnen desselben aufsitzen. Die 150 mm lange Schiene wird mit feuchtem Aspestpapier ausgekleidet und dient 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 (Fig. 3 u. 6) hinlänglich erhellt. Er wurde mir auch 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 letztere durch die Erhitzung beständigen Nullpunktsschwankungen unterworfen ist, und ebenso ist es unstatthaft, die Verbrennung in Räumen vorzunehmen, die vom Wagenzimmer weit entlegen sind, denn beim Transport der Absorptionsapparate sind diese zu großen Temperaturschwankungen ausgesetzt.

Die Absorptionsapparate.

Ausgehend von den Erfahrungen, die auf S. 1322 und 1323 meiner früheren Publikation mitgeteilt sind, daß die Anbringung

von Vorkammern zwischen kapillaren Verengungen vor den Absorptionsmitteln für Wasser und Kohlendioxyd eine hohe Gewichtskonstanz dadurch gewährleistet, daß der durch die kapillaren Verjüngungen diffundierenden Feuchtigkeit ein weites Strombett dargeboten wird, wodurch es zu einem abgestuften Diffusionsgefälle kommt, gab ich schon im Jahre 1912 diesen Apparaten dadurch eine bequemere, handliche Form, daß ich zur Abgrenzung der beiden Vorkammerräume gegen den Füllungsraum des Absorptionsapparates eine mit einer kapillaren Lücke im Zentrum versehene Wand einschmolz. Außerdem hatten schon meine damaligen Apparate zwei kapillare Verjüngungen an den Ansatzröhrchen, zwischen denen dem durchtretenden Gasstrom eine kleine Verbreiterung seines Strombettes gestattet war. Der Füllungsraum des etwas kürzer gehaltenen Chlorkalziumrohres enthielt zwischen gestopfter Watte nur dieses Absorptionsmittel. Der etwas länger gehaltene Kaliapparat enthielt zwischen zwei Wattepföpfen an einem Ende des Füllraumes hirsekorngroßes Chlorkalzium in der Länge von 30 mm und von diesem durch eine leere Strecke von etwa 15 mm getrennt eine Füllung mit locker gestopfter Glaswolle bis zum anderen Ende, wie dies aus beistehender Zeichnung hervorgeht (Fig. 7). Die Glaswolle dieser Kaliapparate mußte vor jeder zweiten Benützung durch Aufziehen von 50 proz. Kalilauge und nachträgliches Ausblasen und Ausschleudern derselben beschickt werden; außerdem war es notwendig, die dabei feucht gewordene Vorkammer durch wiederholtes Aufziehen von Wasser auszuspülen und hernach zu trocknen, was manchem schwer fiel, jedenfalls aber umständlich und etwas unbequem war. Eine weitere Unbequemlichkeit dieser Absorptionsapparate war dadurch begründet, daß das darin vorhandene Chlorkalzium nach öfterem Gebrauch mit Wasser überladen wurde und die Notwendigkeit eintrat, das aufgenommene Wasser bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur zu entfernen, wozu mit großem Vorteil der sog. „Regenerierungsblock“ diente.



Fig. 7. Das alte Kaliröhr. (Natürl. Größe.)

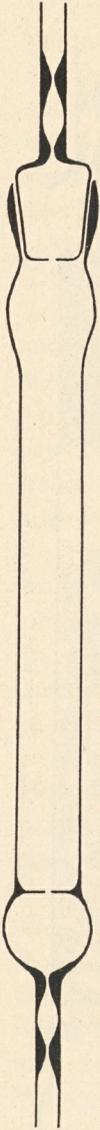


Fig. 8. Neuer Absorptionsapparat mit Schliff. (Natürl. Größe.)

Obwohl gerade diese Apparate schon im höchsten Maße den an sie gestellten Anforderungen von Gewichtskonstanz entsprachen, war der Umstand, daß ihre Behandlung vor dem Gebrauch größere Aufmerksamkeit erheischte, die Veranlassung zu weiteren Abänderungen.

Den Übergang zur heutigen Form der Absorptionsapparate bildeten solche, die an Stelle der Glaswolle etwas angefeuchteten Natronkalk enthielten. Sie erwiesen sich im Gebrauch ebenso tadellos, wie die früher beschriebenen, mußten aber nach 4-, längstens 5 maligem Gebrauch aufgeschnitten, neu gefüllt und vor der Lampe wieder kunstgerecht zugeschmolzen werden.

Durch Hinzulernen der Glasschleiferei zur Glasbläserei war es mir im Oktober 1913 möglich, Absorptionsapparate herzustellen, deren Neufüllung lediglich durch Auseinandernehmen und Wiederausammenfügen einer Schliffstelle zu bewerkstelligen war. Der röhrenförmige Absorptionsapparat, an dessen einem Ende sich so wie früher eine Vorkammer mit einer Länge von 10—12 mm und ein Ansatzröhrchen mit zwei kapillaren Verjüngungen (Durchmesser von 0,2 mm) befinden, wurde an seinem offenen Ende mit einem eingeschliffenen Hohlstöpsel von 10—12 mm Länge verschließbar hergerichtet. Der Hohlraum dieses Stöpsels kommuniziert durch eine feine 0,2 bis 0,3 mm weite Lücke mit dem Innenraum des Apparates und geht in sein mit zwei kapillaren Verjüngungen versehenes Ansatzröhrchen über. Der röhrenförmige Anteil des Absorptionsapparates hat in der Regel einen äußeren Durchmesser von 8, höchstens 10 mm bei einer Länge des Füllungsraumes von 80 mm (Fig. 8). Es ist selbstverständlich, daß diese Type sowohl als Chlorkalziumrohr, wie als Natronkalkrohr Verwendung findet.

Meistens haben wir als Natronkalkröhren größere, d. h. solche mit einer Länge des Füllraumes bis zu 120 mm verwendet, weil sie eine größere Anzahl (mindestens 4) Analysen ohne vorhergehende Neufüllung gestatten.

Zu weite Verjüngungen der Ansatzröhrchen lassen sich lediglich durch Erweichen in der Flamme des Mikrobrenners leicht enger

machen; zu enge Stellen, die namentlich beim schnabelwärts gelegenen Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres sehr schädlich sind, bläst man während des Erweichens durch einen übergestülpten Schlauch vorsichtig auf, während der Apparat gleichzeitig mit einer Schlauchkappe verschlossen ist.

Anfänglich gab ich diesen Apparaten zum Zwecke der Aufnahme größerer Natronkalkmengen eine gebauchte Form, bin aber davon völlig abgekommen und bevorzuge die rein zylindrische, weil die Auskühlungsdauer bis zur Erreichung konstanten Gewichtes bei letzteren in längstens 15 Minuten sicher vollendet ist.

Der feste Verschuß des Schliffes erfolgt im schwach angewärmten Zustand durch Krönigschen Glaskitt, der durch Zusammenschmelzen von einem Teil weißen Waxes und vier Teilen Kolophonium erhalten wird. Den ausgetretenen Überschuß der Kittmasse entfernt man nach dem Abkühlen zuerst mechanisch und dann durch Abwischen mit einem mit Benzol befeuchteten Läppchen. Soll der Apparat zur Absorption des Wassers benützt werden, so darf selbstverständlich die Schliffstelle dem erwärmten Schnabel des Verbrennungsrohres nicht zugekehrt sein. Aus diesem Grunde erfolgt seine Füllung folgendermaßen:

Um ein Verstäuben des Chlorkalziums zu verhüten, führt man zuerst ein Wattebüschchen ein. Auf dieses bringt man entweder 2 oder 3 Stücke groben, schaumigen Chlorkalziums oder aber, wenn man sich nur des hirsekorngroßen Handelspräparates bedient, versucht man auf die Strecke von 10—15 mm neben dieser Füllmasse noch ein Watteflöckchen unterzubringen. Erst darauf füllt man hirsekorngroßes schaumiges Chlorkalzium bis unter den Schliff, deckt wieder mit viel Watte und kittet den Schliff zu. Durch die Anwendung einiger größerer Chlorkalziumstücke oder nach Anbringen eines Watteflöckchens neben dem Chlorkalzium an der Stelle des Eintritts der Verbrennungsgase vermeidet man auch nach längerer Benützung des Apparates eine plötzliche Querschnittsverlegung durch zerfließendes Chlorkalzium.

Der Apparat wird in der künftigen Stromrichtung, also vom Ansatzröhrchen ohne Schliff aus mit Kohlendioxyd gefüllt und bleibt etwa 10 Minuten unter Druck gefüllt liegen. Am bequemsten bewerkstelligt man dies durch Anfügen des Chlorkalziumrohres an das, wie später auseinandergesetzt, stets unter Kohlendioxyddruck stehende Verbrennungsrohr zur Ausführung der Stickstoff-

bestimmung. Hernach wird das Kohlendioxyd durch einen Luftstrom in derselben Stromrichtung entfernt. Am besten bedient man sich zum Durchsaugen der Mariotteschen Flasche, weil man die durchgesaugte Luftmenge von etwa 100 ccm durch das abgeflossene Wasser bequem messen kann. Derart beschickte Apparate können bei ununterbrochenem, täglichem Gebrauch wohl mindestens 50 mal, wenn nicht öfters, benützt werden, bis sie etwa 100 mg Gewichtszuwachs aufweisen.

Für die Absorption von Kohlendioxyd füllt man den Apparat ebenfalls zuerst mit einer etwa 5 mm hohen Schicht fest zusammengedrückter Watte, auf die man ohne weiteres in einer Höhe von 30 mm hirsekorngroßes schaumiges Chlorkalzium auffüllt und mit einem kleinen Watteflöckchen gegen die nachfolgende Füllung abgrenzt. Diese besteht aus hirsekorngroßem Natronkalk, von dem man sich aus der Vorratsflasche einen Teil für den Gebrauch in einer größeren Abdampfschale in flacher Schicht mit einem Wassersprengapparat etwas befeuchtet und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Diese Befeuchtung ist für eine vollkommene Absorption des Kohlendioxydes bekanntermaßen unerläßlich, soll aber nicht so stark sein, daß es zum Zusammenbacken der einzelnen Körnchen kommt. Auch hier wird der Absorptionsapparat bis unter den Schliff vollgefüllt, die Füllung mit einem kleinen befeuchteten Glaswollebäuschchen bedeckt und der Schliff zugekittet.

Auch durch das Natronkalkrohr werden, wie beim Chlorkalziumrohr geschildert, durch Anschließen an die Mariottesche Flasche 100 ccm Luft durchgesaugt. Während dieser Zeit kann man, wenn nötig, wie später ausführlich erwähnt werden soll, ein kleines Tröpfchen Wasser in das Innere des Pfropfens, der als Vorkammer dient, unter Erwärmen des Ansatzröhrchens eintreten lassen.

Die gefüllten Absorptionsapparate werden mit passenden Schlauchkappen verschlossen auf einem metallenen Schreibfederständer nur auf 2 Punkten aufliegend neben der Wage aufbewahrt.

Diese Apparate, sowie die früher geschilderten, zeigen eine Reihe von Eigentümlichkeiten, die einer eingehenden Besprechung bedürfen. Als Grundsatz hat zu gelten, daß sie vor jeder Wägung in der Weise einer Reinigung zu unterziehen sind, daß man sie zuerst mit einem feuchten Flanellappen und hierauf mit 2 Rehlederlappchen sorgfältig und allseits abwischt, bis man das Gefühl

des leichten Darübergleitens hat. Die Bewegung sei dabei teils rotierend, teils von der Mitte über die Ansatzröhrchen hinweg gerichtet, auf keinen Fall umgekehrt. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß man es durch Übung dahinbringt, bei dieser Operation die geringsten Spuren von anhaftenden oft wenige hundertstel Milligramm betragenden Verunreinigungen zu erkennen. Es soll aber auch gleich hier betont werden, daß übermäßig starkes Reiben einen Fehler bedingen kann, auf den später hingewiesen werden soll. Aus diesem Grunde ist es nur vor Beginn der Analyse zulässig, die Apparate mit energischer Hand zu reinigen; da man das Abnehmen derselben nur mit frisch gewaschenen Händen vornehmen darf und sich überflüssigen Angreifens nachher überhaupt zu enthalten hat, genügt es, nach vollzogener Verbrennung das Abwischen zwar allseitig aber rasch und nur mit sanftem Druck vorzunehmen.

Durch das Abwischen und Angreifen erfährt jeder Apparat eine scheinbare Verminderung seines Gewichtes, welche wohl hauptsächlich auf die Erwärmung seiner Oberfläche zurückzuführen ist. Die Folge ist, daß der Apparat unmittelbar nach dem Abwischen einen Gewichtsanstieg zeigt, der in den ersten 5 Minuten sehr beträchtlich (0,1 mg oder selbst ein Mehrfaches dieses Wertes) ist, zwischen der 5. und 10. Minute nur mehr einige hundertstel Milligramm beträgt und in der 15. Minute einen Wert erreicht, der auch nach einer halben Stunde, wenn alle erforderlichen Bedingungen im Wägungsraume, sowie am Apparate erfüllt sind, unverändert bleibt. Nach dem Abwischen dürfen die Apparate nicht mehr angegriffen werden; zum Übertragen und Auflegen derselben auf die Wage bedient man sich daher der „Gabel“ (Fig. 9) aus Aluminiumdraht.

So weit das typische Verhalten der Absorptionsapparate nach dem Abwischen. In ganz seltenen Fällen wurde beobachtet, daß die Apparate sofort nach dem Abwischen das höchste Gewicht zeigten und von da ab stets leichter und leichter wurden. Eine im Vereine mit Herrn Prof. Karl Brunner in Innsbruck durchgeführte Untersuchung gelegentlich eines solchen Vorkommnisses hat schließlich zu dem Ergebnis geführt, daß es sich dabei infolge allzu großer Trockenheit der Rehllederläppchen, die zum Abwischen der Apparate benützt wurden, um elektrostatische Ladungen der Glasoberflächen der Apparate als Ursache dieser Erscheinung

gehandelt hat, und daß das Auftreten derselben schon dadurch völlig vermieden werden kann, daß man die Rehllederläppchen in einer Glasdose aufbewahrt, in die man zeitweise den feuchten Flanellappen auf eine Stunde hineinlegt.

Außer der Gewichtskonstanz, die ein korrekt behandelter Absorptionsapparat, wie geschildert, in 10—15 Minuten erreicht, muß der Apparat noch die Eigenschaft haben, nach erfolgten Hantierungen mit demselben, wie sie im Ernstfalle oder im blinden Versuch vorgenommen werden müssen, nach neuerlichem entsprechendem Abwischen und der vorgeschriebenen Wartezeit, dasselbe



Fig. 9. Gabel zum Auflegen der Absorptionsapparate auf die Wage.
(Natürl. Größe.)

Gewicht zu zeigen. Diese Eigenschaft ist nur dann vorhanden, wenn das Zimmer, in dem gewogen

wird, gleich oder höher temperiert ist, wie der Raum, in dem die Verbrennung stattgefunden hat. Denn bringt man den höher temperierten Apparat in ein sehr kaltes Wagenzimmer, so reicht die Zusammenziehung der Innenluft des Apparates während des Abkühlens aus, um trotz der schützenden Vorkammern eine meßbare Menge Wasserdampf bis

zu den Absorptionsmitteln gelangen zu lassen, und man findet dann fehlerhafte Gewichtszuwächse bis zu 0,03 und 0,04 Milligramm und sogar darüber. Beim Chlorkalziumrohr fällt dieser Fehler nicht schwer ins Gewicht, weil ja nur ein Neuntel seines Gewichtszuwachses der Wasserstoffmenge entspricht. Anders dagegen beim Natronkalkapparat; man schützt sich gegen diesen Fehler dadurch, daß man über das Natronkalkrohr vom Beginne bis zum Ende der Verbrennung einen doppelt gelegten, mit kaltem Wasser befeuchteten Flanellfleck als Kühlung auflegt. Denselben durch Aspiration feuchter Luft während des Abkühlens der Apparate bedingten Fehler begeht man aber auch, wenn das Abwischen so gewaltsam erfolgt, daß infolge der Erwärmung der Apparate durch Reibung trockene Innenluft austritt, an deren Stelle während

des Abkühlens feuchte Zimmerluft eintritt. An schwülen Sommertagen wird man die Beobachtung machen können, daß trotz aller Vorsicht das Natronkalkrohr immerhin merkliche Gewichtszuwächse zeigt, etwa 0,02 mg, vielleicht auch etwas mehr in der Stunde. Diese Erscheinung kann dadurch völlig beseitigt werden, daß man während des Durchsaugens von Luft durch den Apparat nach erfolgter Füllung ein kleines Wassertröpfchen durch die verengten Stellen in die als Stöpsel verwendete Vorkammer des Natronkalkrohres eintreten läßt, wobei durch schwaches Erwärmen der zwei kapillar verengten Stellen des Ansatzröhrchens auch die letzten Reste von Feuchtigkeit hineingetrieben werden. Derart hergerichtete Apparate sind auch in schwüler Sommerzeit völlig gewichtskonstant, denn das kleine Wassertröpfchen im Innern des Pfpfropfens läßt in gleichen Zeiten annähernd ebensoviel nach außen abduunsten, als Feuchtigkeit am anderen Ende eintreten kann.

Noch eine Erscheinung soll hier Erwähnung finden. Wir haben eine Zeitlang regelmäßig beobachtet, daß die Absorptionsapparate, nachdem sie außerhalb der Wage auf dem Gestell liegend endgültig abgekühlt waren, in der Wage innerhalb der ersten 2 Minuten um 0,01—0,2 mg leichter wurden, um dann konstant zu bleiben. Diese Erscheinung erklärte sich dadurch, daß die Apparate während der Auskühlungszeit knapp über einer kalten Marmorplatte regelmäßig kälter waren als das Wageninnere. Die Erscheinung blieb aus, seitdem das Gestell mit den Absorptionsapparaten nicht unmittelbar auf der kalten Marmorplatte, sondern auf einem schlechten Wärmeleiter, etwa einem dickeren Heft, seinen Platz findet.

Endlich soll auch eines Umstandes Erwähnung getan werden, der vielfach die Ursache der Mangelhaftigkeit einer sicheren Verbindung der Absorptionsapparate untereinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres ist: die ungleiche Dimension der miteinander zu verbindenden Glasteile. Bei meinen Apparaten beträgt ihr äußerer Durchmesser 3—3,5 mm. Die Durchmesserdifferenz zweier miteinander zu verbindender Ansatzröhrchen soll nie den Betrag von 0,5 mm übersteigen, weil sonst zwischen den Glasteilen und der darüber gezogenen Schlauchverbindung ein „schädlicher Raum“ entsteht, der eine breitere Eintrittspforte zu den später erwähnten „Abwegen“ schafft.

Um dieser Forderung nach annähernd gleichmäßigen Durchmessern der miteinander zu verbindenden Glasteile noch besser zu entsprechen, bilde ich mir den Schnabel des Verbrennungsrohres nicht mehr durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen eines Röhrchens aus Jenaer Glas von 3—3,5 mm Durchmesser an eine Röhre derselben Glassorte von 10 mm äußerem Durchmesser und 400 mm Länge.

Die Mariottesche Flasche.

Sie dient zur Erzeugung eines bestimmten, leicht zu ändernden verminderten Druckes in den Absorptionsapparaten, um deren Reibungswiderstände so zu überwinden, daß im Innern der Kautschukverbindung zwischen Schnabel und Chlorkalziumrohr annähernd der Barometerstand herrscht. Sie besteht, wie aus der Zeichnung Fig. 3 *MFL* hervorgeht, aus einer Abklärflasche von $\frac{1}{2}$ —1 l Inhalt, in deren unterer Tubulatur mit einem einfach gebohrten Korkpfropf ein Glasrohr von etwa 4 mm wie ein einarmiger Hebel drehbar eingefügt ist. Dieses Glasrohr ist zu diesem Zwecke an dem einen Ende rechtwinkelig abgelenkt, das abgelenkte Stück

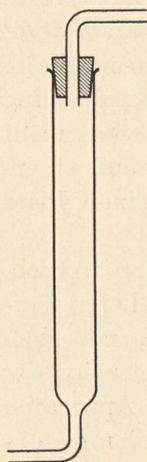


Fig. 10. Chlorkalziumrohr mit zwei rechtwinkelig abgelenkten Ansatzröhrchen. (Natürl. Größe.)

steckt in der Bohrung des Korkes. Der lange Teil, welcher mindestens bis zur oberen Mündung der Flasche reichen soll, ist nach der Seite hin rund abgelenkt. Zur Einfügung dieses „Hebels der Mariotteschen Flasche“ eignen sich Kautschukpfropfen durchaus nicht, weil sie das Glasrohr federnd festhalten, während der Hebel in der Bohrung des Korkes die geringste Lageveränderung bleibend beibehält. In der oberen Mündung der Abklärflasche steckt hingegen ein doppelt gebohrter Kautschukpfropfen, dessen eine Bohrung mit einem passenden Glasstab verschlossen wird. Bei Nichtgebrauch soll dieses Verschlußstück entfernt werden, weil sonst bei steigender Zimmertemperatur 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.