

Die Ausführung der Analyse.

Sie hat behufs Zeitersparnis am besten damit zu beginnen, daß man nach Entfernung des Kautschukpfropfes die Mündung des Verbrennungsrohres mit auf einem Zündholz aufgewickelter Watte reinigt und hierauf wieder verschließt, worauf man mit dem Ausglühen des Rohres bei klein gestellten Flammen des Langbrenners im Luftstrom beginnt. Die Hohlgranate heizt man mit dem beweglichen Brenner vor, bis das Cymol ins Sieden kommt. Hierauf öffnet man den Schieber und die Türen der Wage, reinigt die etwa am Tag zuvor schon gefüllten Absorptionsapparate mit dem feuchten und den beiden Rehlederläppchen und legt sie zum Auskühlen auf das Gestell neben die Wage.

Nun erst schreitet man an die Wägung der Substanz, indem man zuerst das leere und hierauf das entsprechend gefüllte Schiffchen wägt. Bei hygroskopischen Körpern, die am Tage vorher einem länger währenden Trocknungsverfahren ausgesetzt werden mußten, wägt man die im Schiffchen befindliche Substanz nochmals unter Berücksichtigung einer etwaigen Nullpunktverschiebung im Wägegläschen und bestimmt dadurch den erfolgten Gewichtszuwachs, um ihn später beim Wasserwert der Analyse in Abzug zu bringen.

Nun benützt man die Zeit bis zum völligen Auskühlen der Absorptionsapparate dazu, die Flammen des Langbrenners soweit zu vergrößern, um das Rohr in schwache Rotglut zu versetzen, glüht mit dem beweglichen Brenner seinen leeren Teil in einer Entfernung von 70 mm vom Kautschukpfropfen beginnend aus, schaltet an Stelle des Luftstromes den Sauerstoffstrom ein und ermittelt mit der Uhr in der Hand die Blasenfrequenz desselben in 10 Sekunden. Wenn nötig, ändert man die Stellung des Druckreglers, um die erforderliche Stromgeschwindigkeit (3—4 ccm in der Minute) zu erzielen, muß aber hernach wieder die Blasenfrequenz in 10 Sekunden ermitteln.

Bei der Wägung der Absorptionsapparate hat man darauf zu achten, daß insbesondere das Natronkalkrohr vor der endgültigen Wägung etwa 2 Minuten in der verschlossenen Wage geangen hat. Die gewogenen Absorptionsapparate werden an der Wage selbst mit dem dazu bestimmten imprägnierten Schlauchstück aneinandergesetzt und außerdem über das noch freie Ansatzstück

des Chlorkalziumrohres das für die Verbindung mit dem Schnabel bestimmte Schlauchstück zur Hälfte darüber geschoben, worauf man sich mit diesem und der im Exsikkator auf dem Kupferblock ruhenden Substanz an die Stelle begibt, wo die Verbrennung stattfinden soll.

Dort fügt man zuerst das Chlorkalziumrohr an den Schnabel des Verbrennungsrohres, überzeugt sich nochmals, daß alle Anschlüsse so ausgeführt wurden, daß sich die Glasteile unmittelbar berühren, und verbindet das Natronkalkrohr mit der Mariotteschen Flasche durch Anschließen des am Ende ihres Kautschukschlauches befindlichen, mit Chlorkalzium gefüllten Röhrchens.

Nun entfernt man den Kautschukpfropfen aus dem Verbrennungsrohre, schiebt, um freie Hand zu haben, das lange Stativ mit dem daran hängenden U-Rohr samt Blasenähler nach rückwärts, hebt mit der einen Hand den Kupferblock zur offenen Mündung des Verbrennungsrohres, bis er es von unten her mit dem Rande berührt, während die andere Hand das Schiffchen mit der Pinzette ergreift und in die offene Mündung hineinschiebt. Mit einem reinen Glasstab schiebt man es hierauf so weit vor, daß zwischen der letzten Rohrfüllung und dem Schiffchen ein leerer Zwischenraum von etwa 10—15 mm übrigbleibt. Die Verschließung der Rohrmündung erfolgt am einfachsten dadurch, daß man den Kautschukpfropf von der verjüngten Kapillare, die in dessen Bohrung steckt, abzieht, ihn in die Mündung des Rohres drückt und erst nach Zurechtschieben des hohen Statives mit dem Blasenähler die verjüngte Kapillare in die Kautschukbohrung einschiebt.

Jetzt kann man auch eine Prüfung des ganzen Systems auf gröbere Undichtigkeiten vornehmen, indem man den Dreiwegehahn unter 45 Grad schräg stellt und den Hebel der Mariotteschen Flasche etwas senkt. Nach wenigen Augenblicken kann man beurteilen, ob noch immer Gasblasen in das Innere derselben aufsteigen. Am ratsamsten ist es in solchen, allerdings selten vorkommenden Fällen, die gewogene Substanz, um wenigstens sie noch zu retten, aus dem Rohre zu entfernen, die undichte Stelle zu ermitteln und die Undichtigkeit zu beheben. Es ist aber zu bemerken, daß ein annähernd gleichbleibender Stand des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare im Sinne des Mikroanalytikers noch kein Beweis für einwandfrei dichten Verschuß der Schlauchverbindungen ist.

Nun überzeugt man sich, ob der Druckregler für den Sauerstoff wohlgefüllt ist und den richtigen, zuvor schon ermittelten Stand hat, stellt den Dreiwegehahn entsprechend und senkt den Hebel der Mariotteschen Flasche unter Kontrolle der Blasenfrequenz nur so weit, bis die Anzahl der Blasen in 10 Sekunden mit der früher ermittelten übereinstimmt.

Nachdem man noch den Kupferbügel über die zwei verjüngten Stellen des Ansatzröhrchens am Chlorkalziumrohr gelegt, um bleibend die Kondensation größerer Wassermengen an dieser Stelle zu verhüten, und nachdem man über das Natronkalkrohr der ganzen Länge seiner Füllung nach eine doppelte Schicht mit kaltem Wasser getränkten Flannels gehängt hat, schreitet man an die Verbrennung der Substanz: Das kurze, über dem Verbrennungsrohr verschiebbare Drahtnetzröllchen stellt man so, daß sein vorderer Rand eben an den Griff des Schiffchens heranreicht und erhitzt es mit dem darunter gestellten beweglichen Brenner, dessen volle Flamme eben entleuchtet eingestellt ist. Die eingetretene Erhitzung des Rohres verrät sich sofort in einer Verringerung der Blasenfrequenz am Blasenähler; nach einiger Zeit geht diese wieder auf das ursprüngliche Maß zurück.

In der Regel werden nach einigen Minuten die Erscheinungen des Schmelzens oder der Sublimation oder der Verkohlung an den der Heizstelle benachbarten Substansteilchen wahrzunehmen sein. Erst wenn diese Erscheinungen völlig abgeklungen sind, schreite man mit der Erhitzung vor, indem man das Röllchen um einige Millimeter über das Schiffchen hinüberzieht; man hüte sich davor, schnell vorzugehen, denn wenn plötzlich große Mengen von Dämpfen in Freiheit gesetzt werden würden, was sich sofort in einer völligen Sistierung des Gasstromes im Blasenähler verraten müßte, käme es zu einem Zurückschlagen der Dämpfe bis zum Kautschukpfropf, was unbedingt schwere Verluste zur Folge hätte.

Jedes Vorrücken mit Brenner und Röllchen hat eine gewisse Verminderung der Blasenfrequenz zur Folge; man hat daher in der erreichten Stellung mindestens so lange zu verharren, bis wieder die ursprüngliche, ungeschmälerte Blasenfrequenz eingetreten ist. Daraus folgt aber weiter, daß man außer auf das Verhalten der zu verbrennenden Substanz seine Aufmerksamkeit stets auch auf den Blasenähler gerichtet haben muß.

Körper, welche die Eigentümlichkeit haben, eine sehr schwer verbrennliche stickstoffhaltige Kohle abzuscheiden, und daher bei der Makroanalyse erkleckliche Schwierigkeiten bereiten, sind bei der mikroanalytischen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung sehr leicht restlos zu verbrennen, indem man den Kunstgriff anwendet, nach längerem Glühen den beweglichen Brenner vollkommen zu entfernen und das Schiffchen auskühlen zu lassen. Bringt man nun die Stelle neuerlich zum Glühen, so verbrennen die zurückgebliebenen Kohlenteilchen anstandslos meist unter den Erscheinungen eines glühenden Sprühregens.

Hat man schließlich unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßregeln alles Brennbares oxydiert und ist man mit dem beweglichen Brenner bis zum Langbrenner herangekommen, so stellt man den zuvor schon mit Luft gefüllten zweiten Druckregler für die Luftzufuhr um etwa 10—20 mm tiefer als jenen für die Sauerstoffzufuhr ein und läßt nun durch Umstellen des Dreiwegehahnes Luft in das Verbrennungsrohr eintreten. Das von nun ab aus der Mariotteschen Flasche abtropfende Wasser wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Hierauf glüht man den leeren Teil des Rohres, in einer Entfernung von etwa 70 mm vom hinteren Kautschukpfropfen beginnend, mit dem beweglichen Brenner nochmals rasch durch. Sind 100 ccm Wasser abgeflossen, so ist man dessen sicher, daß alles Kohlendioxyd und auch aller Wasserdampf in die Absorptionsapparate übergeführt ist. Nur bei sehr wasserstoffreichen Körpern (über 10% H) empfiehlt es sich, wenigstens das Chlorkalziumrohr 5 Minuten länger mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung zu belassen. Die Zeit, welche vom Anfange der Verbrennung bis zu diesem Zeitpunkt verflossen ist, beträgt im Mittel 20—25 Minuten.

Verfügt man über verläßlich gute Kautschukschlauchverbindungen, so kann man es wagen, ohne Mariottesche Flasche die Analyse auszuführen. Dabei hat man das auf Seite 49 Gesagte sowie die Stromgeschwindigkeitsregeln ebenso zu beachten wie sonst. In der Regel genügt es, am Schlusse einen Luftstrom von 4—5 ccm pro Minute durch 10 Minuten hindurch zu leiten; nur bei Körpern mit einem Gehalt von etwa 10% Wasserstoff oder darüber sind dazu mindestens 15 Minuten erforderlich.

Vor der Abnahme der Absorptionsapparate stellt man den Hebel der Mariotteschen Flasche hoch, nimmt die Kautschuk-

verbindung derselben vom letzten Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres ab, entfernt den heißen Kupferbügel vom Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres, den Flanellappen vom Natronkalkrohr und zieht, das Verbrennungsrohr mit der einen Hand festhaltend, die Kautschukverbindung des Chlorkalziumrohres vom Schnabel ab. Die durch die mittlere Kautschukverbindung starr miteinander verbundenen Absorptionsapparate bringt man zur Wage, wo sie in der schon besprochenen Weise gereinigt, trocken abgewischt und zum Auskühlen hingelegt werden.

Diese Zeit benutzt man dazu, das Schiffchen aus dem Verbrennungsrohr mit einem an einem Glasstab angeschmolzenen, hakenförmig umgebogenen Platindraht herauszuziehen, um es entweder zum Zwecke einer etwa notwendig werdenden Aschen- oder Rückstandsbestimmung zurückzuwägen, oder um es sofort wieder in verdünnter Salpetersäure auszukochen und nach dem Ausglühen zu wägen, um eine zweite Substanzmenge für die nächstfolgende Analyse herzurichten: denn die nach den abgelaufenen 15 Minuten endgültig gewogenen Absorptionsapparate sind schon für die nächste Analyse ebenso wie das Rohr bereit. In dieser Weise gelingt es, mit einer Apparatur eine Analyse an die andere anschließend, mit einer mittleren Zeitbeanspruchung von etwa 40—45 Minuten auszuführen.

Salze der Alkalien und Erdalkalien werden, nachdem sie im Schiffchen abgewogen worden sind, mit einer Federmesserspitze voll Kaliumpyrochromat bedeckt. Das Präparat soll dreimal umkristallisiert und durch rasches Abkühlen in ein feines Kristallmehl verwandelt sein. Man verwahre es stets im Exsikkator über Schwefelsäure, nachdem man es fast bis zum Schmelzen erwärmt und nötigenfalls zerrieben hat. Die Erhitzung des Schiffchens hat in solchen Fällen mit besonderer Vorsicht zu erfolgen, um zu vermeiden, daß das geschmolzene Kaliumpyrochromat verspritzt und das Rohr beschmutzt.

Hat man öfter mit der Verbrennung solcher Salze zu tun, so empfiehlt es sich sogar, ein altes, schon fast ausgedientes Verbrennungsrohr für diese Zwecke zu verwenden. Das Schiffchen reinigt man nach solchen Analysen am besten durch Erhitzen mit Kaliumsulfat und konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale.

Die Verbrennung von Gold-, Platin- und Silbersalzen

gestaltet sich besonders einfach insofern, als durch Zurückwägung des Schiffchens nach erfolgter Verbrennung der Gehalt der Substanz an dem betreffenden Metall unmittelbar und mühelos zu den Ergebnissen der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung hinzukommt. Auch Kupferbestimmungen können in dieser Weise, wenn die Verbrennung sehr vorsichtig gemacht wird und es niemals zu einer Abscheidung metallischen Kupfers infolge Sauerstoffmangels kommt, ausgeführt werden, denn das Kupfer bleibt dann ausschließlich als Kupferoxyd im Schiffchen zurück und läßt sich daraus durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure restlos entfernen. Ist es jedoch in einem Momente der Verbrennung zur Bildung von metallischem Kupfer gekommen, dann besteht die Gefahr der Bildung einer Legierung mit dem Platin des Schiffchens, und neben dem zu niedrigen Kupferwert hat man es dann auch mit einer bleibenden Schädigung des angewendeten Schiffchens zu tun. Viel gefahrloser und daher sicher läßt sich das Eisen in Eisensalzen bestimmen, wobei es schließlich als Ferrioxyd zur Wägung kommt.

Die Ausführung der Kohlenstoff - Wasserstoff - Bestimmung unter Benutzung des Quecksilbergasometers.

Der Vollständigkeit halber und weil vielleicht die Sache ein gewisses historisches Interesse beansprucht, und um auch dem Wunsche meines lieben Kollegen J. Herzig in Wien zu entsprechen, möchte ich darauf hinweisen, daß ich bei meinen ersten gelungenen Versuchen, den Kohlenstoff und Wasserstoff in kleinen Mengen organischer Substanzen zu bestimmen, infolge zu geringer Länge der Rohrfüllung genötigt war, die bei der Verbrennung aus dem Kaliapparat austretenden Gase, welche damals noch etwas Unverbranntes enthalten haben, in einem Quecksilbergasometer zu sammeln, um sie nochmals durch das glühende Verbrennungsrohr durchzuschicken. Dieser Vorgang ist bei genauerer Betrachtung nicht vollkommen gleichwertig den Vorgängen bei der Verbrennung derselben Substanz mit reichlicherer Rohrfüllung; denn die in dem Quecksilbergasometer aufgesammelten Verbrennungsgase sind, nachdem sie das erstemal den Kaliapparat passiert, völlig frei von Kohlendioxyd, und es wäre denkbar, daß die Beseitigung dieses Reaktionsproduktes in ganz