

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 Wattebüschchen, 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.

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 ccm 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 Chlorkalziumrohr 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.

In dieser Richtung wurden einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse interessant genug sind, um hier angeführt zu werden. Kohlendioxyd wurde in einer Gasbürette über Quecksilber mit einem Kautschukschlauch, dessen Ende durch einen hineingesteckten Glasstab verschlossen war, abgesperrt. Schon nach wenigen Minuten konnte man eine Verminderung des Volumens wahrnehmen. Bei entsprechend langer Ausdehnung des Versuches verschwindet das Gas aus dem abgeschlossenen Raum bis auf einen geringen Gasrest trotz Entwicklung eines negativen Druckes von oft mehr als 200 mm Hg. Dieselbe Erscheinung, nur etwas abgeschwächt und zeitlich verzögert ist auch bei Verwendung von Schläuchen zu beobachten, die zuvor in der schon besprochenen Weise durch Behandlung mit geschmolzenem Rohvaselin im Vakuum mit diesem erschöpfend imprägniert worden waren. Schließt man hingegen in der Gasbürette über Quecksilber ein kohlendioxydfreies Luftvolumen mit einem Schlauche ab, der längere Zeit unter Kohlendioxyddruck stand, nachdem man nur wenige Sekunden Luft durch ihn durchgesaugt hatte, um das Kohlendioxyd wenigstens aus seinem Lumen zu entfernen, so findet man auch nach mehrstündiger Versuchsdauer höchstens eine Änderung des Quecksilberniveaus von 1—2 mm. Daraus folgt, daß von Kautschuk absorbiertes Kohlendioxyd außerordentlich rasch an die reine Luft beim Durchsaugen abgegeben worden ist, d. h. die Wanderung des Kohlendioxydes erfolgt im Kautschukkolloid in der Richtung vom höheren zum niedrigeren Kohlendioxydpartiardruck sehr rasch.

Diese Versuche lehren, daß das elektive Vermögen des Kautschuks, Kohlendioxyd aufzunehmen und es in der Richtung nach der niedrigeren Konzentration hin abzugeben, durch die Imprägnation mit Vaseline höchstens eine Schmälerung erfährt, während ihm seine sonstige Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und Wasser abzugeben, durch dieses Verfahren nahezu völlig geraubt wird; denn derart behandelte Schläuche geben auch im blinden Versuch höchstens eine Menge von 0,02—0,04 mg Wasser trotz Erhitzens über dem heißen Schnabel des Verbrennungsrohres an das Chloralkaliumrohr ab.

Aus diesen Erfahrungen folgt aber weiter, daß in die Verbindungsschläuche während der kurzen Dauer der Verbrennung etwa eingedrungenes Kohlendioxyd durch den nachfolgenden kohlen-

dioxydfreien Luftstrom nahezu restlos der Substanz des Kautschuks entzogen wird. Aus diesen Rücksichten wäre also ein Druckausgleich durch die Mariottesche Flasche völlig entbehrlich und überflüssig. Anders hingegen steht es mit der nach oftmaligem Gebrauch auch bei imprägnierten Schlauchstücken auftretenden Mangelhaftigkeit des dichten Verschlusses, die sich oft plötzlich und unbemerkt einstellt. In solchen Fällen muß es selbstverständlich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei blinden Versuchen und Analysen bei einem Überdruck im Inneren zu einem Austritt, d. h. einem Verlust von Kohlendioxyd kommen, so wie es bei einem Sinken des Innendrucks unter den Wert des jeweiligen Barometerstandes zum Einströmen feuchter Luft kommen muß.

In diesem Falle handelt es sich also um Verluste oder Zuwächse, die auf das Vorhandensein von Undichtigkeiten der Schlauchverbindungen zurückzuführen sind: seien es nun kapillare Risse, die im Laufe der Benützung entstanden sind, oder eine von Haus aus vorhandene Porosität der Schläuche. In jedem Falle ist während des Gebrauches das Schlauchstück zwischen dem Schnabel und dem Chlorkalziumrohr infolge der Erwärmung größeren Schädigungen ausgesetzt als die Schlauchverbindung zwischen beiden Absorptionsapparaten.

Die Anwendung der Mariotteschen Flasche ermöglicht es uns, auch bei mangelhafter Dichte der Kautschukverbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr, die aus der Verbrennung der zu analysierenden Substanz hervorgehenden Produkte ohne Verlust und ohne fälschlichen Zuwachs in den Absorptionsapparaten immer noch sicher zu gewinnen.

Die Mariottesche Flasche ist also eine Sicherheitsvorkehrung, welche uns in die Lage versetzt, völlig unbesorgt um die exakte Dichte der Verbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr an die Analyse heranzutreten, und bietet uns noch manche andere Vorteile:

1. Können wir nach erfolgter Verbrennung der Substanz genau die Luftmenge an dem abtropfenden Wasser messen, wodurch wir die Gewähr dafür haben, daß auch alles bei der Verbrennung entstandene Wasser in das Chlorkalziumrohr hinübergetrieben

worden ist, was sonst ohne Mariottesche Flasche bei wasserstoffreichen Verbindungen kaum gelingen würde, da das in die undichten Stellen unter dem Überdruck hineingetriebene Wasser daraus kaum mehr restlos zu gewinnen ist.

2. Gestattet sie uns eine bequeme Eichung des Blasenjäblers.

3. Benützen wir sie, um durch die Absorptionsapparate nach deren Füllung einen langsamen Luftstrom durchzusaugen, und

4. Um den leeren Teil des Rohres von seiner offenen Mündung aus vollständig auszuglühen.

Vergegenwärtigen wir uns die Druckverhältnisse in dem ganzen System, so wird der im Druckregler durch die Niveaudifferenz angezeigte Gasdruck von da angefangen bis in das Verbrennungsrohr zu der Stelle, wo der dreifache Asbestpfropf (Bremspfropf) hinter dem Bleisuperoxyd sitzt, annähernd ungeschwächt fortbestehen. Infolge der hohen Gasreibung, die dieser Pfropf setzt, gestattet er einerseits in gleichen Zeiten nur gleichen Gasquantitäten den Durchtritt und bedingt andererseits einen plötzlichen Druckabfall, der annähernd ungeändert bis zur ersten Verjüngung des Chlorkalziumrohres zur Abszissenachse parallel verlaufend vorzustellen ist. Denken wir uns den Barometerstand in einem rechtwinkelig geradlinigen Koordinatensystem mit der Ordinate Null eingetragen, so würde, wenn der Schnabel des Verbrennungsrohres offen stünde, also kein Absorptionsapparat daran angeschlossen wäre, das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und Schnabelspitze annähernd mit der Abszissenachse zusammenfallen. Fügen wir aber die Absorptionsapparate an den Schnabel an, dann wird infolge der unvermeidlichen hohen Gasreibung in den Apparaten die Geschwindigkeit des Gasstromes eine geringere und infolge des gesteigerten Innendruckes die Drucklinie mit einer positiven Ordinate parallel zur Abszissenachse verlaufen. Um diese positiven Ordinatenwerte wieder auf den Wert Null an dieser Stelle zu bringen, um also das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und erster kapillarer Verjüngung des Chlorkalziumrohres wieder, in die Abszissenachse zu verlegen, ist es notwendig, am Ende des Natronkalkrohres einen verminderten Druck konstant wirken zu lassen. Diese Überlegungen führten eben zur Anwendung der Mariotteschen Flasche, deren Handhabung zur Herstellung der erforderlichen Druck- und Gasgeschwindigkeitsverhältnisse in den nachstehenden drei Regeln angeführt werden soll.

I. Durch Verbindung des Schnabels der Verbrennungsröhre mit der Mariotteschen Flasche ermittelt man jene Blasenfrequenz, bei der 3—4 ccm den Querschnitt der Röhre in der Minute passieren, gemessen im Meßzylinder am abfließenden Wasser. (Diese Stromgeschwindigkeit ist durch unendlich viele Stellungen des Druckreglers bei entsprechenden Neigungen des Hebels an der Mariotteschen Flasche zu erzielen.)

II. Nach Lösen der Verbindung mit der Mariotteschen Flasche stellt man den Druckregler so ein, daß man die unter I. ermittelte Blasenfrequenz dadurch wieder erzielt. Dieser Bedingung entspricht nur eine einzige Stellung des Druckreglers, die für dieses Rohr von nun ab beibehalten bleiben muß.

III. Wenn nun die Absorptionsapparate ohne die Mariottesche Flasche bei Beginn der Verbrennung angefügt werden, so tritt eine Verlangsamung der Blasenfrequenz ein. Durch Verbindung der Mariotteschen Flasche mit den Absorptionsapparaten und Handhabung ihres „Hebels“ überwindet man die Reibungswiderstände der Absorptionsapparate in dem Maße, daß dieselbe Blasenfrequenz wieder zustande kommt, wie sie in I. und II. ohne Absorptionsapparate festgestellt wurde. Weiters soll bemerkt werden, daß ein um etwa 5—10 mm stärkeres Saugen mit der Mariotteschen Flasche weniger nachteilig ist, als das Zustandekommen eines positiven Innendruckes in den Absorptionsapparaten, was leicht zu Kohlenstoff- und Wasserstoffverlusten führt, während ein etwas stärkeres Saugen bei tadellosen Kautschukverbindungen eher noch korrekte Werte liefert, weil der imprägnierte Schlauch fast nichts abzugeben vermag und weil sich zum negativen Innendruck der Absorptionsapparate noch die konzentrisch wirkenden elastischen Schlauchkräfte addieren, um kleine Undichtigkeiten zu verschließen. Hingegen erhält man bei etwas schadhaf gewordenen Kautschukverbindungen, und dies betrifft namentlich das Stück zwischen Schnabel und Chlorkalziumrohr, bei noch stärkerem Saugen mit der Mariotteschen Flasche unbedingt zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Aus dem Gesagten geht wohl deutlich hervor, welche hohe Wichtigkeit den Eigenschaften der Schlauchverbindungsstücke beizulegen ist und daß wir in der Imprägnation einerseits und der richtigen Anwendung der Mariotteschen Flasche

andererseits die Mittel besitzen, ihre Mängel erfolgreich zu bekämpfen. Da uns infolge des Weltkrieges immer minderwertigere Schlauchqualitäten zur Verfügung stehen werden, so scheint mir die Betonung dieser Umstände in der jetzigen Zeit noch besonders wichtig.

Für die Zukunft, in der uns wieder erstklassiges Schlauchmaterial zugänglich sein wird, möchte ich anführen, daß wir eher auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche, als auf die Imprägnation werden verzichten dürfen. In diesem Falle hat man als sichernden Abschluß gegen feuchte Luft an das Natronkalkrohr nur jenes kleine senkrechthängende Chlorkalziumrohr mit zwei rechtwinkelig gebogenen Ansatzröhrchen mittels eines Schlauchstückes anzufügen, das wir bisher immer am Ende des Schlauches der Mariotteschen Flasche zu demselben Zwecke verwenden. Hervorzuheben ist, daß an diesem Chlorkalziumrohr (Fig. 10) die rechtwinkelig gebogenen Ansatzröhrchen keinerlei kapillare Verengungen oder sonstige Stromhindernisse bieten dürfen, weil nach dem Gesagten jede Druckerhöhung zu vermeiden ist. Aus demselben Grunde ist auch das Anbringen eines Blasen Zählers an dieser Stelle nicht ratsam und außerdem überflüssig.

Das Ergebnis sämtlicher Bemühungen ist eine Apparatanordnung, in der auf Grund theoretischer Überlegungen eine Reihe von Bedingungen in weit vollkommenerer Weise erfüllt ist, als dies bei der bisher noch allgemein üblichen Makroanalyse zutrifft. Sie ermöglicht es, die Gase mit einer ganz bestimmten, leicht einstellbaren, empirisch ermittelten Stromgeschwindigkeit aus dem Verbrennungsrohr austreten zu lassen und gewährleistet dadurch, daß jedes Stoffteilchen während einer bestimmten, stets gleich langen Zeitdauer mit der als allgemein zweckentsprechend erkannten Rohrfüllung („Universalfüllung“) in Berührung bleibt. Diese wurde durch einen nahe der Austrittsstelle der Gase aus dem Verbrennungsrohr angebrachten Bremspfropf erzielt. Seine Wirkung ist eine wesentlich andere, als die einer Quetschhahnregulierung der Gase an der Eintrittsstelle in eine Verbrennungsröhre, in der keinerlei Stromhindernisse angebracht sind, denn diese Anordnung sorgt höchstens nur für eine Gleichmäßigkeit der Einströmung, nicht aber für eine gleichmäßige Berührungsdauer mit der glühenden Rohrfüllung.

Da die genannten Leistungen des Bremspfropfes nur bei gleichbleibendem Druck möglich sind und dieser durch einen an und für sich schwer und unsicher zu handhabenden Quetschhahn nicht immer leicht zu erreichen ist, wurde dies durch Anwendung eines kleinen gläsernen Glockengasometers (Druckregler) erzielt, der jederzeit den für die beabsichtigte Geschwindigkeit erforderlichen Druck zu kontrollieren gestattet und eine Überschreitung desselben ganz unmöglich macht.

Die Anstellung blinder Versuche

ist zum Zwecke der Feststellung des tadellosen Zustandes einer gegebenen Apparatanordnung, sowie zur Ermittlung vorhandener Fehler unerlässlich.

Der blinde Versuch wird so angestellt, wie im Ernstfalle eine Analyse nur mit dem Unterschiede, daß man kein Schiffchen einführt und auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche in diesem Falle aus dem Grunde verzichtet, weil von einem etwaigen Gewichtszuwachs des Natronkalkrohres infolge Nichtanwendens der Druckausgleichung durch die Mariottesche Flasche nur ein verschwindend kleiner Teil verloren gehen kann. Da man stets aus flüssiger Luft bereiteten Bombensauerstoff und aus dem Freien genommene Luft zur Füllung der Gasometer nimmt, sowie man auch als Zuleitungen nur gealterte Schläuche verwendet, so kommt der blinde Versuch eigentlich heute nur mehr zur Beurteilung dessen in Anwendung, ob ein frisch gefülltes oder schon lange in Gebrauch gewesenes Rohr genügend lange ausgeglüht worden ist. Namentlich bei frisch gefüllten Röhren beobachtet man oft nach vielstündigem Ausglühen ganz beträchtliche Zuwächse des Chlorkalzium- und Natronkalkrohres. In diesem Falle ist die Ursache des Gewichtszuwachses beim Natronkalkrohr zweifellos auf das Bleisuperoxyd zurückzuführen, welches außer der Eigentümlichkeit, Wasser adsorbiert zu halten, auch die Eigenschaft hat, die letzten Anteile von Salpetersäure, die bei seiner Reinigung benützt worden sind, lange zurückzuhalten. Aus diesem Grunde glühen wir neugefüllte Röhren im raschen Luft- oder Sauerstoffstrom, bevor der erste blinde Versuch angestellt wird, mindestens einen Tag lang aus. Auch das Bleichromat scheint zu solchen Zuwächsen Anlaß geben zu können, wenn es nicht vor dem Einfüllen in einer Schale tüchtig ausgeglüht worden ist.