



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

- Physik** (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):  
Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. **Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;
- Chemie** (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):  
Herr Prof. Dr. **Bernhard Neumann**, Techn. Hochschule Breslau;
- Technik** (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):  
Herr Prof. Dr.-Ing. E. h. **Fritz Emde**, Techn. Hochschule Stuttgart.

### *Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“*

- Heft 31. Dr. Heinrich Faßbender: *Die technischen Grundlagen der Elektro-medicin*. Mit 77 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen*. Mit 51 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen*. Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller: *Theorie der Gezeitenkräfte*. Mit 17 Abb. M. 3,—.
- Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen*. Mit 7 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 37. Dr. Reinhold Rieke: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie*. 2. Aufl. Mit 4 Abbildungen. M. 3,50.
- Heft 38. Prof. Dr. Albert Einstein: *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.)* 14. Auflage. (61. bis 65. Tausend.) Mit 4 Figuren. M. 3,—.
- Heft 39/40. Dr. Richard Grammel: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges*. Mit 83 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz und ihre technische Bedeutung*. Mit 23 Abb. M. 4,75.
- Heft 43. Dr. Robert Schwarz: *Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe*. 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren*. Mit 75 Abbildungen. M. 3,—.

# Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung

Von

**Dr.-Ing. Eduard Sucharda** und **Ing. Bogusław Bobrański**

o. Professor der organischen Chemie  
an der Technischen Hochschule Lwów

Assistent des Organisch - Chemischen  
Instituts an der Technischen Hochschule  
Lwów



Mit 6 Abbildungen

---

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 1929

---

---

**Herausgeber dieses Heftes:  
Prof. Dr. Bernhard Neumann, Breslau.**

---

---

ISBN 978-3-663-03093-5      ISBN 978-3-663-04282-2 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-663-04282-2

**Alle Rechte vorbehalten**

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>I. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>II. Die Halbmikrobestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts organischer Substanzen unter Anwendung einer automatischen Regulierung des Verbrennungsvorganges</b> . . . . .	5
1. Allgemeine Grundzüge . . . . .	5
2. Die Apparatur . . . . .	7
Sauerstoff, dessen Reinigung und Zuführung . . . . .	7
Das Verbrennungsrohr nebst Zubehör . . . . .	10
Die Absorptionsapparate . . . . .	15
Die Druckverhältnisse in der Apparatur und die automatische Regulierung der Verbrennung . . . . .	17
Das Ausglühen des Verbrennungsrohres . . . . .	22
3. Die Ausführung der Bestimmung . . . . .	24
4. Die Genauigkeit der Resultate . . . . .	28
<b>III. Die Halbmikrobestimmung des Stickstoffs</b> . . . . .	30
1. Die Apparatur . . . . .	30
Der Kippsche Apparat . . . . .	30
Das Verbrennungsrohr nebst Zubehör . . . . .	30
Das Azotometer . . . . .	32
2. Die Ausführung der Bestimmung . . . . .	32
<b>IV. Die ebullioskopische Halbmikrobestimmung des Molekulargewichts</b>	35

## I. Einleitung.

Seit 15 Jahren, d. h. seit den bahnbrechenden Arbeiten Pregls<sup>1)</sup>, wird die Makro-Elementaranalyse organischer Substanzen allmählich durch das Mikroverfahren verdrängt. Dieses Verfahren, das sich schon in sehr vielen wissenschaftlichen und technischen Laboratorien mit ausgezeichneten Resultaten bewährt hat, hat den Vorteil, daß es sich bei Anwendung einiger Milligramme Substanz rasch und bequem ausführen läßt, und daß es bei kleinerem Zeit- und Kostenaufwand gleich gute und in manchen Fällen selbst bessere<sup>2)</sup> Resultate liefert als das entsprechende Makroverfahren. Doch macht das Analysieren von so kleinen Substanzmengen, wie sie in der Mikroanalyse benutzt werden (3 bis 5 mg), abgesehen von den Anforderungen an die Geschicklichkeit, die Benutzung einer guten Mikrowaage notwendig, welche neben den ziemlich großen Anschaffungskosten vor allem die Unannehmlichkeit besitzt, daß sie einen günstigen Ort zu ihrer Aufstellung erfordert. Letzteres ist unbedingt zu berücksichtigen, wenn man gute Analysenresultate erhalten will. Da man nicht immer über einen geeigneten Ort zur Aufstellung einer Mikrowaage verfügt, bedeutet diese Tatsache eine gewisse Schwierigkeit. Es ist daher klar, daß es in Fällen, wo die Anwendung so kleiner Substanzmengen nicht unbedingt nötig ist, wie dies sehr oft vorkommt, bequemer ist, größere Substanzmengen zu analysieren, weil man dabei von der Benutzung einer Mikrowaage absehen kann. Diese Ansicht wurde zum Ausgangspunkt für viele Methoden, die nach den Arbeiten Pregls entstanden und die, ohne Rücksicht auf die bei ihnen angewandte

---

<sup>1)</sup> Die erste Veröffentlichung der Preglschen Methoden erfolgte in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden 1912, Bd. 5, II, S. 1307—1356.

<sup>2)</sup> H. Gault und M. Nieloux, Bull. soc. chim. (4) **33**, 1299, 1923; H. Gault, M. Nieloux, G. Pfersch, R. Guillemet, Chem. Zentr. **95**, II, 1875, 1924.

Substanzmenge, teils als Mikro-, teils als Halbmikromethoden bezeichnet wurden.

Da die Ausführungsart der Verbrennung direkt im Zusammenhang mit der Menge der zu analysierenden Substanz steht, würde es zweckmäßig sein, dem Vorschlag Emichs folgend<sup>1)</sup>, die quantitativen Analyseverfahren nach der angewandten Substanzmenge zu benennen, also anstatt „Mikro-“ und „Halbmikroverfahren“ die Ausdrücke Milligramm- bzw. Zentigrammverfahren zu benutzen.

Wir haben indessen im Titel des vorliegenden Büchleins diese Benennungen nicht benutzt, weil sie sich noch nicht in der analytischen Chemie eingebürgert haben.

Die Anfänge der Zentigramm-Elementaranalyse finden sich schon vor den Versuchen Pregls, und zwar kann man als solche die Arbeitsmethoden von I. N. Collie<sup>2)</sup> und I. Pouget und D. Chouchak<sup>3)</sup> betrachten, die mit 12 bis 40 mg Substanz ausgeführt werden können.

Die weitere Entwicklung erfuhr die Zentigramm-Elementaranalyse nach der Veröffentlichung der Arbeiten Pregls. Hier sind die Abhandlungen von L. Wise<sup>4)</sup>, M. Polonowski<sup>5)</sup>, T. Heslinga<sup>6)</sup>, L. Hackspill und G. de Heerecken<sup>7)</sup>, L. Hackspill und G. d'Huart<sup>8)</sup> und die in den letzten Jahren veröffentlichten Methoden von E. Berl und H. Burckhardt<sup>9)</sup>, auch E. Berl, A. Schmidt und K. Winnacker<sup>10)</sup> zu nennen.

Auf die Beschreibung dieser Methoden kann hier nicht eingegangen werden. Es gibt unter ihnen kein Verfahren, das sich bei Anwendung von 2 bis 3 cg für jede feste oder flüssige Substanz ohne Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung und physikalische Beschaffenheit derselben eignete und mit der üblichen Genauigkeit von  $\pm 0,2\%$  ausführen ließe, ohne daß dabei weder

<sup>1)</sup> F. Emich, Ber. **43**, 29, 1910.

<sup>2)</sup> Chem. Zentr. **75**, 844, 1904.

<sup>3)</sup> Ebenda **79**, I, 1088, 1908.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2055, 1917.

<sup>5)</sup> Bull. soc. chim. (4) **35**, 414, 1924.

<sup>6)</sup> Chem. Zentr. **95**, II, 508, 1924; **97**, I, 2940, 1926.

<sup>7)</sup> Ebenda **95**, I, 942, 1924.

<sup>8)</sup> Ebenda **97**, I, 3258, 1926.

<sup>9)</sup> Ber. **59**, 890, 897, 2682, 1926.

<sup>10)</sup> Ebenda **61**, 83, 1928.

die ganze Apparatur oder Einzelteile geändert werden müßten. Diese Lücke auszufüllen, war der Zweck der vorliegenden Arbeit. Wir stützten uns dabei auf die schon erwähnten Untersuchungen Pregls<sup>1)</sup>, wie auch auf die Ergebnisse der in den letzten Jahren durchgeführten genauen Versuche von I. Lindner<sup>2)</sup> über die Fehlerquellen in der organischen Mikro-Elementaranalyse.

Als eine wesentliche Neuerung in der Elementaranalyse kleiner Substanzmengen mag hier unter anderen die Anwendung eines automatischen Regulators des Verbrennungsvorganges gelten.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich vor allem auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Die Stickstoffbestimmung ist viel einfacher ausführbar als die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Es hat sich gezeigt, daß sich diese Bestimmung mit vorzüglichen Ergebnissen nach der Preglschen Methode auch mit größeren Substanzmengen durchführen läßt. Nur müßten wir dabei, entsprechend der größeren Substanzmenge, die Apparatur etwas modifizieren, ohne jedoch die Operationen grundsätzlich zu ändern. Die Verbrennung wird wegen ihrer kurzen Dauer ohne automatische Reguliervorrichtung ausgeführt.

Der Beschreibung der Halbmikromethoden der Elementaranalyse wollen wir noch eine Beschreibung des von uns konstruierten Halbmikroebullioskops anschließen. Einen kurzen Bericht hierüber haben wir bereits veröffentlicht<sup>3)</sup>.

Wir hatten im Jahre 1926 ein Produkt zu untersuchen, das 1, 5-Naphthyridin darstellte, welches in sehr geringer Ausbeute bei der Synthese entstand. Bei der Molekulargewichtsbestimmung griffen wir daher zu der Mikromethode Pregls<sup>4)</sup>, wobei wir uns aber überzeugten, daß diese Methode wegen der sehr oft eintretenden Überhitzung der Flüssigkeit nicht als vollkommen verläßlich angesehen werden kann. Wir haben uns bemüht, einen

---

1) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin, Julius Springer, 1923.

2) I. Lindner, Ber. 59, 2561, 2806, 1926; 60, 124, 1927.

3) Chem.-Ztg. 51, 568, 1927.

4) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin, Julius Springer, 1923.

Apparat zu konstruieren, in welchem die Überhitzungserscheinungen womöglich ausgeschlossen sein sollten. Als Grundlage für unsere Arbeit haben wir das von W. Świątosławski und Romer<sup>1)</sup> bei ihrem Ebullioskop angewandte Prinzip verwendet. Im Apparat von Świątosławski und Romer bespült die siedende Flüssigkeit, welche durch den Dampfstrom über ein senkrechtes Rohr mitgerissen wird, periodisch die Thermometerkugel. Auf diese Weise werden dort die Überhitzungen fast vollkommen behoben. Ihr Apparat eignet sich jedoch nur für Makrobestimmungen. Unsere Versuche der Halbmikrobestimmung bei Verwendung eines nicht veränderten, jedoch sehr stark verkleinerten Apparats von Świątosławski und Romer sind gänzlich mißlungen.

Wir sahen die Ursache hierfür in dem Umstand, daß die periodische Bespülung der Thermometerkugel bei einem Halbmikroapparat, also mit kleinen Mengen der Flüssigkeit, zur Erzielung einer konstanten Temperatur ungenügend ist. Dies hatte zur Folge, daß wir weitere Versuche, den Apparat von Świątosławski und Romer der Halbmikrobestimmung anzupassen, aufgaben<sup>2)</sup> und die Konstruktion eines Apparats unternahmen, welcher zwar alle Vorteile des Apparats von Świątosławski und Romer hatte, aber doch mit 4 bis 5 ccm Lösungsmittel zu arbeiten gestattete. Nach vielen Versuchen haben wir diesen Zweck erreicht.

Eine Halbmikro-Molekulargewichtsbestimmung mit diesem neuen Apparat ist in der gleichen Zeit und mit derselben Leichtigkeit wie eine Bestimmung mit den gebräuchlichen Makroapparaten durchführbar. Da außerdem eine Mikrowaage für die Abwägung der Substanz nicht erforderlich ist, besitzt der neue Molekulargewichtsbestimmungsapparat allgemeine Anwendbarkeit.

---

<sup>1)</sup> Roczniki Chemji 1925, S. 96.

<sup>2)</sup> Vgl. auch A. Rieche, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 59, 2181, 1926.

## II. Die Halbmikrobestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts organischer Substanzen unter Anwendung einer automatischen Regulierung des Verbrennungsvorganges.

### 1. Allgemeine Grundzüge.

Zur Analyse werden 2 bis 3 cg Substanz auf einer gewöhnlichen analytischen Waage abgewogen. Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom, in einem Rohre, das  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbCrO}_4$  und Platinasbest als Sauerstoffüberträger bzw. Katalysatoren enthält, ausgeführt. Außer dieser Füllung wird das Rohr mit Schichten von Ag und  $\text{PbO}_2$  versehen, deren Zweck es ist, alle bei der Verbrennung von chlor-, stickstoff-, arsen- usw. haltigen Substanzen entweichenden Produkte, außer  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , zurückzuhalten. Kupferoxyd und Bleichromat wurden zwecks Vergrößerung ihrer wirksamen Oberfläche in geeigneter Weise auf Bimsstein niedergeschlagen. Die Verbrennungsprodukte werden in den Absorptionsapparaten von Blumer<sup>1)</sup> aufgefangen und gewogen. Die Vollständigkeit der Verbrennung wurde einerseits durch Stabilisierung der Geschwindigkeit der das Rohr durchstreichenden Gase, andererseits durch Anwendung einer automatisch wirkenden Vorrichtung zur Regulierung der Vergasung der Substanz sichergestellt.

Die letztgenannte Vorrichtung wurde nach dem von I. Deiglmayr<sup>2)</sup> für Makroanalyse angegebenen Prinzip konstruiert. Es werden nämlich die Druckänderungen in dem Verbrennungsrohr während der Verbrennung in der Weise von uns ausgenutzt, daß sie durch Vermittlung eines einfachen Apparats, der zwischen dem Rohre und dem Gasometer eingeschaltet wird, den Zufluß des Gases zu dem unter der Substanz befindlichen Brenner regulieren.

Eine andere Reguliervorrichtung für die Makroanalyse hat Pregl<sup>3)</sup> angegeben. Sie beruht darauf, daß unter dem Verbrennungsrohr auf einer Schiene ein Brenner befestigt wird, der während der Verbrennung mittels eines Uhrwerks in horizontaler Richtung unter dem die Substanz enthaltenden Rohrteile bewegt

1) I. V. Dubsky, Ber. 50, 1712, 1917.

2) Chem.-Ztg. 26, 520, 1902.

3) F. Pregl, Ber. 1424, 1905.

wird. Man kann das Uhrwerk auf eine beliebige Geschwindigkeit einstellen und somit auch die Vergasung der Substanz regulieren. Die von uns angewandte Vorrichtung hat gegen die Preglsche den Vorteil, daß hier die Regulierung während der ganzen Zeitdauer der Verbrennung stattfindet, weil sie durch die Substanz selbst, d. h. durch ihr eigentümliches Verhalten beim Erwärmen, bewerkstelligt wird.

Im Zusammenhang mit dieser automatischen Regulierung des Verbrennungsvorganges haben wir bei der vorliegenden Methode noch eine andere Neuerung eingeführt. Während nämlich bei Pregl und bei allen anderen ähnlichen Methoden die Verbrennung bei einem automatisch konstant gehaltenen Drucke erfolgt und ein schnelleres Verbrennen der Substanz den Sauerstoffzufluß vermindert, übt hier die Verbrennungsgeschwindigkeit auf den Sauerstoffzufluß praktisch keine Wirkung aus; ein schnelleres Verbrennen der Substanz kann hier dagegen eine Druckerhöhung herbeiführen<sup>1)</sup>.

Der Apparat ermöglicht es also, stets einen Überschuß an Sauerstoff in dem Gemisch der brennbaren Dämpfe oder Gase zu erhalten. Die Wichtigkeit dieses Moments hatte schon Schöller betont. Bei der Ausarbeitung dieser Methode haben wir festgestellt, daß dieser Umstand vor allem bei schwer verbrennbaren Substanzen von Wichtigkeit ist.

Bei der Preglschen Methode kontrolliert der Analysierende die Verbrennungsgeschwindigkeit der Substanz nach der Anzahl der den Blasenähler durchstreichenden Sauerstoffblasen. Bei unserer Arbeitsweise zeigen die Druckänderungen des Manometers die Verbrennungsgeschwindigkeit an. Der Experimentierende braucht diese aber nicht zu beobachten, weil der Automat die Regulierung besorgt.

Wenn man in Erwägung zieht, daß bei der Ausführung einer guten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung die größte Schwierigkeit in der richtigen Regelung der Vergasungsgeschwindigkeit der Substanz liegt, so wird man leicht einsehen, daß bei der vorliegenden Methode eine eigentliche Geschicklichkeit des Experi-

---

<sup>1)</sup> Sie beträgt gewöhnlich bei geeigneter Einstellung der Regulier-  
vorrichtung etwa 10 mm Wassersäule und geht niemals über 20 mm hinaus.

mentators kaum notwendig ist, und daß mit dieser Methode von ein und demselben Analytiker bequem mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden können, wenn dieser über die dazu erforderliche Apparatur verfügt. Das kann für Fabriklaboratorien von besonderem Vorteil sein.

Wer jedoch den Gebrauch des automatischen Regulators scheut oder aus irgendwelchem Grunde persönliche Anwesenheit bei der Verbrennung bevorzugt, kann sich selbstverständlich auch nur des Manometers, unter Weglassung des Regulators, bedienen.

Schließlich möchten wir noch erwähnen, daß der im weiteren Teile dieser Abhandlung beschriebene „Regulator der Vergasungsflamme“ auch bei der Makro- wie bei der Mikroanalyse nach einiger Änderung der anderen Apparatur Verwendung finden kann.

## 2. Die Apparatur.

Die Ausführung einer guten Bestimmung mit kleinen Substanzmengen ist viel mehr von der Apparatur abhängig, als es in der Makroanalyse der Fall ist. Deswegen ist hier die Kenntnis der Einzelheiten viel wichtiger als bei der Makroanalyse. Die Einführung der automatischen Regulierung des Verbrennungsvorganges erfordert eine Normalisierung der Apparatur<sup>1)</sup> und der Ausführungsart der einzelnen Operationen. Diese Gründe rechtfertigen die folgende ausführliche Beschreibung der Methode.

### Sauerstoff, dessen Reinigung und Zuführung.

Man verwende stets den aus flüssiger Luft erhaltenen Sauerstoff und bewahre ihn in einem großen Gasometer auf. Beim Überfüllen des Sauerstoffs aus der Stahlflasche wird die letzte mit dem Gasometer durch einen kurzen Kautschukschlauch verbunden, der vorher der künstlichen Alterung nach Pregl<sup>2)</sup> durch einstündiges Erhitzen auf 100 bis 110° und gleichzeitiges Durchsaugen von Luft unterworfen wurde.

---

<sup>1)</sup> Eine komplette Apparatur wird von der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Th., geliefert.

<sup>2)</sup> F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse S. 21. Berlin 1923.

Auf diese Weise werden alle Verbindungsschläuche auf dem Wege vom Gasometer bis zu dem Verbrennungsrohr behandelt, um sie von den flüchtigen organischen Verbindungen zu befreien.

Der Gasometer ist mittels eines 4 bis 5 cm langen Schlauches, auf dem sich ein Preglscher Präzisionsquetschhahn befindet, mit dem automatischen Regulator der Vergasungsflamme<sup>1)</sup> (Abb. 1) verbunden. Diesem Regulator folgt der Reinigungsapparat, der aus zwei Röhren besteht, welche miteinander unter Vermittlung eines Hahnes kommunizieren und mit eingeschliflenen Stöpseln verschlossen werden. Beim Füllen bringt man in das linke Rohr so viel Asbestwolle, bis eine schwach zusammengedrückte, 1 cm lange Asbestschicht entsteht. Darauf wird angefeuchteter Natronkalk (Korngröße etwa 2 mm) bis etwa 1 cm unten dem Stöpsel eingeführt, wonach wieder ein Asbestpfropfen folgt. Das rechte Rohr wird auf dieselbe Weise mit dem bei 180° bis 200° getrockneten Chlorcalcium gefüllt. Hernach werden die Stöpsel vorsichtig erwärmt und mittels des Krönigschen Glaskittes<sup>2)</sup> in den Schliffen des Reinigungsapparats dicht befestigt.

Das Abtrennen des Natronkalks und des Chlorcalciums in dem beschriebenen Reinigungsapparat durch einen Hahn hat den Zweck, die gegenseitige Einwirkung der beiden Absorptionsmittel aufeinander zu verhindern und auf diese Weise die Zeit der Verwendbarkeit jeder Füllung zu verlängern. Der Reinigungsapparat wird mit dem Verbrennungsrohr mittels eines dickwandigen, etwa 4 cm langen Kautschukschlauches verbunden, in dem eine Kapillare (4 cm lang, äußerer Durchmesser 4 mm, innerer  $\frac{1}{2}$  bis 1 mm) mit dem auf ihr aufgelegten Kautschukpfropfen *K* steckt. Dieser ist aus einem 2 cm langen dickwandigen Kautschukschlauch gefertigt (äußerer Durchmesser 9 mm, innerer etwa 1,5 bis 2 mm). Er wird durch die Asbestscheibe *P* vor Einwirkung der strahlenden Wärme des Brenners *B* geschützt (Abb. 2).

Alle Verbindungsröhren stoßen im Innern der Kautschukverbindung dicht aneinander, wodurch ein Verschieben der einzelnen Apparate unmöglich ist. Eine biegsame Verbindung, die ein be-

---

<sup>1)</sup> Der Apparat wird später beschrieben werden.

<sup>2)</sup> Darstellbar durch Zusammenschmelzen von einem Teile Wachs und vier Teilen reinem Kolophoniums.

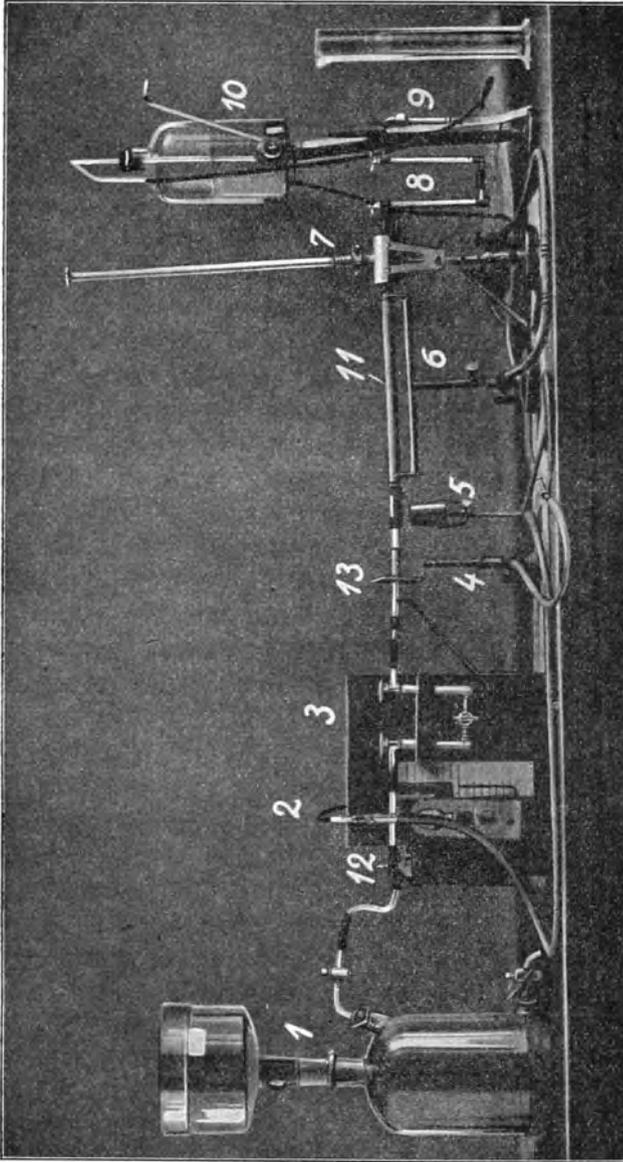


Abb. 1. Die Verbrennungseinrichtung für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

1. Gasometer. 2. Regulator der Vergasungsflamme. 3. Reinigungsapparat. 4. Bunsenbrenner. 5. Brenner, der die Vergasungsflamme trägt. 6. Langrohrbrenner. 7. Granate. 8. Absorptionsapparate. 9. Chlorcalciumrohr. 10. Mariotte'sche Flasche. 11. Das mit Messingrohr umhüllte Verbrennungsrohr. 12. Präzisionsquetschbahn. 13. Asbestscheibe.

quemes Herausnehmen und Einstecken des Pfropfens *K* in das Rohr ermöglicht, ist nur zwischen dem Reinigungsapparat und dem Kapillarrohr vorgesehen.

Um das Ankleben des Kautschuks an dem Glase zu verhindern, wird das Innere der Kautschukschläuche, sowie die Oberfläche des Pfropfens *K* mit einer minimalen Menge Glycerin befeuchtet und der Überschuß derselben durch Auswischen mit Filtrierpapier vollständig entfernt. Der Präzisionsquetschhahn, der Regulator der Vergasungsflamme und der Reinigungsapparat sind auf einem Brette steif befestigt (Abb. 1).

#### Das Verbrennungsrohr nebst Zubehör.

Wir benutzen ein Verbrennungsrohr aus Jenaer Supremaxglas von 12 mm äußerem Durchmesser und dem inneren Durchmesser von 9 mm. Das Verbrennungsrohr ist an einer Seite offen mit leicht umgeschmolzenem Rande, an der anderen Seite in einen 2 cm langen Schnabel von 3 mm äußerem Durchmesser und dem inneren Durchmesser von etwa 1 mm ausgezogen. Die Gesamtlänge des Rohres beträgt 55 cm. Das Ende des Schnabels ist senkrecht zur Längsachse abgeschliffen.

Vor dem Füllen wird das Rohr mit Schwefelchromsäuremischung und dann mit Wasser gewaschen, danach getrocknet. Hernach füllt man das Rohr mit Hilfe eines 7 mm dicken Glasstabes der Reihe nach mit einer 10 bis 15 mm langen Schicht von Silberwolle oder Silberdrahtnetz, 3 mm frisch ausgeglühtem, langfaserigem Asbest, 30 mm granuliertem „PbO<sub>2</sub> nach Pregl“<sup>1)</sup>, 3 mm Asbestwolle<sup>2)</sup>, 30 mm Silberdrahtnetz und wieder 3 mm Asbestwolle. Jetzt bringt man in das Rohr unter leisem Zusammendrücken mit dem Glasstab so viel von 20 %-igem Platinasbest, bis ein 30 mm langer Bremspfropf entsteht, dessen Zweck ist, während der Verbrennung bei einer Druckdifferenz von etwa 80 mm Wassersäule an seinen beiden Seiten einen Strom von 4 bis 5 cm<sup>3</sup> Gas in der Minute durchzulassen. Man kontrolliert das, indem man das offene Ende des Rohres mit dem Reinigungsapparat und den Schnabel mit der Mariotteschen Flasche verbindet

<sup>1)</sup> Bei E. Merck, Darmstadt, erhältlich.

<sup>2)</sup> Vor Einbringen dieser Schicht reinigt man das Rohr von PbO<sub>2</sub>-Resten durch etwas Asbest, der auf einem Draht aufgewickelt ist.

und das bei einer Druckdifferenz von 80 mm aus der Mariotteschen Flasche während einer bestimmten Zeit abgetropfte Wasser mißt<sup>1)</sup>. Während dieser Operation muß man auf den Teil des Rohres, der den Platinasbest enthält, ein 3 cm langes Messingrohr aufschieben und ihn mittels eines Bunsenbrenners bis zur Rotglut erhitzen, weil sich die Dichtigkeit des Platinasbestpfropfens mit der Temperatur bedeutend ändert.

Der beschriebene Platinasbestpfropf wirkt auch katalysierend auf den Verbrennungsvorgang ein.

Auf den Bremspfropf folgt eine 200 mm lange Schicht eines Gemisches gleicher Gewichtsteile von Bimsstein, dessen einer Teil mit  $\text{CuO}$ , der andere aber mit  $\text{PbCrO}_4$  beschwert wurde.

Die Füllung des Rohres wird mit einer 2 mm langen Asbestschicht und einem 10 mm langen Silberdrahtnetz abgeschlossen. Der leer gebliebene Teil des Rohres (etwa 20 cm) dient während der Verbrennung zum Aufnehmen des mit der Substanz beschickten Porzellanschiffchens und der Glaseinlage *G* (Abb. 2) aus schwer schmelzbarem Glase, deren Zweck ist, die Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase in dem hinteren Teile des Verbrennungsrohres zu vergrößern und dadurch eine eventuelle Kondensation des Wasserdampfes zu verhindern.

Das zur Füllung des Verbrennungsrohres gebrauchte Material muß entsprechend vorbereitet sein; vor allem erfordern der Bimsstein und das Silberdrahtnetz eine Vorbereitung. Ein entsprechend langer Silberdrahtnetzstreifen wird so zusammengerollt, daß die entstandene Rolle leicht in das Rohr hineingeschoben werden kann. Diese Rolle wird in einem Reagenzglas mit etwa 2 ccm reiner (chlorfreier) konzentrierter Salpetersäure übergossen und hierauf vorsichtig Wasser in das Reagenzglas hineingegossen, bis das Drahtnetz vollständig bedeckt wird. Tritt dabei nicht sofort eine heftige Reaktion ein, so beschleunigt man sie durch Erwärmen. Nach wenigen Sekunden wird die Flüssigkeit abgegossen, das Drahtnetz einige Male in demselben Reagenzglas mit destilliertem Wasser und dann mit reinem Aceton gewaschen, wonach es heraus-

---

<sup>1)</sup> Das an dem Regulator angebrachte Manometer soll dabei z. B. 60 mm Überdruck zeigen, während die Mariottesche Flasche eine Druckerniedrigung von 20 mm hervorrufen soll.

genommen, getrocknet und vorsichtig bis zu schwacher Rotglut erhitzt wird.

Der Bimsstein (Korngröße etwa 2 mm) wird zwecks Entfernung von Alkalien und organischen Verunreinigungen mit Königswasser ausgekocht, mit Wasser dekantiert, getrocknet und stark geglüht. Um ihn mit CuO zu beschweren, erhitzt man ihn in einem Tiegel bis zur Rotglut und bringt ihn hernach in eine durch Lösen von metallischem Kupfer in reiner Salpetersäure vorbereitete etwa 40 %-ige saure Kupfernitratlösung hinein. Nach dem Erkalten wird der Überschub der Lösung abgegossen, der mit ihr getränkte Bimsstein getrocknet und in einem Tiegel stark geglüht. Auf analoge Weise wird der mit Bleichromat beschwerte Bimsstein vorbereitet. Die dazu erforderliche Lösung bereitet man durch Versetzen einer Bleiacetatlösung mit Chromsäure und nachheriges Auflösen des gefällten und gut gewaschenen Bleichromats in starker Salpetersäure.

Um ein gleichmäßiges Erhitzen des Verbrennungsrohres zu erzielen und es vor der unmittelbaren Einwirkung der Flammen zu schützen, schiebt man über das Verbrennungsrohr drei Messingrohre  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  (Abb. 2) hintereinander. Das Rohr  $R$  ist 260 mm lang (Wanddicke etwa 1 mm), das Rohr  $R_1$  30 mm lang (Wanddicke etwa 1 mm) und das Rohr  $R_2$  60 mm lang (Wanddicke  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  mm). Das letzte Messingrohr ist mit einem Ausschnitt versehen (dessen Zweck später beschrieben wird), welcher 40 mm lang ist und bis zur Hälfte des Rohrdurchschnitts reicht. Es wird an dem Verbrennungsrohr durch zwei Ringe gehalten, deren einer, auf der Seite des Gasometers befindliche, 15 mm und der andere, der näher der oxydierenden Füllung liegt, 5 mm lang ist.

Das ganze Verbrennungsrohr samt den Messingröhren liegt auf zwei Stützen mit halbkreisförmigen Ausschnitten, die auf den Enden eines 25 cm langen Rohrbrenners befestigt sind. Infolgedessen fällt die Anwendung eines Verbrennungsgestelles weg. Das Rohr biegt sich auch nach längerer Benutzung nicht durch. Das offene Ende des Rohres ruht auf einem eisernen Stäbchen, das auf dem Brette, auf dem der Reinigungsapparat und der Regulator befestigt sind, aufgeschraubt ist. Das andere Ende des Verbrennungsrohres, das  $PbO_2$  enthält, steckt bis zum Schnabel in einer thermostatischen Granate  $Gr$  (Abb. 2), die mit einer Petro-

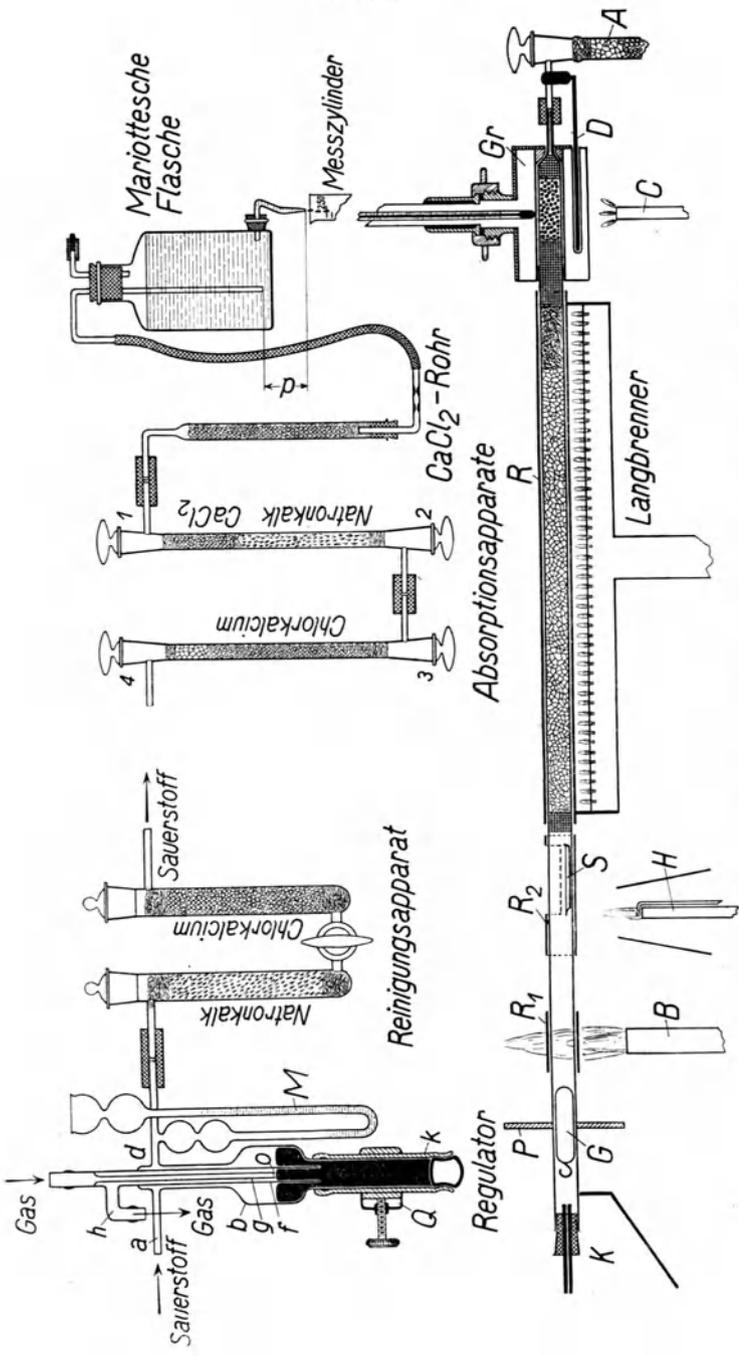


Abb. 2. Einzelteile der Apparatur zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

leumfraktion vom Siedepunkt  $190^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$ <sup>1)</sup> gefüllt ist. Während der Verbrennung erhitzt der unter der Granate befindliche Brenner den Inhalt der Granate zum Sieden, um die  $\text{PbO}_2$ -Schicht auf einer Temperatur von  $190^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  zu halten. Dies ist nach Lindner<sup>2)</sup> die günstigste Temperatur, bei der die Absorptionswirkung des  $\text{PbO}_2$  auf  $\text{CO}_2$  die kleinste ist. Die Granate ist aus Messing gefertigt und mit einem Glasrohr als Kühler versehen. Dieses ist mit Bleiglätte-Glycerinkitt in einem Stutzen dicht befestigt, der mit der Granate durch eine Holländermutter zusammengehalten wird. In diesen Kühler hängt man ein Thermometer ein, dessen Quecksilberkugel das innere Messingrohr der Granate berühren soll. Der im unteren Teile der Granate befindliche Kupferbügel *D* wird während der Verbrennung auf das Seitenröhrchen des Wasserabsorptionsapparates *A* gelegt, um das Kondensieren des Wasserdampfes darin zu verhindern.

Während der Nichtanwendung des Rohres schließt man an den Schnabel ein Chlorcalciumrohr an, das das Eindringen feuchter Luft in das Innere des Rohres verhindert. Um die freie Berührungsfläche des Chlorcalciums mit der äußeren Luft möglichst gering zu machen, ist das Chlorcalciumrohr an der dem Rohre entgegengesetzten Seite mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, in dem ein zweimal verengtes Röhrchen steckt.

Das auf die oben geschilderte Weise gefüllte Verbrennungsrohr kann zur Verbrennung jeder organischen Substanz ohne Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung dienen. Es hält leicht 100 und auch mehr Verbrennungen aus. Wenn man viele chlorhaltige Substanzen nacheinander analysiert, ist es erforderlich, das in der Nähe der Substanz befindliche Silberdrahtnetz nach einer Reihe von Verbrennungen durch ein neues zu ersetzen. Falls der leere Teil des Rohres aus irgend einer Ursache zerspringt oder unverwendbar wird, kann man den beschädigten Teil

---

<sup>1)</sup> Die erforderliche Petroleumfraktion gewinnt man, indem man gewöhnliches Petroleum durch öfteres Ausschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge und endlich mit Wasser raffiniert. Das erhaltene Produkt wird mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert. Man fängt die Fraktion  $180^{\circ}$  bis  $220^{\circ}$  auf, schüttelt sie mit einer Kaliumpermanganatlösung aus, trocknet und sammelt bei der abermaligen Fraktionierung die Fraktion  $190^{\circ}$  bis  $210^{\circ}$  auf.

<sup>2)</sup> Ber. 59, 2561, 1926.

abschneiden und ein neues Stück Rohr derselben Weite anschmelzen.

Neben den beschriebenen Apparaten werden bei der Verbrennung noch zwei Brenner gebraucht. Der eine von ihnen, *B*, ist ein einfacher Bunsenbrenner, der während der Analysendauer vor dem Substanzschiffchen brennt, der andere, *H*, dient zum Erhitzen der Substanz (Abb. 2). Dieser ist 17 cm hoch, 6 bis 7 mm weit und mit einer Esse und Sparflamme versehen. Das Röhrchen, welches die Sparflamme trägt, besitzt einen besonderen Gaszufluß und ist bei der Mündungsöffnung des Brenners rechtwinklig gebogen so, daß die 2 mm lange Sparflamme eine tangentielle Richtung zum Umkreis des Brenners hat.

#### Die Absorptionsapparate.

Das durch Verbrennung der Substanz entstandene Wasser und die Kohlensäure werden in Absorptionsapparaten nach Blumer<sup>1)</sup> absorbiert. Die Verbindung zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und den Absorptionsapparaten einerseits sowie zwischen den beiden Absorptionsapparaten untereinander wird, um den schädlichen Einfluß des Kautschuks auf die Verbrennungsprodukte zu vermeiden, vermittelt der nach Pregl<sup>2)</sup> imprägnierten Kautschukschläuche<sup>3)</sup> bewerkstelligt. Diese Imprägnierung erfolgt durch Erwärmen auf dem Wasserbade in geschmolzenem Vaseline in einem evakuierten Kolben, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen, und durch nachheriges Abtropfen und Abwischen. Zum Verbinden des Wasserabsorptionsapparates mit dem Verbrennungsrohr dient ein 15 mm langes Schlauchstück, die beiden Absorptionsapparate werden durch ein 20 mm langes Stück verbunden. Vor dem Gebrauch werden die Kautschukschläuche innen mit einem mit Glycerin imprägnierten Wattebäuschchen ausgewischt und hernach das Glycerin durch Fließpapierstreifen entfernt. Von den anderen Vorrichtungen, die eine dichte Verbindung des Verbrennungsrohres mit den Absorptionsapparaten ermöglichen, haben wir den Marekschen Quecksilberschluß<sup>4)</sup> in etwas modifizierter

<sup>1)</sup> Erhältlich bei der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Th.

<sup>2)</sup> Pregl, l. c. S. 51.

<sup>3)</sup> Innerer Durchmesser  $1\frac{1}{2}$  bis 2 mm, äußerer Durchmesser etwa 8 mm.

<sup>4)</sup> I. Marek, Journ. prakt. Chem. **76** (2), 181, 1906; **79** (2), 510—512, 1909.

Form mit guten Ergebnissen angewandt. Er wird aber durch die Preglschen imprägnierten Kautschukschläuche an Einfachheit übertroffen.

Die Blumerschen Apparate bieten den Vorteil, daß sie mit Sauerstoff gefüllt gewogen werden können. Vor dem Gebrauch reinigt man die Apparate und trocknet sie. Dann bringt man in einen Apparat etwas Asbestwolle und erzeugt durch leichtes Zusammendrücken von beiden Seiten mittels eines Glasstabes einen Pfropfen, der etwa 5 mm unter dem Glasstöpsel sich befinden soll. Darauf wird mit Chlorcalciumlösung getränkter und bei etwa 200° getrockneter Bimsstein<sup>1)</sup> (Korngröße etwa 2 mm) auf eine Länge von etwa 2 cm hineingebracht und hernach Chlorcalcium von derselben Korngröße eingeführt. Die Füllung dieses zur Absorption von Wasser bestimmten Apparates wird mit einem gleichen Asbestpfropfen, wie am anderen Ende, geschlossen. Dann reinigt man ordentlich die Schiffe und verschließt den Apparat mit den eingeschliffenen Glasstöpseln, die unter Anwendung einer möglichst kleinen Menge eines nicht zu dünnen Vakuumfettes gedichtet werden. Der Absorptionsapparat für Kohlensäure wird in analoger Weise zu  $\frac{2}{3}$  mit angefeuchtetem Natronkalk und zu  $\frac{1}{3}$  mit trockenem Chlorcalcium gefüllt<sup>2)</sup>, wobei beide Schichten durch einen etwa 3 mm dicken Asbestpfropfen getrennt werden.

Nach jeder frischen Ladung wird der Wasserabsorptionsapparat mit  $\text{CO}_2$  gefüllt und sein Inhalt etwa 10 Minuten unter dem Druck der Kohlensäure gehalten. Dann saugt man durch den Apparat während etwa 10 Sekunden Luft hindurch, um die Kohlensäure zu verdrängen, und füllt die beiden Absorptionsapparate mit Sauerstoff, indem man sie an das Verbrennungsrohr anschließt und etwa 150 ccm Sauerstoff langsam durchströmen läßt. Jetzt dreht man die Hähne der Apparate um 180°, nimmt sie von dem Verbrennungsrohr ab, reinigt ihre Oberfläche zuerst mit feuchtem, dann mit trockenem Leinwandläppchen, und endlich wischt man sie allseitig und sorgfältig mit einem Rehlederläppchen ab. Der Chlorcalciumapparat kann etwa 20- bis

---

<sup>1)</sup> Der Bimsstein dient dazu, um die Kristallisation des Chlorcalciums und damit ein Verstopfen des Apparates zu verhindern.

<sup>2)</sup> Es werden stets Natronkalk und Chlorcalcium von der Korngröße von etwa 2 mm angewandt.

30mal benutzt werden, der Natronkalkapparat dagegen nur so lange, bis der Gewichtszuwachs etwa 0,25 g beträgt. Werden aber die Verbrennungen nicht unmittelbar nacheinander, sondern in größeren Zeitabständen, also etwa einer Woche, ausgeführt, dann müssen die Apparate vor jeder Verbrennung frisch gefüllt werden. Insbesondere betrifft dies den Kohlensäureabsorptionsapparat, in dem der Natronkalk im Laufe der Zeit seine Feuchtigkeit und damit auch die Fähigkeit, Kohlensäure zu absorbieren, verliert.

### Die Druckverhältnisse in der Apparatur und die automatische Regulierung der Verbrennung.

Die quantitative Verbrennung einer organischen Substanz erfordert:

1. eine gewisse minimale Berührungsdauer des Gemisches der brennbaren Dämpfe bzw. Gase und des Sauerstoffs mit der glühenden Rohrfüllung,

2. einen konstanten Überschuß an Sauerstoff in dem vorhergenannten Gasgemisch.

Die erste Bedingung hatte schon Pregl<sup>1)</sup> erkannt, die zweite wurde von Schöller<sup>2)</sup> angegeben und durch unsere Versuche<sup>3)</sup> bestätigt.

Um diesen Anforderungen zu entsprechen, haben wir:

1. den Preglschen Bremspfropf angewandt, der eine konstante Geschwindigkeit der das Verbrennungsrohr durchstreichenden Gase sichert,

2. eine Vorrichtung konstruiert, die automatisch die Vergasung der zu verbrennenden Substanz reguliert, also bei konstant gehaltenem Sauerstoffzufuß einen stetigen Überschuß desselben zu erreichen gewährleistet.

Die Herstellung des Bremspfropfes wurde schon beschrieben, es bleibt uns noch übrig, die Konstruktion der Reguliervorrichtung der Vergasung zu erläutern. Dazu dient hauptsächlich der Regulator der Vergasungsflamme<sup>4)</sup> (Abb. 2). Er ist nach Art eines

---

1) Pregl, l. c. S. 54.

2) Schöller, Chem.-Ztg. 48, 371, 1924.

3) Z. B. lieferte Palmitinsäure stets zu niedrige Resultate, wenn sie ohne einen großen Sauerstoffüberschuß verbrannt wurde.

4) Zum D. R. G. M. angemeldet.

Druck-Thermoregulators in zweckmäßig geänderter Form gebaut und mit einem Manometerrohr *M* versehen. Der zylindrische Behälter *b* und das mit ihm kommunizierende Rohr *f*, in dem das Gaszuleitungsrohr und Gasableitungsrohr *h* eingeschmolzen sind, sind mit Quecksilber bis zum Rohrende *o* gefüllt. Der Apparat wird mittels der Röhren *a* und *d* zwischen dem Preglschen Präzisionshahn und dem Reinigungsapparat eingeschaltet. Auf den unteren, verengten Teil des Behälters *b* legt man einen 5 bis 6 cm langen Kautschukschlauch *k* auf, der unten durch einen Glasstab verschlossen ist. Der auf diesem Kautschukschlauch befindliche einfache Quetschhahn *Q* dient dazu, das Quecksilberniveau in den kommunizierenden Gefäßen *b* und *f* beliebig ändern zu können. Jede Druckerhöhung im Verbrennungsrohr wirkt auf die Quecksilberoberfläche im Behälter *b* und verursacht das Emporsteigen des Quecksilberniveaus im Rohre *f*. Wenn man also das Gas, welches zu dem unter der Substanz befindlichen Brenner *H* geleitet wird, vorher durch das Rohr *g* des Regulators streichen läßt, so wird dieses so lange dem Rohre *g* entströmen, um durch das Rohr *h* zu dem Brenner zu gelangen, bis das Quecksilber bei einer Druckerhöhung in der Apparatur das Rohrende *o* verschließt. Dieses Rohrende ist gegen die horizontale Richtung unter einem Winkel von  $30^\circ$  abgeschnitten und mit einer porösen Glasplatte abgeschlossen. Die Durchschnitte der Behälter *b* und *f* wurden so gewählt, daß eine Druckerhöhung in *b* praktisch fast ausschließlich nur das Emporsteigen des Quecksilbers in *f* verursacht, wobei die Niveauniedrigung in *b* sehr gering ist. Wir haben festgestellt, daß eine Flamme in der Höhe von 3 bis 4 cm bei einer Druckerhöhung allmählich kleiner wird, und wenn diese Druckerhöhung 15 bis 20 mm erreicht, vollständig erlischt. Beginnt der Druck jetzt zu sinken, so entzündet sich der Brenner sofort; bei weiterem Druckfall wächst seine Flamme allmählich, bis sie bei dem ursprünglichen Drucke wieder die Höhe von 3 bis 4 cm erreicht.

Der Apparat wird vor dem ersten Gebrauch gereinigt, dann mit dem Schlauch *k* und dem Quetschhahn *Q* versehen und das Manometerrohr bis zum Nullpunkt der Teilung mit einer durch eine Spur festes Phenolphthalein gefärbten Kaliumcarbonatlösung gefüllt. Dann wird der Apparat zwischen dem Präzisionsquetsch-

hahn und dem Reinigungsapparat eingeschaltet und bei geöffnetem Hahn des Reinigungsapparates von oben durch das Rohr *g* mit Quecksilber gefüllt. Das Quecksilberniveau soll etwa 4 mm unter das Rohrende *o* reichen. Jetzt verbindet man das Rohr *h* mit dem Brenner *H* (Abb. 2), läßt das Gas in das Rohr *g* einströmen und zündet den Brenner *H* an. Hernach wird der Präzisionsquetschhahn geschlossen, der Gasometerhahn gänzlich geöffnet und der Präzisionsquetschhahn so lange vorsichtig aufgedreht, bis das Manometer einen Druck von 60 mm Wassersäule zeigt. Ist dann der Quetschhahn *Q* ganz aufgedreht, so soll die Flamme etwa 5 cm hoch sein, und durch vollständiges Zudrehen dieses Quetschhahnes soll sie sich verlöschen lassen. Ist dies nicht der Fall, so muß man die Quecksilbermenge entsprechend ändern.

Damit die Regulierung der Vergasung der Substanz ohne ein Verschieben des Brenners vor sich gehen kann, muß der Brenner sich unter der Substanz befinden. Um dabei bei Substanzen, die beim Erhitzen schmelzen oder unter Ausscheidung von flüssigen Produkten sich zersetzen, die Trennung der entstandenen Flüssigkeit in zwei Schichten und somit einerseits das Überdestillieren der Substanz in entgegengesetzter Richtung als die des Sauerstoffstromes, andererseits ein zu schnelles Verbrennen zu vermeiden, wird dieser Teil des Verbrennungsrohres, welcher das gefüllte Schiffchen enthält, mit dem bereits beschriebenen Messingrohr *R*<sub>3</sub> (Abb. 2) umhüllt. Die Gestalt dieses Rohres bewirkt, daß die Substanz vor allem von unten und dann von der Seite des Gasometers erhitzt wird. Während des Verbrennungsprozesses verflüchtigt sich die von unten erhitzte Substanz, wobei ein Teil der entstandenen Dämpfe durch den Sauerstoffstrom mitgerissen wird, während der andere in dem oberen, kälteren (mit dem Messingrohr nicht umhüllten) Rohrteil sich kondensiert. Die so entstandene Flüssigkeit fließt dann an den inneren Wänden des Rohres hinab, wo sie wieder mit dem erwärmten unteren Teile in Berührung kommt und auf die oben beschriebene Weise verflüchtigt wird. Dies dauert so lange, wie noch flüchtige Substanz vorhanden ist. Der vor dem Substanzschiffchen befindliche Brenner *B* sowie die Glaseinlage *G* dienen dazu, um durch Erwärmen bis auf Rotglut bzw. durch Verengen des Rohrquerschnitts und somit durch Vergrößerung der Durchströmungs-

geschwindigkeit des Sauerstoffs das Übertreten der Substanz bzw. deren Verbrennungsprodukte nach der entgegengesetzten Richtung zu verhindern.

Die Höhe der Vergasungsflamme (Brenner *H*) muß für jede Substanz ihrer Flüchtigkeit entsprechend eingestellt sein, was man durch Drehen des Quetschhahnes *Q* am Regulator bewerkstelligen kann. Die Menge des während der Verbrennung aus der Mariotteschen Flasche herausgeflossenen Wassers zeigt den Sauerstoffzufluß bei der Verbrennung an. Er beträgt, je nach der Zusammensetzung der Substanz, etwa 40 bis 100 ccm, was einen etwa 200 %-igen Überschuß in bezug auf die zur Verbrennung theoretisch erforderliche Sauerstoffmenge bedeutet.

Es ist klar, daß durch die Einführung des Bremspfropfes und durch die Einschaltung der ziemlich dicht geladenen Absorptionsapparate Widerstände in der Apparatur entstehen, die durch die durchströmenden Gase überwunden werden müssen.

Damit die Gase den Bremspfropf passieren können, muß an seinen beiden Seiten eine Druckdifferenz herrschen. Man erreicht diese Druckdifferenz, indem man unter Anwendung des Präzisionsquetschhahnes stets so viel Sauerstoff zuströmen läßt, daß in dem Teile der Apparatur zwischen dem Bremspfropf und dem Gasometer ein Überdruck von 60 mm Wassersäule (auf dem Manometer abgelesen) herrscht. Dieser Überdruck ist hier sehr vorteilhaft, weil er die Diffusion des  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , die in der Luft enthalten sind, durch die Kautschukverbindungen in das Innere des Verbrennungsrohres praktisch ohne Bedeutung macht.

Diese Gase, die den Bremspfropf passiert haben, müssen jetzt den Widerstand der Absorptionsapparate überwinden. Weil im Innern der Apparate ein Überdruck von etwa 10 bis 30 mm (von der Dichtigkeit ihrer Ladung abhängig) auftreten kann, welcher bei der großen Konzentration der Verbrennungsprodukte eine Diffusion derselben durch die Kautschukverbindungen oder sogar ein Lockern der Glasstöpsel verursachen könnte, so muß man diesen Überdruck aufheben. Dies wird am einfachsten nach Pregl durch Einschaltung einer Mariotteschen Flasche am Ende der ganzen Apparatur bewerkstelligt, wodurch man einen konstanten Minderdruck erzielt. Der Hebel der Mariotteschen Flasche soll so eingestellt werden, daß der auf diese Weise erzeugte Minderdruck *d*

(Abb. 2) etwa 50 mm beträgt. Dies reicht nicht nur aus, um den Widerstand der Absorptionsapparate zu überwinden, sondern es wird dadurch auch noch ein kleiner Unterdruck im Innern derselben erzeugt, der jedoch keinesfalls schädlich ist.

Die Gestaltung der Druckverhältnisse in der Apparatur ermöglicht zugleich eine Regulierung der Vergasung der Substanz. Indem wir nämlich den Sauerstoffzufluß während der Verbrennung

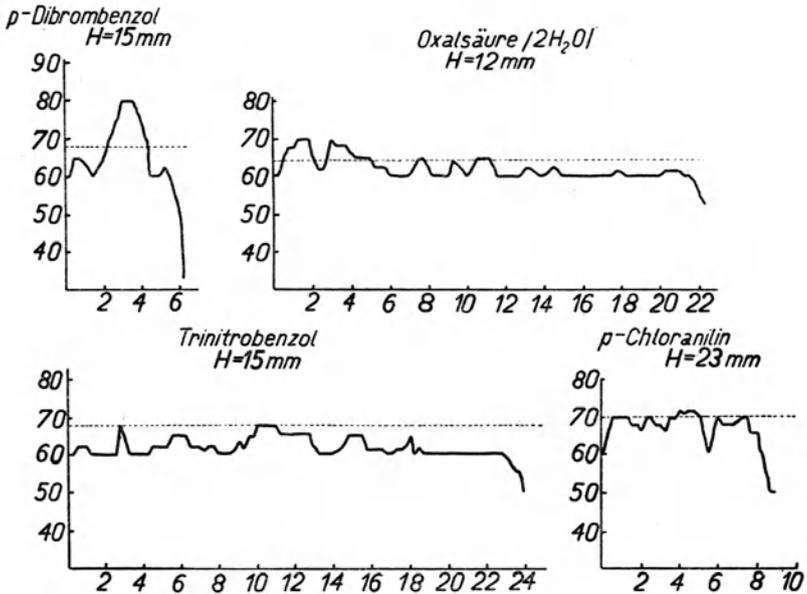


Abb. 3.

praktisch konstant halten, muß jeder Zuwachs der Gasmenge, der nicht vom Gasometer stammt, eine Druckerhöhung in der Apparatur hervorrufen.

Diese Druckerhöhung kann während der Verbrennung von der Verflüchtigung der Substanz herrühren; sie wird immer eintreten, wenn die Molekelmenge der Verbrennungsprodukte größer wird als diejenige des dabei verbrauchten Sauerstoffs. Wenn man die chemische Zusammensetzung organischer Substanzen in Betracht zieht, so wird es klar, daß eine Druckerhöhung bei der Verbrennung vor allem durch Wasserstoff und dann auch Stickstoff ver-

ursacht wird, sofern sich dieser in elementarem Zustand aus der Substanz entwickelt.

Es müssen also bei der Verbrennung einer Substanz Druckschwankungen eintreten, die vom Manometer angezeigt werden und das charakteristische Verhalten jeder Substanz während der Verbrennung (abhängig von ihrer Flüchtigkeit und chemischen Zusammensetzung) veranschaulichen. Wir legen einige Diagramme dieser Druckschwankungen bei (Abb. 3). Auf der Ordinatenachse ist der Druck in Millimetern Wassersäule, auf der Abszissenachse dagegen die Zeitdauer der Verbrennung in Minuten aufgetragen. Dabei bedeuten: *H* die Anfangshöhe der Vergasungsflamme und die gestrichelte Linie den Druck, bei dem die Flamme erlischt. Das Ende der Verbrennung wird, wie aus diesen Diagrammen zu ersehen ist, durch einen plötzlichen Druckabfall am Manometer auf weniger als 60 mm angedeutet.

#### Das Ausglühen des Verbrennungsrohres.

Das frisch geladene Verbrennungsrohr wird vor dem Gebrauch gut ausgeglüht, wobei man zugleich die  $\text{PbO}_2$ -Schicht auf  $190^\circ$  bis  $200^\circ$  erhitzt. Dabei verfährt man so, daß man den Schnabel des Rohres mit der Mariotteschen Flasche verbindet, deren Hebel senkt und bei geschlossenem Hahn des Reinigungsapparates den Langbrenner und den Brenner *C* (Abb. 2) entzündet. Hört das Wasser auf, aus der Mariotteschen Flasche auszutropfen, so öffnet man den Hahn des Reinigungsapparates und stellt mittels des Präzisionsquetschhahnes den Druck auf etwa 60 mm ein. Nach etwa sechsständigem Glühen<sup>1)</sup> hebt man den Hebel der Mariotteschen Flasche, schließt den Hahn des Gasometers und dann den des Reinigungsapparates. Jetzt verbindet man die frisch gefüllten Absorptionsapparate miteinander, nimmt das Chlorcalciumröhrchen von dem Verbrennungsrohr ab und verbindet es mit dem Natronkalkapparat, während man das freie Ende des Chlorcalciumapparates direkt an das Verbrennungsrohr anschließt. Dann legt man den Kupferbügel *D* auf das Seitenröhrchen des Chlorcalciumapparates auf, senkt den Hebel der Mariotteschen Flasche, öffnet die Hähne der Absorptionsapparate, des Reinigungs-

<sup>1)</sup> Zugleich soll auch der leere Teil des Rohres mit einem beweglichen Brenner stark durchgeglüht werden.

apparates und des Gasometers und läßt durch das glühende Rohr und die Absorptionsapparate 200 ccm Sauerstoff bei den oben beschriebenen Druckverhältnissen durchstreichen. Sind aus der Mariotteschen Flasche 200 ccm Wasser abgetropft, so hebt man den Hebel und schließt die Hähne des Gasometers und des Reinigungsapparates. Danach dreht man alle Hähne der Absorptionsapparate der Reihe nach um  $180^\circ$ , indem man bei dem der Mariotteschen Flasche zunächst liegenden anfängt (also 1, 2, 3, 4 nach Abb. 2). Die Apparate werden nun von dem Verbrennungsrohr abgenommen und das Chlorcalciumröhrchen unmittelbar an das Verbrennungsrohr angeschlossen, der Hebel der Mariotteschen Flasche wieder gesenkt und das Rohr weiter im Sauerstoffstrom geglüht.

Die Absorptionsapparate trennt man jetzt voneinander ab und wischt sie auf ihrer ganzen Fläche mit Lederläppchen ab. Dabei ist besondere Aufmerksamkeit auf die Seitenröhrchen der Apparate zu richten, die man außen stark mit Rehlederläppchen abwischt und innen mit einem von diesem Läppchen abgeschnittenen, zusammengerollten Streifen vollständig reinigt. Ferner werden die Apparate neben der Waage auf ein Messingdrahtgestell so gelegt, daß sie nur in zwei Punkten unterstützt werden, und nach 10 Minuten gewogen. Dabei ergreift man den Apparat durch das Rehlederläppchen, öffnet einen Hahn auf einen Moment zwecks Ausgleichung der Drucke und legt den Apparat mittels einer langen Pinzette, die an ihren Enden mit den mit Rehleder ausgekleideten halbkreisförmigen Griffen versehen ist, auf die Waageschale auf. Des Wiegen führt man auf einer Analysenwaage aus, welche die vierte Dezimalstelle ganz sicher festzustellen gestattet. Nach dem Wiegen werden die Apparate wieder mit dem Verbrennungsrohr, wie oben beschrieben, verbunden und durch die ganze Apparatur 200 ccm Sauerstoff hindurchgelassen. Hernach schließt man die Apparate, nimmt sie von dem Verbrennungsrohr ab, reinigt sie, und nach Ablauf von 10 Minuten wägt man. Das Gewicht des Chlorcalciumröhrchens soll dabei nicht mehr als 0,1 mg zunehmen, der Natronkalkapparat aber soll keinen Gewichtszuwachs zeigen. Sind größere Gewichtszunahmen beobachtet worden, so muß das Rohr noch länger geglüht werden. Bevor man zur ersten Analyse schreitet, versäume man niemals, sich von der Vollständigkeit der Ausglühung zu überzeugen.

### 3. Die Ausführung der Bestimmung.

Die mit Sauerstoff gefüllten Apparate<sup>1)</sup> reinigt man auf die oben beschriebene Weise und legt sie auf dem Drahtgestell neben die Analysenwaage. Das Porzellanschiffchen<sup>2)</sup> wird ausgeglüht und auf ein Kupferblöckchen gelegt zwecks rascher Abkühlung auf Zimmertemperatur.

Während die Apparate zur Wägung „reifen“, verbindet man das Chlorcalciumröhrchen, das an einer Seite mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres verbunden ist, mit der Mariotteschen Flasche, senkt deren Hebel, entzündet den Langbrenner und die Flamme unter der thermostatischen Granate und öffnet, wenn das Wasser aus der Mariotteschen Flasche nicht mehr abfließt, zuerst den Hahn des Reinigungsapparates, dann den des Gasometers und stellt durch Drehen des Präzisionsquetschhahnes den Druck am Manometer auf 60 mm ein. Jetzt glüht man mit dem Brenner 4 (Abb. 1) den leeren Teil des Verbrennungsrohres in einer Entfernung von 7 bis 8 cm, von dem Kautschukpfropfen beginnend, aus. Dann leitet man das Gas in den Regulator der Vergasungsflamme ein, entzündet den Brenner 5, überzeugt sich (wenn das Verbrennungsrohr schon eine gleichmäßige Temperatur erreicht hat), ob der Druck von 60 mm am Manometer ungeändert bleibt, und stellt die Vergasungsflamme durch Drehen des Quetschhahnes *Q* (Abb. 2) auf die entsprechende Höhe. Dieselbe soll dem Flüchtigkeitsgrad der zu verbrennenden Substanz angepaßt werden. Für leicht flüchtige Substanzen, wie z. B. Fluoren, Dibrombenzol, wählt man eine 10 bis 20 mm hohe Flamme, während man für weniger flüchtige eine größere Flamme anwendet (z. B. für Palmitinsäure etwa 25 mm). Man stelle lieber eine kleinere als eine größere Flamme ein, niemals soll diese die Höhe von 30 bis 40 mm überschreiten.

Nachdem während dieser Operationen etwa 10 Minuten verflossen sind, wägt man die Absorptionsapparate wie bereits beschrieben wurde. Dann wird die reine<sup>3)</sup> Substanz in einer Menge

<sup>1)</sup> Waren die Apparate mehr als einen Tag nicht gebraucht, so müssen sie frisch mit Sauerstoff gefüllt werden.

<sup>2)</sup> Länge 31 mm, Breite 7,5 mm, Höhe 4 mm; bei der Staatlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin, erhältlich.

<sup>3)</sup> Über den Einfluß der Verunreinigungen auf die Analysenresultate, vgl. A. Benedetti-Pichler, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 305, 1922.

von 2 bis 3 cg abgewogen<sup>1)</sup>. Zum Übertragen des Schiffchens bediene man sich stets einer Pinzette. Nach der Wägung wird das Schiffchen auf ein Kupferblöckchen gelegt, samt diesem auf den Tisch, auf welchem die Verbrennungseinrichtung aufgestellt ist, übertragen und mit einer Kristallisierschale überdeckt. Jetzt stellt man den Hebel der Mariotteschen Flasche hoch, schließt den Hahn des Gasometers, zieht das Chlorcalciumröhrchen von dem Verbrennungsrohr ab, schaltet die Absorptionsapparate ein und schließt das mit der Mariotteschen Flasche verbundene Chlorcalciumröhrchen an den Natronkalkapparat an. Dann entfernt man den Kautschukpfropfen aus dem Verbrennungsrohr, hebt das Kupferblöckchen mit dem gefüllten Schiffchen bis an den Rand des Verbrennungsrohres und schiebt das Schiffchen unter Anwendung einer Pinzette und eines am Ende hakenförmig gebogenen, 20 cm langen Messingdrahtes in das Verbrennungsrohr hinein, so daß es sich an der Stelle des Ausschnittes des Messingrohres  $R_2$  befindet. Hierauf bringt man in das Rohr die Glaseinlage  $G$  (Abb. 2) (die sonst in einem Wägegläschen aufbewahrt wird) und steckt wieder den Kautschukpfropfen in das Verbrennungsrohr hinein. Das Messingrohr  $R_2$  soll mit einem Ende bis zu dem Silberdrahtnetz reichen, das Messingrohr  $R_1$  dagegen soll sich im Abstand von etwa 3 cm vom Rohre  $R_2$  befinden.

Jetzt schreitet man zu der Verbrennung der Substanz. Man senkt also den Hebel der Mariotteschen Flasche, um 50 mm Minderdruck zu erzeugen, öffnet die Hähne der Absorptionsapparate, legt den Kupferbügel auf das Seitenröhrchen des Chlorcalciumapparats und entzündet den Brenner  $B$ . Dieser Brenner soll das Rohr  $R_1$  während des ganzen Verbrennungsprozesses zur Rotglut erhitzen. Fließt das Wasser aus der Mariotteschen Flasche nicht mehr ab (ein Zeichen der Dichtheit der Apparatur), so öffnet man den Sauerstoffzufuß, stellt den Druck genau auf 60 mm ein und schiebt den Brenner  $H$ <sup>2)</sup> unter das Ende des Verbrennungsschiffchens  $S$  (siehe Abb. 2).

---

<sup>1)</sup> Von den Substanzen, die über 60% C enthalten, wäge man 2,5 bis 3 cg ab.

<sup>2)</sup> Man soll sich überzeugen, ob die Flamme ihre ursprüngliche Höhe, auf die sie eingestellt wurde, beibehalten hat.

Alle diese Operationen von der Wägung der Absorptionsapparate ab dauern nicht länger als etwa 3 Minuten. Jetzt folgt der eigentliche Verbrennungsprozeß, der vollständig automatisch geschieht und je nach der Art der Substanz 5 bis höchstens 30 Minuten dauert.

Während dieser Zeit ist die Anwesenheit des Experimentators überflüssig. Nach Ablauf der genannten Zeit ist die Verflüchtigung der Substanz beendet<sup>1)</sup>. Man löscht den Brenner *H*, schiebt ihn zur Seite und glüht den Teil des Rohres von der Glaseinlage beginnend bis zu dem langen Messingrohr mit dem Brenner *B* durch.

Bei Verbrennung mancher organischer Substanzen hinterbleibt noch nach der Periode der automatischen Verbrennung Kohlenstoff, der aber während dieses zuletzt erwähnten Ausglühens des Rohres vollständig verbrennt<sup>2)</sup>. Dies ist hauptsächlich bei der Verbrennung von festen Brennstoffen der Fall, wo zwei Perioden zu unterscheiden sind: die Periode ihrer Vergasung, in der die wasserstoffhaltigen Substanzen verbrennen, und die Periode der Verbrennung des Kokes. Automatisch geht die erste, übrigens wichtigste, Periode der Verbrennung vor sich, während die zweite bei dem folgenden Ausglühen des Rohres stattfindet.

Bis zum Ende des eigentlichen Verbrennungsprozesses sind aus der Mariotteschen Flasche etwa 40 bis 100 ccm Wasser abgeflossen. Jetzt läßt man noch durch das Rohr 150 bis 200 ccm Sauerstoff streichen<sup>3)</sup>. Danach wird der Bügel von dem Seitenröhrchen des Wasserabsorptionsapparats entfernt, die Apparate werden, wie bereits beschrieben wurde, geschlossen, ausgeschaltet, gereinigt, neben dem Waagegehäuse auf einem Drahtgestell 10 Minuten liegengelassen und gewogen.

---

<sup>1)</sup> Der Druck fällt dann plötzlich auf kurze Zeit unter 60 mm ab.

<sup>2)</sup> Der Kohlenstoff gibt bei der Verbrennung keinen Druckzuwachs, weil er dieselbe Molekelmenge Kohlensäure liefert, wie die zu ihrer Verbrennung erforderliche Sauerstoffmenge beträgt.

<sup>3)</sup> Die Menge des Sauerstoffs, die das Rohr nach der eigentlichen Verbrennung passieren soll, ist von dem Wasserstoffgehalt der Substanz abhängig. Bei großem Wasserstoffgehalt (über 10%) ist es unbedingt notwendig, 200 ccm Sauerstoff durchzulassen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß Wasser durch die PbO<sub>2</sub>-Schicht zurückgehalten wird.

Der Gewichtszuwachs der Absorptionsapparate gibt die Menge der Verbrennungsprodukte an, aus denen dann auf die übliche Weise die Prozente von C und H berechnet werden können.

**Die Verbrennung von flüssigen Substanzen** erfordert eine andere Vorbereitung der zu verbrennenden Substanz. Die sonst in der Makroanalyse gebrauchte Vorbereitungsweise wie auch die von Pregl<sup>1)</sup> beschriebene (das Einschmelzen der Flüssigkeit in einer Glaskapillare) versagen hier oft wegen der eintretenden Überhitzung der Flüssigkeit und der darauf folgenden plötzlichen Verdampfung. Um diese Nachteile zu vermeiden, verfährt man wie folgt: Ein gereinigtes Rohr von etwa 4 bis 5 mm Durchmesser wird an einigen Stellen bis zum Weichwerden erhitzt und ausgezogen, derart, daß die entstandenen Verjüngungen einen

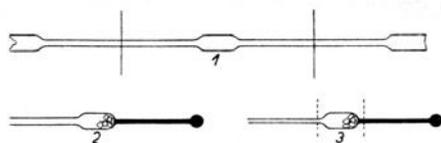


Abb. 4.

Durchmesser von etwa 2 mm und eine Länge von etwa 4 mm erreichen, während die Länge der entstandenen Blase etwa  $\frac{1}{2}$  cm betragen soll (Abb. 4). Darauf werden die Verjüngungen mittels einer scharfen Feile in der Mitte durchgeschnitten, wodurch man ganz winzige Gefäße erhält, die von zwei Seiten durch 2 mm weite Röhrrchen begrenzt sind (1). Jetzt schmilzt man eins von diesen Röhrrchen in einer kleinen Flamme so, daß ein Stäbchen entsteht, das als ein Handgriff bei den nachfolgenden Operationen dienen soll, und schmilzt dessen Ende zu einer kleinen Glaskugel zusammen. Durch das andere Röhrrchen bringt man in das kleine Gefäß einige Körnchen Kaliumchlorat hinein, die man durch leichtes Anschmelzen im Innern des Gefäßchens befestigt (2). Dann werden wenige Körnchen von gereinigtem Bimsstein<sup>2)</sup> hineingebracht, und das Röhrrchen wird zu einer Kapillare ausgezogen (3). Zwecks Einführung der Flüssigkeit erhitzt man leicht das gewogene

1) E. Pregl, l. c. S. 74.

2) Man benutze den Bimsstein, den man zur Füllung des Verbrennungsrohres vorbereitet hatte.

Gefäßchen und steckt das Ende des Kapillarröhrchens in die Flüssigkeit. Wird die Flüssigkeit eingesaugt, so ergreift man den Stiel des Gefäßchens, und indem man es mit der Kapillare nach oben gerichtet hält, bringt man durch leises Anklopfen mit der Hand den Rest der Flüssigkeit aus der Kapillare in das Innere des Gefäßchens hinein. Um die Flüssigkeit vollständig aus der Kapillare zu entfernen, zieht man sie einige Male schnell durch eine Flamme durch, wonach man sie von außen abwischt, zuschmilzt und nach 10 Minuten zur Wägung bringt. Unmittelbar vor Einführung des gefüllten Gefäßchens in das Verbrennungsrohr schneidet man die Kapillare und den Stiel an den in der Abb. 4 (3) mit gestrichelten Linien bezeichneten Stellen ab, wonach man es samt Kapillare auf ein Verbrennungsschiffchen legt und in das Rohr, mit dem offenen Ende auf das Silberdrahtnetz gerichtet, einschiebt. Das Verbrennen einer Flüssigkeit, die über 200° siedet, kann jetzt, wie bei festen Körpern beschrieben wurde, ausgeführt werden. Die leichter flüchtigen Substanzen (z. B. Toluol) werden ohne Benutzung des Brenners *H* und des Regulators verbrannt, indem sie unter Einwirkung der durch den erhitzten Sauerstoff gebrachten Wärme verflüchtigt werden.

#### 4. Die Genauigkeit der Resultate.

Der Prozentgehalt der Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff wird nach den Formeln:

$$\% \text{C} = \frac{\text{CO}_2 \times 27,273}{\text{Subst.}}; \quad \% \text{H} = \frac{\text{H}_2\text{O} \times 11,19}{\text{Subst.}}$$

berechnet.

Aus diesen Formeln folgt, daß die Fehler, die bei der Wägung der Absorptionsapparate begangen werden, einen kleineren Einfluß auf die für Wasserstoff erhaltenen Werte als auf diejenigen für Kohlenstoff ausüben. Bei Anwendung von 20 mg Substanz bewirkt ein Falschgewicht der Absorptionsapparate von 0,1 mg einen Fehler von 0,136 % C und 0,056 % H. Bei Anwendung von 30 mg Substanz fällt dieser Fehler auf 0,091 % C und 0,037 % H. Die Wägung der Substanz muß, wie aus der Rechnung folgt, viel genauer als die der Absorptionsapparate ausgeführt werden, insbesondere, wenn es sich um die Resultate für Kohlenstoff handelt.

Der bei dem Abwiegen der Substanz entstandene Fehler beeinflusst die Resultate für Kohlenstoff um so mehr, je größer der Gehalt der Substanz an Kohlenstoff ist, dagegen ist sein Einfluß auf die für Wasserstoff erhaltenen Resultate sehr gering, weil der Prozentgehalt des Wasserstoffs in organischer Substanz meistens gering ist, und weil auch der Umrechnungsfaktor klein ist. Aus der Rechnung folgt, daß wenn bei Anwendung von 20 mg Substanz von 100 % Kohlenstoffgehalt (der äußerste Fall) bei der Wägung ein Falschgewicht von 0,1 mg gefunden wird, so wird sich dies im Resultat für Kohlenstoff als ein Fehler von 0,5 % bemerklich machen. Bei Anwendung von 30 mg Substanz fällt dieser Fehler auf 0,33 %. Wenn wir aber bei 50 % Kohlenstoffgehalt dasselbe Falschgewicht von 0,1 mg finden, so werden wir in dem Resultat für Kohlenstoff eine Differenz von 0,25 % erhalten. Dieselbe wird bei 30 mg Substanz auf 0,17 % C fallen.

Aus obigem folgt, daß die vierte Dezimalstelle ganz genau bestimmt werden muß und daß bei der Verbrennung von Substanzen, die mehr als etwa 60 % C enthalten, etwa 2,5 bis 3 cg von der Substanz angewandt werden müssen.

Was die bei den anderen Operationen entstandenen experimentellen Fehler betrifft, so sind diese bei einer vorschriftsmäßigen Ausführung der Analyse so gering, daß die Resultate für Kohlenstoff sowie auch für Wasserstoff in den Grenzen von  $\pm 0,2\%$  um die theoretischen Werte schwanken.

Die hier beschriebene Methode wurde unter anderen für folgende Substanzen mit befriedigenden Resultaten (Fehlermaximum  $\pm 0,2\%$ ) geprüft:

Palmitinsäure, Fluoren, Oxalsäure (+ 2 H<sub>2</sub>O), Salicylsäure-naphthylester (Betol), Toluol;

Acettoluidid, Phenylacetanilid, Nitrobenzylidenphenylmethylpyrazolon, Trinitrobenzol, Anilin, Chinaldin;

p-Dibrombenzol, Chloranilin, Dijod-4-nitranilin;

Sulfonal, Loretin (7-Jod-8-oxychinolinsulfonsäure);

Braunkohle.

### III. Die Halbmikrobestimmung des Stickstoffs.

#### 1. Die Apparatur.

Die zur Bestimmung des Stickstoffs erforderliche Apparatur<sup>1)</sup> umfaßt:

1. Den Kippschen Apparat zur Entwicklung der luftfreien Kohlensäure,
2. das Verbrennungsrohr mit den Brennern und
3. das Azotometer.

#### Der Kippsche Apparat.

Ein großer Kippscher Apparat wird mit Marmorstücken und Salzsäure geladen. Die Marmorstücke werden vorher unter vermindertem Drucke mit Wasser einige Stunden ausgekocht. Dann läßt man Luft ein, wonach die Marmorstücke unter Wasser erkalten. Die Salzsäure wird aus einem Volumen reiner konzentrierter Salzsäure und einem Volumen ausgekochten Wassers (oder einer gesättigten Chlorcalciumlösung, die einer schon ausgenutzten Füllung des Kippschen Apparats entnommen werden kann) hergestellt. Nach dem Einfüllen des Marmors und der Salzsäure hebt man den oberen Teil des Kippschen Apparats einige Male, um der sich heftig entwickelnden Kohlensäure Möglichkeit zu geben, die Luft aus dem oberen Teile der mittleren Kugel zu verdrängen. Dann setzt man den oberen Teil in den geschliffenen Hals hinein, den man vorher mit ein wenig Hahnfett geschmiert hatte. Hernach öffnet man den Hahn des Apparats und wartet, bis die mittlere Kugel bis zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt wird. Dann schließt man den Hahn und wirft von oben einige Marmorstücke von solcher Größe hinein, daß sie im Schafte steckenbleiben und durch Kohlensäureentwicklung die Salzsäure entlüften<sup>2)</sup>.

#### Das Verbrennungsrohr nebst Zubehör.

Das Verbrennungsrohr (Abb. 5) von einem äußeren Durchmesser von 12 mm ist an einer Seite in einen 3 cm langen Schnabel ausgezogen. Seine Länge samt dem Schnabel beträgt 45 cm. Beim

---

<sup>1)</sup> Wird komplett von der Firma Greiner & Friedrich, Stützerbach i. Th., geliefert.

<sup>2)</sup> Pregl, l. c.

Füllen bringt man zuerst unter leisem Zusammendrücken Asbestwolle hinein, dann eine etwa 90 mm lange Schicht von drahtförmigem Kupferoxyd und schließt mit einem Bäschchen Asbestwolle. Hernach schiebt man ein blankes, frisch mit Methylalkohol reduziertes Kupferdrahtnetz von einer Länge von 50 mm und dann wieder ein Bäschchen von Asbestwolle hinein. Die bisher hineingebrachten Materialien bilden die dauernde Füllung des Verbrennungsrohres; das Kupferdrahtnetz braucht erst nach etwa 20 bis 30 Verbrennungen frisch reduziert zu werden. Darauf folgt noch eine etwa 100 mm lange Schicht von ausgeglühtem drahtförmigen Kupferoxyd, die vor jeder Verbrennung teilweise durch frisches ersetzt werden muß. Der restliche Teil des Rohres dient während

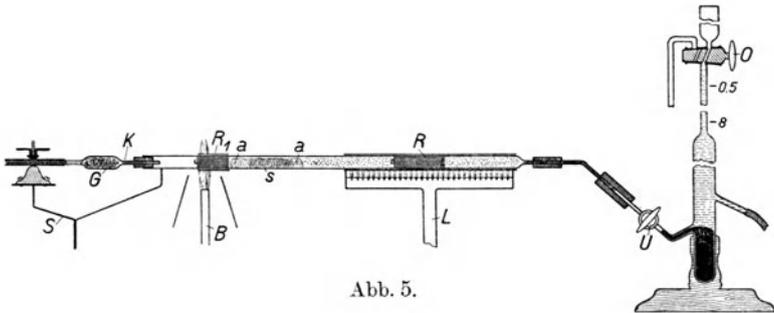


Abb. 5.

der Verbrennung zur Aufnahme der mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Substanz und eines 40 mm langen oxydierten Kupferdrahtnetzes. Das Verbrennungsrohr wird in ein 190 mm langes Messingrohr  $R$  eingeschoben, das auf zwei an dem Langbrenner  $L$  (Abb. 5) befestigten Stützen ruht. Außerdem wird auf das Verbrennungsrohr ein gleiches, 35 mm langes Messingrohr  $R_1$  aufgezogen, unter dem sich ein mit Esse versehener Brenner  $B$  befindet. Die Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Kippischen Apparat wird durch einen Kautschukpfropfen, in dem die Glaskapillare  $K$  steckt, und durch einen Kautschukschlauch, auf den der Präzisionsquetschhahn aufgelegt ist, bewerkstelligt. Die Kapillare  $K$  ist in der Mitte zu einem Behälter erweitert, der mit Glaswolle gefüllt ist, welche das Zurückhalten etwaiger mitgerissener Flüssigkeitsteilchen zum Zweck hat. Zur Befestigung des Präzisions-

quetschhahnes dient ein kleines Gestell *S*, das zugleich das Ende des Verbrennungsrohres unterstützt.

Das frisch geladene Verbrennungsrohr wird auf seiner ganzen Länge unter gleichzeitigem Durchleiten von  $\text{CO}_2$  etwa 10 bis 15 Minuten geglüht. Hernach wird der Schnabel des Verbrennungsrohres mit einem Kautschukschlauch, in dem ein Glasstab steckt, verschlossen und die Kupferoxydfüllung unter Kohlensäuredruck erkalten gelassen. Übrigens soll das Verbrennungsrohr auch während der Nichtanwendung sich unter einem Druck von Kohlendioxyd befinden.

#### Das Azotometer.

Zum Auffangen des während der Verbrennung gebildeten Stickstoffs dient ein modifiziertes Azotometer von Berl und Burckhardt<sup>1)</sup>, das ein unmittelbares Ablesen von 0,02 ccm ermöglicht. Das Meßrohr ist bis 8 ccm kalibriert. Die Glashähne dürfen nur mit Vaseline geschmiert werden. Das Azotometer wird mit dem Verbrennungsrohr durch ein Kapillarrohr, das an einer Seite bis zu einem Durchmesser von 3 mm verengt wurde, und durch einen dicken Kautschukschlauch verbunden.

Zur Füllung des Azotometers wird eine 50%-ige Kalilauge benutzt, die nach Pregl durch Zumischen von gepulvertem Bariumhydroxyd und nachheriges Filtrieren vom Schaum befreit wurde.

## 2. Die Ausführung der Bestimmung.

2 bis 3 cg der fein gepulverten Substanz werden in einem Wägegläschen von etwa 50 mm Länge und etwa 12 mm Durchmesser, das mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen ist, mit einer Genauigkeit von 0,1 mg<sup>2)</sup> abgewogen. Dann bringt man in das Wägegläschen eine etwa 2 cm hohe Schicht von gepulvertem Kupferoxyd, schließt es mit dem eingeschliffenen Stöpsel zu und schüttelt den Inhalt gut durch. Jetzt wird der Hahn des Kippischen Apparates geschlossen und das Verbrennungsrohr ausgeschaltet. Nun wird in das Rohr etwas gepulvertes Kupferoxyd, dann der Inhalt des Wägegläschens durch einen kleinen Trichter hinein-

<sup>1)</sup> Ber. 59, 897, 1926.

<sup>2)</sup> Das Übertragen des Wägegläschens darf nur mittels einer Pinzette, die sonst zum Übertragen der Absorptionsapparate gebraucht wird, geschehen.

geschüttet und das Wägegläschen noch zweimal mit gepulvertem Kupferoxyd in das Rohr gespült. Die Füllung wird durch Einbringen einer 4 cm langen Schicht von drahtförmigem Kupferoxyd oder durch Einschleiben eines oxydierten Kupferdrahtnetzes derselben Länge abgeschlossen. Hernach wird durch leises Klopfen oberhalb des Kupferoxyds und seiner Mischung mit der Substanz die Entstehung eines Kanals für die durchstreichenden Gase bewirkt. Das gefüllte Verbrennungsrohr wird nun in die erwähnte Messingröhre hineingeschoben, mit dem Kippschen Apparat verbunden und auf den Langbrenner aufgelegt.

Dann wird die Luft aus dem Verbrennungsrohr durch Kohlensäure in etwa 3 bis 5 Minuten verdrängt, das Azotometer angeschlossen und sein Niveaugefäß gesenkt. Hernach läßt man durch das Azotometer Kohlensäure während etwa 1 Minute durchstreichen, schließt dann den unteren Hahn des Azotometers *U* (Abb. 5), füllt durch Heben des Niveaugefäßes das Azotometer mit Kalilauge, schließt den Hahn *O*, senkt wieder das Niveaugefäß und öffnet den Hahn *U*. Die Kohlensäureblasen, die das Rohr mit der Geschwindigkeit von höchstens 1 Blase/Sekunde passieren sollen<sup>1)</sup>, müssen jetzt bis auf einen verschwindenden Teil absorbiert werden. Es können nur die sogenannten Mikroblasen, die sonst mit viel geringerer Geschwindigkeit als die gewöhnlichen Blasen in die Höhe steigen<sup>2)</sup>, verbleiben. Sammelt sich noch im oberen Teile des Azotometers Luft, so schließt man den unteren Hahn *U*, zieht das Azotometer von dem Verbrennungsrohr ab und läßt die Kohlensäure noch länger durch das Rohr hindurchgehen.

Hatte man sich bei der Prüfung überzeugt, daß die Luft schon gänzlich verdrängt war, so zündet man, nachdem das Rohr mit dem Azotometer verbunden ist, den Langbrenner an. Ist das Verbrennungsrohr schon bis zur Rotglut erhitzt, so schließt man den unteren Hahn *U* des Azotometers, öffnet den oberen, und durch Heben des Niveaugefäßes verdrängt man die etwaigen Reste der Luft aus dem oberen Teile des Azotometers. Hernach wird das Niveaugefäß ganz gesenkt, der untere Hahn geöffnet, der Hahn des Kippschen Apparates geschlossen und das oxydierte Kupferdrahtnetz mit dem Brenner *B* bis zur Rotglut erhitzt. Jetzt schreitet man

<sup>1)</sup> Mittels des Präzisionsquetschhahnes einzustellen!

<sup>2)</sup> F. Pregl, l. c.

mit dem Brenner in der Richtung des Langbrenners allmählich fort, wobei die Entwicklungsgeschwindigkeit des Stickstoffs 1 Blase/Sekunde nicht überschreiten darf. Der Brenner darf erst dann weitergeschoben werden, wenn diese Geschwindigkeit unter die oben angegebene Grenze fällt, und das jedesmalige Verschieben darf niemals 5 mm überschreiten. Ist man mit dem Brenner bis zu dem Langbrenner herangekommen, so ist die Verbrennung beendet<sup>1)</sup>. Man öffnet nun den Hahn des Kippschen Apparates und läßt so lange Kohlensäure hindurch (1 Blase pro Sekunde), bis in dem Azotometer wieder nur Mikroblasen aufsteigen. Ist das geschehen, so schließt man sofort den unteren Hahn des Azotometers, löscht die Brenner aus, zieht das Azotometer von dem Verbrennungsrohr ab und schließt das Verbrennungsrohr mit einer Kautschukschlauchkappe ab, ohne seine Verbindung mit dem Kippschen Apparat zu lösen und ohne den Hahn des Kippschen Apparates zu schließen.

Jetzt hängt man an dem Azotometer ein Thermometer auf, das die Temperatur mit der Genauigkeit von 1° abzulesen gestattet, und stellt das Azotometer in ein Zimmer von konstanter Temperatur. Nach 10 Minuten liest man den Barometerstand, das Volumen des Stickstoffs unter Anwendung einer Lupe und die Temperaturen ab.

Von dem direkt abgelesenen Volumen des Stickstoffs werden 1,2 % als Korrektion für die Adhäsion der Kalilauge am Glase in dem engen Meßrohr abgezogen. Die Umrechnung des gefundenen Stickstoffvolumens auf den Prozentgehalt der Substanz an Stickstoff kann nun nach den in der Makroanalyse üblichen Formeln geschehen.

Die Bestimmung des Stickstoffs liefert genauere Resultate als diejenige des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Der mittlere Fehler schwankt um  $\pm 0,1\%$  gegen die theoretischen Resultate.

Mit der hier beschriebenen Apparatur wurden unter anderen folgende Substanzen analysiert:

o-Aminonikotinsäure, o-Nitrochinolin, Pikrinsäure, m-Xylol-sulfamid, Dinitronaphthalin, o-Nitrotoluol.

---

<sup>1)</sup> Bei äußerst schwer verbrennbaren Substanzen kann man gleichzeitig zwei Brenner benutzen, die dann hintereinander gestellt werden.

#### IV. Die ebullioskopische Halbmikrobestimmung des Molekulargewichts.

Die Konstruktion des Apparates<sup>1)</sup> geht aus der Abb. 6 hervor.

Das Siedegefäß *B*, das wellenförmige Rohr *W* und Siphonrohr *S* werden mit dem Lösungsmittel, welches etwa 4 bis 5 cm beträgt, gefüllt. Nachher gießt man in das Thermometergefäß *T* so viel Quecksilber, daß es etwas über den Rand des inneren

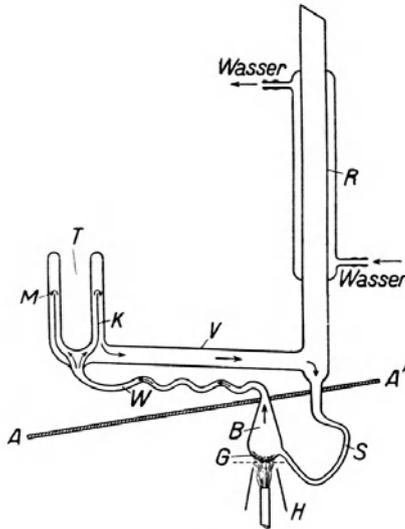


Abb. 6.

Kelches *K* reicht, wenn das Thermometer in Quecksilber eingetaucht ist. Dann erwärmt man vorsichtig den Mantel *M* mit einer großen, nicht zu heißen Flamme eines in der Hand geschwenkten Bunsenbrenners, um allzu großes Kondensieren der Dämpfe des Lösungsmittels beim Beginn des Versuches zu verhindern.

Erst jetzt erwärmt man das auf einem Drahtnetz stehende Siedegefäß *B* mit einem Mikrobunsenbrenner *H*, welcher mit einer Esse versehen ist. In das Siedegefäß *B* ist das Glas-

<sup>1)</sup> Zum D. R. G. M. angemeldet. Herstellungsfirma Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür.

pulver  $G$  eingeschmolzen, das durch adhärierende Luftteilchen stoßfreies Sieden herbeiführt. Die Siedebblasen reißen teilweise die Flüssigkeit mit sich fort durch das wellenförmige Rohr  $W$ , in welchem der Ausgleich der Temperatur der beiden Phasen stattfindet. Die Flüssigkeit füllt weiter den Kelch  $K$ , übergießt dessen Rand und fließt durch das etwas gesenkte Verbindungsrohr  $V$  und Siphonrohr  $S$  in das Siedegefaß  $B$  verlustfrei zurück. Bei regelmäßiger Zirkulation der Flüssigkeit stabilisiert sich die Temperatur nach 5 bis 7 Minuten, der Thermometerstand ändert sich dann sogar nicht in den Grenzen von  $0,001^{\circ}\text{C}$ . Die Flamme des Brenners ist so zu regulieren, daß beim gelinden Überwerfen der Flüssigkeit durch den Kelch  $K$  im Punkte  $E$  sich keine größeren Mengen der Flüssigkeit sammeln sollen. Anderenfalls treten Störungen im regelmäßigen Herumfließen des Lösungsmittels ein. Das Siedegefaß  $B$  wird mit einer Asbestplatte  $AA'$  bedeckt. Jetzt wirft man durch den Kühler  $R$  die Substanz in Form grobkörniger Kristalle oder Pastillen hinein. Nach 2 bis 3 Minuten erzielt man einen neuen Thermometerstand, welcher dem Siedepunkte der Lösung entspricht. Bei unseren Versuchen haben wir das kleine Beckmann-Pregl-Thermometer verwendet, doch ist dazu jedes mit einem nicht zu großen Quecksilbergefaß ausgestattete Beckmannsche Thermometer brauchbar. Die Substanz wird auf einer gewöhnlichen analytischen Waage abgewogen. Für eine gute Molekulargewichtsbestimmung ist die Wahl des Lösungsmittels sehr wichtig. Das Auflösen der Substanz und Ablesen des zweiten Thermometerstandes soll in 2 bis 3 Minuten nach dem Einwerfen der Substanz erzielt werden, sonst gelangt man wegen eventueller Änderung des Atmosphärendrucks zu unsicheren Resultaten. Sehr zweckmäßig für eine genaue Molekulargewichtsbestimmung ist es, zwei Apparate gleichzeitig zu benutzen; in einem wird die eigentliche Bestimmung durchgeführt, in dem anderen, welcher mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist, beobachtet man bloß die eventuellen Änderungen des Siedepunktes im Zusammenhang mit der Änderung des Barometerstandes. Wir fügen einen Auszug aus den von uns durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen bei, wo  $s$  das Gewicht der angewandten Substanz,  $L$  das Gewicht des Lösungsmittels,  $dT$  die beobachtete Siedepunktserhöhung bedeutet:

Art der Substanz	<i>s</i>	<i>L</i>	<i>d T</i>	Molekulargewicht	
	g	g	° C	gefunden	berechnet

I. Benzol als Lösungsmittel ( $K = 26,7$ )

1. P-Toluidin . . . . .	0,0464	4,48	0,247	111,8	107,8
2. Chinin . . . . .	0,0402	3,52	0,096	318,2	324,21
3. Fluoren . . . . .	0,0229	3,808	0,095	169	166
4. Stilben . . . . .	0,0371	3,808	0,147	177	180
5. Diphenylamin . . . . .	0,0246	2,63	0,144	176	169
6. Prikrinsäure . . . . .	0,0338	3,505	0,144	223	229

II. Aceton als Lösungsmittel ( $K = 17,2$ )

1. Palmitinsäure . . . . .	0,0409	3,98	0,072	245,5	256,26
	0,0673	3,18	0,136	268	—
	0,0339	3,18	0,075	244	—
2. Monojodo-p-nitranilin . . . . .	0,0428	3,18	0,090	258	263,9
3. Fluoren . . . . .	0,0255	3,18	0,083	166,1	166,08
4. Trinitro-iso-butylotoluol . . . . .	0,0313	3,18	0,063	268,2	283
5. Nitrozimtsaures Äthyl . . . . .	0,0323	3,18	0,082	213	221

III. Methylalkohol als Lösungsmittel ( $K = 8,8$ )

1. Pyramidon . . . . .	0,0477	3,17	0,058	228	231,16
------------------------	--------	------	-------	-----	--------

Als Hauptziel bei der Konstruktion des hier beschriebenen Ebullioskops haben wir uns die Vermeidung der Überhitzung der Flüssigkeit gestellt. Dieses Ziel erreichten wir durch geeigneten Bau des Siedegefäßes (Einschmelzen von Glaspulver) und durch das gründliche Durchmischen der siedenden Flüssigkeit mit ihren Dämpfen (Wellenrohr). Im Gegensatz zu dem von Rieche konstruierten Apparat haben wir Korkstopfen und Schliffverbindungen, die eine Verunreinigung des Lösungsmittels oder Undichtigkeit des Apparates herbeiführen können, vermieden. Den regelmäßigen Umlauf der Flüssigkeit haben wir durch den Siphonabschluß sowie durch geeigneten Bau des Apparates gesichert. Der Niveauunterschied, auf den die siedende Flüssigkeit gehoben wird, wurde sehr klein gewählt, was ein viel leichteres Überwerfen dieser Flüssigkeit zur Folge hat, als das in den Apparaten von Swietosławski und Romer bzw. Rieche geschieht. Das mit Quecksilber beschickte Gefäß *T*, in dem das Thermometer steckt, ist bei uns ständig durch eine doppelte Schicht unüberhitzter, siedender Flüssigkeit umgeben, wodurch lang dauernde Temperaturkonstanz ohne Anwendung irgendwelcher Umhüllung erreicht wird.

## Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans: *Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen*. 4. Auflage. Mit 11 Abbildungen und 14 Tabellen. M. 5,—.
- Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz: *Quarzglas und Quarzglas*. Mit 43 Abb. M. 2,50.
- Heft 47. Prof. Dr. G. Berndt: *Radioaktive Leuchtfarben*. Mit 28 Abbildungen im Text und auf einer Lichtdrucktafel. M. 4,—.
- Heft 48. Dr. R. Fürth: *Schwankungserscheinungen in der Physik*. Mit 5 Abb. M. 3,50.
- Heft 49. Dr. Hans Georg Möller: *Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen*. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 208 Textabbildungen und einer Tafel. M. 7,50.
- Heft 50. Prof. Dr. C. Dorno: *Klimatologie im Dienste der Medizin*. Mit 11 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 51. Prof. Dr. C. Isenkrahe: *Zur Elementaranalyse der Relativitätstheorie*. M. 4,50.
- Heft 52. Dr.-Ing. Max Moeller: *Das Ozon. Eine physikalisch-chemische Einzeldarstellung*. Mit 32 Textfiguren. M. 6,—.
- Heft 53. Dr. V. Geilen: *Mathematik und Baukunst als Grundlagen abendländischer Kultur. — Wiedergeburt der Mathematik aus dem Geiste Kants*. M. 3,—.
- Heft 54. Dr. H. Heinrich Franck: *Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung*. Mit 3 Abbildungen. M. 3,25.
- Heft 55. Dr. Alfred Wegener: *Die Entstehung der Mondkrater*. Mit 9 Abbild. im Text und auf 3 Tafeln. M. 2,25.
- Heft 56. Niels Bohr: *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau*. 2. Auflage. Mit 13 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 57. Prof. Dr. Hans Cloos: *Der Mechanismus tiefvulkanischer Vorgänge*. Mit 24 Zeichnungen und einer Karte. M. 4,—.
- Heft 58. Dr. Walther Gerlach: *Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie*. 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen.
- Heft 59. Prof. Dr. E. Study: *Denken und Darstellung in Mathematik und Naturwissenschaften*. 2. verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 3,75.
- Heft 60. Prof. Dr. techn. Milan Vidmar: *Theorie der Kreiselpumpe*. Mit 39 Abbildungen. M. 4,75.
- Heft 61. Reg.-Rat Dr. W. Meissner: *Entfernungs- und Höhenmessung in der Luftfahrt*. Mit 66 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 62. Dr. K. Siebel: *Die Elektrizität in Metallen*. M. 3,50.
- Heft 63. Dr.-Ing. M. Dolch: *Die rationelle Verwertung der niederwertigen Braunkohlen*. Mit 7 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 65. E. Study: *Mathematik und Physik*. Eine erkenntnistheoretische Untersuchung. M. 1,50.
- Heft 66. Dr. Walter Schallreuter: *Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren*. Mit 14 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 67. Prof. Dr. Eberhard Buchwald: *Das Korrespondenzprinzip*. M. 5,50.
- Heft 68. Direktor Dr. Iwan Döry: *Die Schüttelerscheinungen elektrischer Lokomotiven mit Kurbelantrieb*. Mit 12 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 69. Prof. Dr.-Ing. Fritz Emde: *Sinusrelief und Tangensrelief in der Elektrotechnik*. Mit 18 Bildern. M. 4,50.
- Heft 70. Laurenz Bock: *Die Konstitution der Ultramarine*. Mit 3 Abb. M. 2,40.