

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.

Nicht jeder Gewichtszuwachs der Absorptionsapparate ist ein Beweis für einen mangelhaften Zustand der Rohrfüllung oder der Gase und ihrer Zuleitungswege, sondern auch andere Einflüsse, die ganz besondere Beachtung verdienen, können derartige fehlerhafte Gewichtszuwächse verursachen. Von diesen sind in erster Linie anzuführen: überflüssig starkes Glyzerinieren der Schlauchverbindungsstücke und mangelhaftes oder fehlerhaft ausgeführtes Abwischen der Absorptionsapparate nach Beendigung des Versuches. Gerade letzterer Umstand ist beim Anfänger oft Ursache zu hoher Analysenwerte. Außer diesen groben Fehlern sei aber hier noch ganz besonders auf zwei Einflüsse hingewiesen, die auch den Geübten unvermutet in Verlegenheit setzen können. Das ist erstens eine wesentlich tiefere Temperatur des Wägungsraumes, wodurch es beim Abkühlen der Apparate zur Aspiration feuchter Zimmerluft kommt, und zweitens eine mangelhafte Übereinstimmung in der Trocknungsfähigkeit der Füllung beider Absorptionsapparate und der Füllung des U-Rohres mit dem Blasenähler. Lange blieb uns dieser Einfluß unerkannt, weil bei dem oftmaligen Gebrauch die Füllungen unserer Apparate in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen gewechselt wurden. Ganz anders steht aber die Sache, wenn gefüllte Apparate längere Zeit unbenützt, wenngleich mit Schlauchkappen verschlossen, liegenbleiben. Dann kommt es zu einer Ausgleichung des Wassergehaltes im ganzen Bereiche ihrer Füllung, so daß z. B. in einem solchen benützt gewesenem Chlorkalziumrohr Wasser von der Eintrittsstelle des Gasstromes gegen die Austrittsstelle hin wandert und bei neuerlicher Benützung der durchtretende Gasstrom nicht mehr jenen Grad von Trockenheit erlangt, der ursprünglich damit zu erzielen war und daß ein daran angeschlossenes, aber vollkommen frisch gefülltes Natronkalkrohr einem mehr oder weniger beträchtlichen Gewichtszuwachs im blinden Versuch erfährt. Wiederholt man in einem solchen Falle unter sonst korrekten Bedingungen den blinden Versuch mit vertauschten Absorptionsapparaten, so wird wohl das an den Schnabel des Verbrennungsrohres in diesem Falle anstoßende Natronkalkrohr einen Gewichtszuwachs, das Chlorkalziumrohr hingegen keinen anzeigen und eine mit diesen Apparaten sonst korrekt ausgeführte Analyse wird einen auffallend niedrigen Wasserstoffwert und einen viel zu hohen Kohlenstoffwert aufweisen. Ist hingegen im Chlorkalziumrohr die Füllung erneuert worden, im Natronkalkrohr aber

trotz wiederholten Gebrauches nur der Natronkalk und nicht das Chlorkalzium, und hat das schon belastete U-Rohr auch keinerlei Neufüllung erfahren, so wird man mit solchen Apparaten im blinden Versuch einen beträchtlichen Zuwachs am neugefüllten Chlorkalziumrohr feststellen können, während das Natronkalkrohr keinerlei Zuwachs aufweisen wird. Annähernd dasselbe Verhalten wird sich darauf aber auch im blinden Versuch mit vertauschten Absorptionsapparaten zeigen und eine mit solchen Apparaten ausgeführte Analyse wird trotz richtiger Ausführung zu hohe Wasserstoffwerte und zu niedrige Kohlenstoffwerte zeigen.

Aus diesem Grunde benützen wir zur Füllung der Absorptionsapparate, wie des U-Rohres mit dem Blasenähler stets dasselbe hirsekorngroße Chlorkalziumpräparat aus einer und derselben Flasche mit eingeriebenem, vaselinierem Stöpsel. Man scheue nicht die Mühe, nach jeder mehrwöchigen Arbeitsunterbrechung die Absorptionsapparate sowohl, wie das U-Rohr mit dem Blasenähler vollkommen neu zu füllen. Man erspart sich durch diese kleine Aufmerksamkeit viele bittere Enttäuschungen.

Verschiedene Betrachtungen.

Im nachfolgenden will ich eine Reihe von Gedanken zum Ausdruck bringen, welche für den Anfänger, der sich die Methoden zueigen machen will, zwar untergeordnetes Interesse besitzen, die aber im Laufe der Ausarbeitung der mikroanalytischen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bestimmend und richtunggebend waren. Es sind dies Betrachtungen erstens über den Einfluß mangelhafter Schlauchverbindungen auf das Analysenresultat unter verschiedenen Bedingungen und zweitens solche über die Beziehungen zwischen Druck, Geschwindigkeit des Gasstromes und der Konstruktion der Absorptionsapparate.

Die Fehler, die im Gewichte des Natronkalkrohres bei Verwendung nicht imprägnierter, etwas poröser, aber durchaus noch nicht schwer beschädigter Schlauchverbindungen infolge Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche entstehen, betragen bis zu 0,05 mg. Es ist klar, daß unter diesen Umständen brauchbare Analysenresultate bei Substanzmengen unter 5 mg nur dann zu erhalten sind, wenn man sich im Bereiche von sich kompen-