

DIE QUANTITATIVE
ORGANISCHE MIKROANALYSE

VON

FRITZ PREGL

Dritte Auflage

D R I T T E A U F L A G E

DIE QUANTITATIVE ORGANISCHE MIKROANALYSE

VON

FRITZ PREGL

DR. MED. UND DR. PHIL. H. C., O. Ö. PROFESSOR DER MEDIZINISCHEN CHEMIE UND
VORSTAND DES MEDIZINISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS AN DER UNIVERSITÄT GRAZ
KORRESPONDIERENDES MITGLIED DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN WIEN

DRITTE, DURCHGESEHENE, WESENTLICH VERMEHRTE
UND ZUM TEIL UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 51 TEXTABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

ISBN 978-3-642-52522-3 ISBN 978-3-642-52576-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-52576-6

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT 1980 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1930
Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1930

Vorwort zur ersten Auflage.

Den Weg der persönlichen Mitteilung an Lernbegierige habe ich schon seit Jahren im Laboratorium mit Vorliebe gepflegt; endlich schien mir auch der Zeitpunkt geeignet, das Gesamtgebiet der organischen Mikroanalyse der Öffentlichkeit in Buchform zugänglich zu machen. Dem Drängen verschiedener Fachgenossen und Freunde, die gemachten Erfahrungen außer in Form von Vorträgen auch durch den Druck zu veröffentlichen, wollte ich lange nicht nachgeben, weil von den beiden dazu offenstehenden Wegen mir der eine für die Sache weniger förderlich und für mich persönlich noch weniger befriedigend erschien. Ich meine den Weg einer Reihe von Einzelveröffentlichungen, entsprechend dem Stande der jeweils erreichten Einsicht. Und da das Bessere stets der Feind des Guten gewesen ist und bleiben wird, schien es mir sowohl sachlich vorteilhafter als persönlich befriedigender, meine Mitteilungen in monographischer Form erst dann zu veröffentlichen, nachdem die ausgearbeiteten Methoden nicht nur in bezug auf alle ihre elementaren Bedingungen geprüft und durchschaut, sondern nachdem sie sich auch bereits in mehrjähriger Praxis bewährt haben.

Dabei konnte ich mich einer gewissen breiten Ausführlichkeit nicht enthalten, weil ich auch die Gedanken und Überlegungen, die bei der Ausarbeitung der Verfahren richtung- und maßgebend gewesen sind, mitteilen zu müssen glaubte, einer Ausführlichkeit, die auf manchen Leser vielleicht abschreckend wirken könnte; zu seiner Beruhigung sei aber gleich erwähnt, daß die scheinbaren Schwierigkeiten doch so gering sind, daß die organische Mikroanalyse noch von Jedem erlernt worden ist.

Die Herausgabe dieses Buches wurde mir in mehrfacher Weise erleichtert: Herr Dr. Lieb unterstützte mich insbesondere beim Lesen der Korrekturen, Herr Hermann Seidl fertigte mir die Mehrzahl der vorhandenen Abbildungen an, und der Verleger be-

wies mir in jeder Beziehung größtes Entgegenkommen. All den genannten Herren sei dafür auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Graz, im November 1916.

Fritz Pregl.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Kaum fünf Jahre sind ins Land gegangen, da ist die erste Auflage der quantitativen organischen Mikroanalyse trotz Weltkrieg und dessen Folgen vergriffen. Auf den ökonomischen Wert der mikroanalytischen Methoden in bezug auf Substanzmenge und Brennmaterial war man schon lange aufmerksam geworden, ebenso wie man die Ersparnis an Zeit, Arbeitsplatz und die Leichtigkeit des Entschlusses, Analysen zu wiederholen, gewürdigt hat. Die geänderten Verhältnisse nach dem Kriege verleihen diesen ökonomischen Argumenten noch größeres Gewicht und fördern dadurch die Verbreitung der Mikroanalyse. Ich bin daher der Einladung des Herrn Verlegers zur Herausgabe einer 2. Auflage um so lieber nachgekommen, als ich dabei die erste Auflage mit einer Reihe von, wie ich glaube, sehr förderlichen Neuerungen vermehren konnte. Dabei erfreute ich mich wieder des ungewöhnlichen Entgegenkommens von seiner Seite, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Beim Lesen der Korrekturen wurde ich in nachdrücklicher Weise durch meinen Freund Herrn Professor Hermann Krauss unterstützt, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte.

Graz, im September 1922.

Fritz Pregl.

Vorwort zur dritten Auflage.

Seit dem Erscheinen der zweiten Auflage hat die „Quantitative organische Mikroanalyse“ eine außerordentliche Verbreitung gefunden, denn die zweite Auflage, die bereits seit einem Jahre vergriffen ist, wurde gleich nach ihrem Erscheinen in die französische und in die englische Sprache übersetzt, und auch die englische Ausgabe ist, wie ich höre, nicht mehr zu erhalten. Dies ist wohl ein sicherer Beweis für das große Bedürfnis der Fachwelt nach der „Quantitativen organischen Mikroanalyse“. Man konnte sich davon schon seit Jahren dadurch überzeugen, daß kaum ein Heft unserer führenden chemischen und physiologisch-chemischen Zeitschriften, wie die Berichte, die Annalen, die Zeitschrift für physiologische Chemie und die Biochemische Zeitschrift, um nur einige zu nennen, ohne Mitteilung zahlreicher Mikroanalysen erschienen ist.

Schon vor längerer Zeit hat daher der Herr Verleger den Wunsch geäußert, Vorbereitungen für eine dritte Auflage zu treffen. Seinem Wunsche glaubte ich in der vorliegenden Form, den geänderten Bedürfnissen und Forderungen der Zeit entsprechend, Rechnung getragen zu haben, indem ich nicht ganz auf die historische Entwicklung verzichten wollte, aber doch manche Kapitel völlig neu gestaltete oder zum mindesten mit wesentlichen Erweiterungen ausstatten mußte. Zum Unterschiede von der ersten Auflage dieses Buches, die fast ohne jegliches Zitat erscheinen konnte, mußte ich bei diesen Umarbeitungen nach Möglichkeit die seither entstandene, bereits umfangreiche Literatur berücksichtigen, die infolge des allseitigen Interesses in der Zeitschrift „Mikrochemie“ schon ein eigenes Heim besitzt. In erster Linie aber war die Berücksichtigung der vom Anfänger am häufigsten begangenen Fehler für die Art der vorgenommenen Änderungen maßgebend. Dabei beschränkte ich mich im allgemeinen nur auf jene Methoden, die von mir und meinen Mitarbeitern ausgearbeitet worden sind, und zog andere nur insoweit in Betracht, als wir darüber Erfahrungen sammeln konnten. Darüber hinaus glaubte ich aber auch einige Verfahren, die für die Kennzeichnung und Aufklärung einer orga-

nischen Verbindung notwendig sind, deshalb aufnehmen zu müssen, weil sie schon längst bei unseren praktischen Kursen geübt werden.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern im Institute, Professor Dr. Hans Lieb, Dr. Arnulf Soltys und Dr. August Verdino, auch an dieser Stelle für alle Anregungen und Unterstützungen, deren ich mich dabei erfreuen konnte und nicht zuletzt dem Herrn Verleger für das ungewöhnliche Entgegenkommen, das mir durch die rasche Drucklegung und die schöne Ausstattung des Buches von seiner Seite erwiesen wurde, von Herzen zu danken.

Graz, im Juli 1929.

Fritz Pregl.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	1
II. Die mikrochemische Waage von Kuhlmann und das Wägen damit	7
Historisches, ihre Konstruktion, ihre Leistungen und ihr An- wendungsgebiet, die Grundsätze des Wägens, ihre Aufstellung und Abhängigkeit von der Umgebung, die Nullpunktverschie- bungsregeln, über die Gewichte und Objekte, die sich im Waagengehäuse befinden sollen, und die Objekte, die darin nicht belassen werden dürfen (Klima-Ausgleich); die Reini- gung und Justierung der Waage; die Tarawägung.	
Die verfeinerte aperiodische mikrochemische Waage mit Kollimationsfernrohrablesung von Kuhlmann und über andere Waagen	19
III. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in kleinsten Mengen organischer Substanzen	21
Historisches.	
Der Sauerstoff, die Luft und die Schläuche für deren Zuleitung	23
Der Druckregler	25
Seine Einrichtung, Zweck und Handhabung; das U-Rohr mit dem Blasenähler, dessen Füllung, Zweck und Eichung.	
Erfordernisse für die Füllung des Verbrennungsrohres zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung	30
Das Rohr selbst, die Silberwolle, der Goochtiiegelasbest, das Bleisuperoxyd und der Bleisuperoxydasbest, das Kupferoxyd und Bleichromat.	
Die Füllung des Verbrennungsrohres für die Kohlenstoff- Wasserstoff-Bestimmung	32
Ausführliche Begründung der Wahl dieser Füllung; Trichlor- dinitrobenzol, ein geeignetes Mittel zur Beurteilung verschie- dener Rohrfüllungen.	
Die Granate und das Verbrennungsgestell	38
Einrichtung, Zweck und Handhabung der Granate, Aufstellung der gesamten Apparatenanordnung für die Kohlenstoff-Wasser- stoff-Bestimmung.	
Die elektrische Heizung	42

	Seite
Die Absorptionsapparate	43
Ihre historische Entwicklung von ihrer ursprünglichen Form bis zu der jetzigen Form der gewichtskonstanten Absorptionsapparate mit Schliff, ihre Füllung und ihre Eigenschaften in bezug auf Gewichtskonstanz. Die Absorptionsapparate von Flaschenträger.	
Die Mariottesche Flasche	53
Ihre Einrichtung und deren Zweck.	
Die Verbindungsschläuche	54
Ihre Mängel und wie man sie zum Teil durch Imprägnation behebt.	
Über die bei der Ausführung der Analyse erforderlichen Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse	57
Das Druckdiagramm im ganzen System und die Regeln für den Gebrauch der Mariotteschen Flasche; Zusammenfassung über das Wesentliche der Apparatanordnung.	
Die Anstellung blinder Versuche	63
Die Art ihrer Ausführung und ihre Bedeutung. Die Wichtigkeit der Gleichwertigkeit des Chlorcalciums in allen Apparaten.	
Verschiedene Betrachtungen	66
Über den Einfluß mangelhafter Schlauchverbindungen auf das Analysenresultat unter verschiedenen Bedingungen und über die Beziehungen von Druck und Geschwindigkeit der Gase mit der Konstruktion des Absorptionsapparates.	
Die drei wichtigsten Bedingungen für das sichere Gelingen mikroanalytischer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen	71
1. Gleichwertigkeit des Chlorcalciums, 2. Gewährleistung einer Berührungsdauer von 3—4 Minuten für jedes durchströmende Dampfteilchen, 3. Vermeidung fehlerhafter Zuwächse oder Verluste.	
Vorbereitung der Substanz für die Analyse	72
A. Feste Körper	72
Die Wägung im Schiffchen, Trocknen auf dem Trockenblock bei gewöhnlichem Druck oder im Mikroexsiccator bei vermindertem Druck.	
B. Flüssigkeiten	77
Deren Abwägen in den entsprechenden Capillaren.	
Die Ausführung der Analyse	80
sowohl einfacher als auch solcher Körper, an deren Aufbau Alkalien, Erdalkalien, Schwer- oder Edelmetalle beteiligt sind.	
Über die Verbrennung explodierender oder besonders schwer verbrennlicher Substanzen	85
Die Berechnung einer ausgeführten C-H-Bestimmung	86
Die Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung unter Benutzung des Quecksilbergasometers .	87

IV. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffs in kleinsten Mengen organischer Substanzen (Mikro-Dumas)	90
Historische theoretische Einleitung.	
Der Kippische Apparat zur Entwicklung des Kohlendioxyds	98
Der Kippische Apparat nach Hein mit Glasfrittenventil	101
Das Kupferoxyd und das metallische Kupfer	102
Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres für die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung	102
Das Präzisions-Mikroazotometer	104
Die nichtschäumende 50 prozentige Kalilauge	108
Vorbereitung der Substanz für die volumetrische Stickstoffbestimmung	109
Ausführung der Verbrennung von festen Körpern und Flüssigkeiten	111
Berechnung der Analyse	116
Kurze Zusammenfassung des Arbeitsganges bei der gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs.	118
V. Die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl)	120
Historisch-theoretische Einleitung.	
Verbesserter Apparat nach Parnas und Wagner	122
Die Büretten	126
Die $n/100$ -Lösungen	127
Der Indicator Methylrot	128
Berechnung der Analyse	130
VI. Die mikroanalytische Bestimmung der Halogene und des Schwefels	131
Historische Einleitung.	
Das Perlenrohr und das Spiralenrohr	133
Die beiden Platinkontaktsterne	135
Die Filterröhrchen, ihre Herrichtung und Behandlung	136
Das Filterröhrchen mit poröser Glasfrittenmasse 154 G 1	140
Die Reagenzien	140
Das destillierte Wasser, die konzentrierte Salpetersäure, die halogenfreie Sodalösung, die halogenfreie Bisulfitlösung, die Silbernitratlösung, zwei Spritzflaschen.	
Die Ausführung der Halogenbestimmung	144
Die maßanalytische Bestimmung von Jod nach Leipert	150

	Seite
Berechnung der Analyse	151
Die Bestimmung mehrerer Halogene nebeneinander . .	151
Die Ausführung der Schwefelbestimmung	152
Die Absaugevorrichtung für Bariumsulfatniederschläge nach Wintersteiner	160
Die Bestimmung des Schwefels durch Titration in stick- stoff- und halogenfreien Substanzen	163
Die maßanalytische Bestimmung des Schwefels in stick- stoff- und halogenhaltigen Körpern nach Friedrich	163
Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in klei- nen Substanzmengen nach dem Prinzip von Carius	165
VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen	167
a) Bestimmung des Phosphors	167
Das Verhältnis des Gewichtes des Phosphormolybdänsäure- niederschlages zum Gewichte des darin enthaltenen Phosphors.	
Die für die Ausführung der Bestimmungen erforder- lichen Reagenzien	170
Die Zerstörung der organischen Substanz mit Soda und Salpeter und die Gewinnung, Aufsammlung und Wägung des Molybdänniederschlages	171
Die nasse Verbrennung der organischen Substanz nach Lieb und Wintersteiner	173
b) Die mikroanalytische Bestimmung des Arsens . . .	175
Nach Zerstörung in der Bombe	175
Maßanalytisch nach Wintersteiner	176
Bereitung und Stellung der dazu erforderlichen $n/100$ - Thiosulfatlösung	179
Ermittlung des Blindwertes	180
VIII. Die Bestimmung von Metallen in Salzen	180
IX. Die quantitative Mikroelektrolyse	185
a) Die Bestimmung des Kupfers	185
Beschreibung und Handhabung der erforderlichen Apparate, die quantitative Bestimmung des Kupfers in Gemüsekonserven.	
b) Die Bestimmung des Quecksilbers nach Verdino .	191
Die Verarbeitung von Gemüsekonserven	193
X. Die mikroanalytische Karboxylbestimmung	196

	Seite
XI. Die mikroanalytische Bestimmung von Äthoxyl- und Methoxylgruppen	198
Beschreibung und Handhabung des Methoxylbestimmungsapparates.	
Die Vorbereitung der Substanz für die Methoxylbestimmung	204
Der rote Phosphor, die 5 prozentige Thiosulfatlösung, die 5 prozentige Cadmiumsulfatlösung	205
Die Jodwasserstoffsäure, die alkoholische Silberlösung.	206
Die maÑanalytische Mikromethoxylbestimmung	206
Einige Analysenbeispiele zur Mikromethoxylbestimmung	208
XII. Die mikroanalytische Bestimmung von Methylgruppen am Stickstoff	209
Beschreibung und Handhabung der dazu erforderlichen ursprünglichen Apparate.	
Die Neuerungen nach Edlbachers Angaben	214
Der Methylimidbestimmungsapparat nach Friedrich	215
XIII. Die Mikroacetylbestimmung	216
Historisches, das Destillierkölbchen mit seinem Zubehör, Natronkalkrohr, BlasenZähler und Innenschlifftrichter	220
Das U-Rohr	221
Der Silberkühler und das Quarzkölbchen	221
Die Ausführung der Acetylbestimmung	222
XIV. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in kleinen Mengen organischer Substanzen	225
a) Nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung.	225
Das kleine Beckmannsche Thermometer von Siebert & Kühn, das Prinzip der Heizung mit einem am Siedegefäß gleichmäÙig vorübergeführten erwärmten Luftstrom. Die dazu erforderlichen Apparate und deren Handhabung, die Pastillenpresse und die Herstellung von Pastillen, die Ausführung einer Bestimmung.	
b) Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Rieche	235
c) Die Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktapparat nach K. Rast	237
d) Die Molekulargewichtsbestimmung an flüssigen Körpern nach A. Soltys	240
XV. Die Mikropolarisation nach Emil Fischer	241

	Seite
XVI. Notizen über die Reinigung kleiner Substanzmengen .	243
Das Umkrystallisieren, Absaugen auf der Schwingerschen Nutsche oder auf der Mikrozentrifugalnutsche.	
Die Reinigung kleinster Substanzmengen durch Subli- mation bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum .	247
XVII. Die Berechnung der ausgeführten Mikroanalysen. . .	248
XVIII. Schlußbemerkungen	251
Einrichtung der Lehrkurse im Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz.	
XIX. Bezugsquellen	253
Sachverzeichnis	254

I. Einleitung.

Im Sommer des Jahres 1910 bin ich im Verlaufe einer langwierigen Untersuchung zu einem Abbauprodukte gelangt, das damals nur in außerordentlich geringer Menge zu erhalten war. Damit wurde ich vor die Entscheidung gestellt, diese Untersuchung entweder mit ungewöhnlich großen Mengen von Ausgangsmaterial weiter zu verfolgen oder die quantitative Analyse organischer Substanzen so zu verfeinern, daß auch mit bisher unerhört geringen Mengen korrekte Analysenzahlen, die die sichere Ableitung von Formeln gestatten, zu erhalten wären. Mir schwebte dabei in erster Linie die Notwendigkeit vor, eine quantitative mikroanalytische Methode für die Bestimmung des Kohlenstoffes, des Wasserstoffes und auch des Stickstoffes auf gasvolumetrischem Wege auszuarbeiten.

Da in dieser Richtung noch keinerlei Versuche vorlagen, schien es mir um so verlockender, dieses gänzlich unbebaute Gebiet zu betreten und zu bearbeiten. Dazu kam noch, daß bis zu jenem Zeitpunkte Emich für eine Reihe anorganischer Bestimmungsmethoden die prinzipielle Zulässigkeit und die Vorteile des Arbeitens mit kleinen Substanzmengen erwiesen hatte, wodurch ein weiterer, allerdings infolge der Verschiedenheit der Objekte ferner liegender Anlaß gegeben war, mit großer Zuversicht an die Lösung der gestellten Aufgabe zu schreiten.

Bis zum Ende des Jahres 1911 war die gestellte Aufgabe im wesentlichen erreicht: die bis zu diesem Zeitpunkt ermittelten Methoden, die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in 7—13 mg organischer Substanz auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und geringen Mengen von Halogen und Schwefel, ferner die des Stickstoffes in Mengen von 4—8 mg Substanz sowohl auf gasvolumetrischem als auch auf alkalimetrischem Wege, und endlich auch die des Schwefels und der Halogene, ebenfalls in 4—8 mg nach den Grundsätzen von Carius, sind in E. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Band 5, S. 1307—1356 ausführlich beschrieben. Damit war wenigstens die grundsätzliche Anwendbarkeit der organischen Mikro-

elementaranalyse schon für eine Reihe von Elementen erwiesen, wenn auch noch manche der beobachteten Erscheinungen der Erklärung harrten und eine weitere Ausgestaltung der Methodik erheischten.

In dieser Hinsicht trugen die Jahre 1912 und 1913 reiche Früchte; bei der Kohlenstoffbestimmung wurde durch Verlängerung der Rohrfüllung und Ersatz des Quecksilbergasometers durch die Mariottesche Flasche die doppelte Durchleitung der Gase durch das Verbrennungsrohr überflüssig gemacht. Die Auffindung einer Reihe bisher gänzlich unbeachtet gebliebener Einflüsse, wie des Umstandes, daß neue Kautschukschläuche zu einer starken Verunreinigung der durchströmenden Gase führen, sowie die Ermittlung der für die völlige Zersetzung der organischen Substanz erforderlichen Bedingungen und ihre zahlenmäßige Formulierung mit Rücksicht auf Volumgeschwindigkeit und Berührungsdauer mit der erhitzten Rohrfüllung, wofür bisher nur die vieldeutigen Ausdrücke „schnell“ und „langsam“ vorlagen, sowie die Untersuchung des Einflusses und Wertes verschiedenartiger Rohrfüllungen, namentlich bei stark halogen- und schwefelhaltigen Körpern, gestattete es schließlich, die Substanzmenge schon damals mit Erfolg bis auf 2 mg herabzudrücken.

Bei der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung wurden die Quellen der fremden Gasbeimengungen, die damals eine Subtraktion von 10 Volumprozenten vom abgelesenen Wert erforderlich machten, erkannt und ihre Entstehung vermeiden gelernt; für die Bestimmung der Halogene und des Schwefels ergab sich schon damals ein prinzipiell neuer Weg, dem die völlige Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen im Sauerstoffstrom zugrunde liegt. Praktische Bedürfnisse führten zur Ausarbeitung einer mikroanalytischen Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege, sowie zu einer Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung. In jene Zeit fielen auch die Ausarbeitung der mikroanalytischen Methoxylbestimmung und die ersten Versuche zur Ermittlung des Methyls am Stickstoff.

Bei diesen Bemühungen wurde ich zum Teil durch meine Mitarbeiter, und zwar durch meine früheren Assistenten, die Herren Dr. Max de Crinis und Dr. S. Edlbacher, ferner durch die Herren Dr. Heinrich Poda, Dr. Emil Schwinger (Graz), Dr. Johann Dubsky (Zürich), später insbesondere durch meinen jetzigen Assistenten Herrn Professor Dr. Hans Lieb auf das nach-

drücklichste unterstützt. Eine niedrige, oberflächliche Schätzung ergab, daß für die Gewinnung der notwendigen Einsicht bei der Ausarbeitung der organischen Mikroanalyse rund 10 000 Präzisionswägungen erforderlich waren.

Schon während meiner Innsbrucker Tätigkeit (1910—1913) wurde der Mikroanalyse von seiten namhafter Fachgenossen großes Interesse entgegengebracht; vor allem von Professor G. Goldschmiedt, der mir bis zu seinem Tode freundschaftliches Entgegenkommen bewies und dem ich darüber hinaus stets ein dankbares Andenken bewahre. In seinem Institute in Wien wurden meine Methoden von mir schon im Jahre 1912 eingeführt und von da ab zuerst von seinen Assistenten Dr. E. Philippi und Dr. Bregant und sogar von ihm selbst und später auch von seinen Schülern geübt und angewendet. Sehr angenehm erinnere ich mich noch der schönen Stunden, die ich in gemeinsamer Arbeit mit meinem lieben Innsbrucker Kollegen Carl Brunner verbrachte. Ebenso gedenke ich an dieser Stelle besonders noch des Herrn Geheimrates Albrecht Kossel (Heidelberg) und des Kollegen Fritz Strauss (Straßburg), die ich in meinem Innsbrucker Institute als Gäste nebst vielen anderen begrüßen durfte.

Auf der Naturforscherversammlung in Wien (September 1913) hatte ich Gelegenheit, in einem Experimentalvortrage in großen Zügen das bis dahin im Rohbau schon fertige Gebäude der quantitativen organischen Mikroanalyse vorzuführen. Die Folge davon war, daß sich von da ab bis zum Beginne des Weltkrieges eine Reihe von Fachgenossen in meinem Institute die Methoden angeeignet haben. Ich nenne kurz in zeitlicher Reihenfolge die Herren:

Dr. Eckert (Prag),
Dr. F. Hansgirg (Graz),
Dr. Birkenbach (Ludwigshafen),
Cand. med. Kolisko (Wien),
Dr. Schranz (Leverkusen),
Dr. Brigl und Dr. Neber (Tübingen),
Dr. Virgin (Upsala),
Professor Franzen (Karlsruhe),
Priv.-Doz. Dr. Schrader (Heidelberg),
Dr. Yllner (Stockholm),
Dr. Sernagiotto (Bologna),
Dr. Cornubert (Sorbonne [Paris]).

Dabei hatte ich, unterstützt durch die Sorgfalt des Herrn Professor Dr. Lieb, schon reichlich Gelegenheit, zu beurteilen, welche Maßnahmen und Handgriffe sich für die allgemeine Empfehlung eignen und welche nicht, und das bisherige Erfahrungsmaterial somit wesentlich zu bereichern. Damit hatte aber die quantitative organische Mikroanalyse schon Verbreitung und Liebhaber gefunden, ohne daß die gemachten Erfahrungen im Druck von mir veröffentlicht worden wären; denn ich vermied es bis dahin immer noch, früher vor die Öffentlichkeit zu treten, bevor die volle Sicherheit dafür gewonnen war, daß sich jede der empfohlenen Methoden außerhalb des Bereiches etwa noch unerkannter, aber sich vorteilhaft kompensierender Fehler bewegt und daß alles etwa noch Ungeklärte und rätselhaft Erscheinende eine vollbefriedigende Erklärung gefunden hat. Denn auch eine große Reihe mit der Theorie übereinstimmender Analysen ist noch kein Beweis für die Zulässigkeit eines analytischen Verfahrens, solange nicht alle seine elementaren Bedingungen erkannt, geprüft und erfüllt sind. Nicht unwesentlich wurden unsere Erfahrungen damals noch dadurch gesteigert, daß es Herr Professor Dr. Hans Lieb stets gern übernommen hat, auf Wunsch den verschiedensten Fachgenossen Mikroanalysen auszuführen, wodurch wir Gelegenheit fanden, nicht nur Körper der verschiedensten Konstitution zu untersuchen, sondern bei der Häufigkeit der Fälle in die Lage kamen, allen möglichen störenden Vorkommnissen wenigstens einmal zu begegnen und sie vermeiden zu lernen.

Die mitzuteilenden mikroanalytischen Verfahren sind also nicht etwa nur theoretischen Überlegungen und gelegentlichen Versuchen entsprungen, sondern sie sind vielmehr durch die unmittelbaren Erfahrungen aus der Praxis befruchtet und machen daher den berechtigten Anspruch, für die Praxis geschaffen zu sein.

Es ist in der Natur der Sache begründet, daß die Zahl derjenigen, die sich bei ihren Arbeiten der organischen Mikroanalyse bedienten, in der Zeit nach dem Weltkrieg noch weiter wuchs und daß die Mikroanalyse über die rein wissenschaftlichen Laboratorien hinaus ihre Anwendungsgebiete vermehrte; denn die verschiedenen technischen Untersuchungsmethoden können aus der

Mikroanalyse durch Ersparnis an Zeit und Material, die sie bietet, reichlich Nutzen ziehen. Auch in dieser Richtung sind bereits die ersten Anfänge gemacht: die elektrolytische Kupferbestimmung in Gemüsekonserven liegt fertig vor, und Herr Dr. Ripper, Direktor der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Görz, hat die Mikroanalyse bereits für die Zwecke der Untersuchung des Weines mit Erfolg herangezogen und unter anderem auch ein zum Unterschiede von unserer bisherigen amtlichen Glycerinbestimmungsmethode einfaches, exaktes mikroanalytisches Verfahren dafür ausgearbeitet.

Wenn auch der Krieg und dessen Folgezeit der Weiterentwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse durchaus nicht förderlich waren, so ist das Interesse an ihr bei uns und vielen Fachgenossen doch nicht erlahmt. Als Beweis dafür mag gelten, daß die erste Auflage trotz jener ungünstigen Zeit rasch vergriffen war und daß sich im Laufe der Jahre immer wieder mehr Lernbegierige zur Ausbildung in meinem Institute gemeldet haben, als uns unter der Last des damals erweiterten normalen Unterrichtsbetriebes zu bewältigen leicht möglich war.

Diesem wachgebliebenen Interesse ist es zuzuschreiben, daß die quantitative organische Mikroanalyse durch die schon nach Kriegsende große Zahl der von uns ausgebildeten Mikroanalytiker und durch die erste Auflage dieses Buches in den verschiedensten wissenschaftlichen Laboratorien Eingang und nutzbringende Verwertung gefunden hat. Es würde den Rahmen dieser Ausführungen weit überschreiten, wollte ich die Namen aller jener anführen, die in meinem Institute Ausbildung genossen haben, und alle jene Laboratorien nennen, in denen die Mikroanalyse bis zum Erscheinen der zweiten Auflage dieses Buches betrieben worden ist.

Diese Zeit hat sich überdies auch insofern als fruchtbar erwiesen, als von mir und meinen Mitarbeitern eine Reihe von brauchbaren Verfahren ermittelt worden ist. Ich nenne die Mikromuffel für die mühelose Ausführung von Rückstandsbestimmungen im Schiffehen, die Fortschritte auf dem Gebiete der Gewinnung halogenfreier Reagenzien, die exakte Ausführung der volumetrischen Carboxylbestimmung, die Behandlung niedrig siedender Flüssigkeiten für die Zwecke der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, die

Erfahrungen über die Vorzüge und Nachteile der acidimetrischen oder jodometrischen Methode beim Mikro-Kjeldahl und die von Lieb ausgearbeitete gravimetrische Bestimmung des Arsens in organischen Substanzen, sowie endlich eine große Zahl sonstiger nicht unwichtiger Beobachtungen, die größtenteils in meinem Institute gemacht oder von mir gesammelt worden sind. Aber auch von anderer Seite wurde der quantitativen organischen Mikroanalyse ein wichtiger Dienst erwiesen, indem Benedetti-Pichler durch ausführliche mathematische Begründung, durch Analyse mehrerer künstlicher Gemische und endlich durch Messung der leicht errechenbaren Teilchengröße zu folgendem Schluß kam: wenn man feste Substanzen, namentlich härterer Objekte nach dem üblichen Verfahren der Entnahme einer Durchschnittsprobe in einer Porzellanschale tüchtig zerkleinert und schließlich in einer Achatreischale durch drei Minuten pulvert, gelangt man bei einer Menge von 1 g zu einem pulverigen Gemenge, das die Entnahme einer Mikroprobe in der Menge von 3—5 mg gestattet, die sowohl auf Grund theoretischer Erwägungen als auch auf Grund seiner praktischen analytischen Erfahrungen innerhalb der zulässigen Abweichungen der anzuwendenden analytischen Methoden einer idealen Durchschnittsprobe nahekommt. Dadurch ist auch jenes Mißtrauen beseitigt worden, welches die Anwendbarkeit der Mikroanalyse für die Untersuchung von Betriebsstoffen, wie Kohle und Gemische, in Zweifel gezogen hat.

In die Zeit nach dem Erscheinen der zweiten Auflage dieses Buches fällt die Ausarbeitung eines Verfahrens der automatischen Überführung des Bariumsulfatniederschlages auf den Mikro-Neubauertiegel durch O. Wintersteiner, die Verbesserungen der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens durch H. Lieb und O. Wintersteiner, meine Zentrifugalnutsche, die maßanalytische Bestimmung des Arsens durch O. Wintersteiner, die Bestimmung des Quecksilbers durch die Mikroelektroanalyse durch A. Verdino, die Mikro-Acetylbestimmung durch mich und A. Soltys und die Molekulargewichtsbestimmung in flüssigen Körpern durch A. Soltys.

Das lebhafteste Interesse, welches nicht nur von seiten der wissenschaftlichen Fachvertreter, sondern bereits von der chemischen

Großindustrie¹ der quantitativen organischen Mikroanalyse entgegengebracht wird, veranlaßte mich, schon vor Jahren regelmäßig von meinen Assistenten abgehaltene Kurse einzurichten, zu denen aus sämtlichen Kontinenten lernbegierige Chemiker und Biologen in mein Institut gepilgert kommen, um sich hier an der Quelle diese Verfahren anzueignen. Nach einer oberflächlichen Schätzung übersteigen die auf diesem Wege Ausgebildeten bereits die Zahl 300. Viele von ihnen haben, in ihre Heimat zurückgekehrt, den einzigen Wunsch, den ich jedem beim Abschied ans Herz legte, erfüllt, indem sie dort nicht nur selbst auf diesem Wege weiterarbeiten, sondern meine Methoden anderen durch persönliche Unterweisung vermitteln, wodurch der quantitativen organischen Mikroanalyse in der weiten Welt neue Pflanzstätten erstanden sind.

Es gereicht mir daher zur größten Genugtuung, daß die quantitative organische Mikroanalyse, wie Eckert sich einst ausdrückte, alle Kinderkrankheiten rasch überwunden hat und sich in der Folge im Leben immer mehr und mehr behauptet. Indem ich meiner Freude darüber Ausdruck gebe, statte ich auch all jenen meinen Dank ab, die die Sache fördern geholfen haben.

II. Die mikrochemische Waage von Kuhlmann und das Wägen damit.

Die vorzüglichen Leistungen W. Kuhlmanns auf dem Gebiete der Waagenbaukunst waren mir schon zu einer Zeit bekannt, als er noch die Werkstätte des erblindeten Paul Bunge in Hamburg leitete; denn schon in den 90er Jahren stand mir eine kurzarmige Waage dieser Herkunft zur Verfügung. Später arbeitete ich jahrelang ausschließlich mit einer analytischen Schnellwaage (4b seiner Preisliste), wodurch ich mit den Vorteilen der Einrichtung Kuhlmannscher Waagen so vertraut wurde, daß es mir schwer fiel, mich anderer Waagen zu bedienen. Schon in jener Zeit baute Kuhlmann „Probierwaagen für Edelmetalle“ mit 20 g Maximalbelastung (Nr. 19 des damaligen Kataloges). Erich, bei dem ich sie zuerst sehen konnte, erwähnt sie in seinem Vortrag über Mikrochemie² als Beispiel dafür, daß es Waagen gebe, welche 1—2 hundertstel Milligramm sicher angeben und zieht sie als Hilfsmittel für die Durchführung des sog. Zentigrammverfahrens in Betracht. In seinen und Donaus späteren Veröffentlichungen ist sie manchmal unter der Bezeichnung „Kleine Analysenwaage von Kuhlmann“ zu verstehen.

¹ Meixner, A. u. F. Kröcker: Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabriksbetrieb. Mikrochemie Bd. 5, S. 120. 1927. — Lucas, R. u. Fr. Grassner: Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik. Mikrochemie Bd. 6, S. 116. 1928. Diese beiden Arbeiten stellen eine Fundgrube wertvollster Beobachtungen dar. Statt sie in jedem der folgenden Kapitel besonders zu zitieren, verweise ich schon hier auf sie.

² Ber. dtsch. chem. Ges. Bd. 43, S. 29, 1910.

Ich selbst benützte seit dem Herbst 1910 eine solche Waage (Nr. 931) mit einer Empfindlichkeit von 0,01 mg, die mir von meinem Vorgänger im Amte, Hofrat Hofmann, bei meinem Abgange nach Innsbruck für die Fortführung meiner Arbeiten leihweise überlassen wurde, wofür ich ihm noch heute Dank weiß. Meine erste Publikation: Die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen in Abderhaldens Handbuch (1912) ist mit dieser durchgeführt worden. Als Beleg für die angegebene Empfindlichkeit dienen sämtliche dort mitgeteilten analytischen Gewichtsangaben, die alle nur mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{100}$ mg angegeben werden konnten, trotz des in dieser Richtung vorhandenen Wunsches, die Genauigkeit weiter zu steigern.

In der Zwischenzeit hatte ich in wiederholten Unterredungen in Innsbruck, Hamburg und Berlin mit Kuhlmann Gelegenheit, die Möglichkeit einer Leistungssteigerung dieser Probierwaage zu besprechen, die zur Folge hatten, daß er durch besondere Sorgfalt des Schneidenschliffes das bisherige zu überbieten versprach. Am 16. Oktober 1911 erhielt ich die briefliche Mitteilung, daß die erste Waage mit besonders sorgfältig geschliffenen Schneiden, die sich allerdings von den früheren Probierwaagen in der Form der schwingenden Metallteile nicht wesentlich unterschieden hat, von Hamburg nach Innsbruck abgegangen ist. In diesem Schreiben teilte Kuhlmann wörtlich mit: „Diese Waage stellt das Beste dar, was ich zu leisten vermag, und ich hoffe, wenn sie wohlbehalten in Ihre Hände gelangt, wird sie Ihren Prüfungen standhalten.“ Und am 24. Januar 1912 teilte Kuhlmann bereits mit, daß seine Übung im sorgfältigen Schliff der Schneiden durch die Bestellung mehrerer solcher Wagen eine wesentliche Vervollkommnung erreicht hat. Aus obigen Zeitangaben erklärt es sich, daß ich schon in meiner ersten Publikation von der Schätzung von Bruchteilen bei einer Beobachtung einer Reihe von Umkehrpunkten und der Möglichkeit von Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ mg sprechen konnte, weil ich damals gerade wenige Monate im Besitze der ersten mikrochemischen Waage (sie trägt die Nummer 1000) gewesen bin. Die in der genannten Publikation mitgeteilten Angaben beziehen sich also auf zwei verschiedene Waagen, einerseits die alte Probierwaage mit einer Höchstempfindlichkeit von 0,01 mg, mit der alle dort mitgeteilten analytischen Ergebnisse erhalten wurden, andererseits die neue Waage mit der hohen Empfindlichkeit $\pm 0,001$ mg, die ich nur kurze Zeit vor Ablieferung des damaligen Manuskriptes an Abderhalden erhalten hatte. Einige Zeit darauf wurde die alte Waage eingepackt und Kuhlmann zur Reparatur und Anbringung des sorgfältigen Schliffes nach Hamburg geschickt, so daß ich von da ab zwei gleichwertige mikrochemische Waagen in Innsbruck zur Verfügung hatte. Und so wie meine alte Probierwaage durch den verfeinerten Schneidenschliff eine Empfindlichkeitssteigerung um eine Zehnerpotenz erfahren hat, ohne Änderung der wesentlichen Metallteile, so ist auch jene, die ich im Jahre 1910 flüchtig bei Emich zu Gesicht bekommen habe, in der Folgezeit einer gründlichen Reparatur unterzogen worden, bei der der verfeinerte Schneidenschliff angebracht worden ist. Die Meinung, daß die Leistungen dieses Instrumentes von dem Zeitpunkte der Reparatur ab dieselben seien wie zur Zeit (1910), wo Emich sie so nebenbei unter anderem¹ in seinem Vortrag über Mikrochemie als Instrument für das Zentigrammverfahren angibt, ist demnach unzutreffend.

Aus dem Gesagten wird auch der Uneingeweihte entnehmen können, daß es ein bleibendes Verdienst Kuhlmanns ist, allerdings unter meinem wiederholt

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 43, S. 29. 1910. Dort heißt es wörtlich: „Waagen, welche 1—2 hundertstel Milligramm sicher angeben, werden heute mehrfach gebaut (z. B. von Kuhlmann in Hamburg) und sind für eine Belastung von 20 g nicht kostspielig.“

und nachdrücklich geübten Einfluß, sein Bestes für die Erreichung der bis zum heutigen Tage höchsten Empfindlichkeit bei zweiarmigen Waagen durch Verfeinerung des Schneidenschliffes geleistet zu haben, wodurch ich in den Stand gesetzt wurde, den großen Schritt vom Zentigrammverfahren zum Milligrammverfahren mit Sicherheit zu tun.

Hier möchte ich aber noch auf den Umstand hinweisen, daß Kuhlmann in jener Zeit sehr geneigt war, diese Waage mit verfeinertem Schneidenschliff Mikrowaage zu nennen, während ich die heute allgemein übliche und offizielle Bezeichnung „Mikrochemische Waage“ in Vorschlag gebracht habe. Dabei ließ ich mich von der Überlegung leiten, daß der Ausdruck Mikrowaage schon für jenen Waagentypus vergeben war, der von Nernst zuerst angegeben wurde und daß der umfassendere Ausdruck mikrochemische Waage dem Instrument mit fast unbeschränkter Anwendungsmöglichkeit gebührt¹.

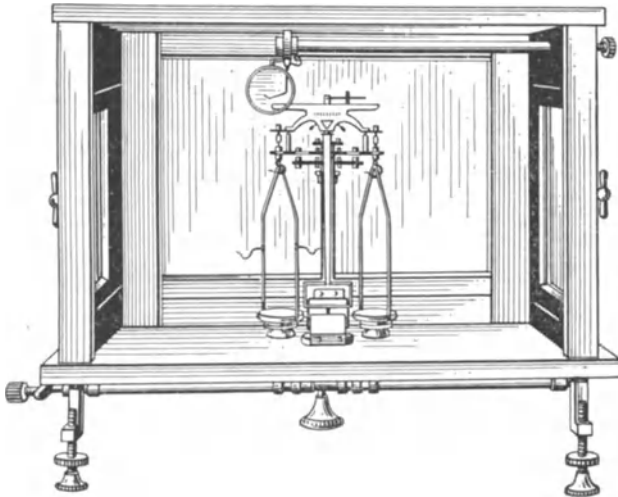


Abb. 1. Mikrochemische Waage von Kuhlmann (19b des Kataloges).

Bei einer Balkenlänge von nur 70 mm und einer zulässigen Maximalbelastung von 20 g zeigt die mikrochemische Waage im belasteten sowie im unbelasteten Zustande gleichbleibende Empfindlichkeit. Diese ungewöhnliche Leistung verdankt sie einerseits dem Umstande, daß die drei vollkommen geradlinigen Schneiden nicht nur in einer Ebene liegen, sondern auch untereinander parallel sind, und andererseits der Starrheit der Balkenkonstruktion, die auch bei der Maximalbelastung keine nachweisbare Durchbiegung gestattet. Sie wird stets mit einer an der Reiterverschiebung mitfahrenden Lupe, einem äquilibrierten Vorderschieber des Gehäuses, einer Aufhängevorrichtung an der linken Waageschale für meine

¹ Vgl. F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. S. 73 (München 1926).

Absorptionsapparate und endlich mit einer von der Regulierung der Empfindlichkeit unabhängig angebrachten Fahne mit Rädchen zur Nullpunkteinstellung ausgestattet. Infolge Verfeinerung der Methoden des Schneidenschliffes durch Kuhlmann, sowie nach der Ermittlung und Feststellung der bei ihrer Benutzung erforderlichen Umstände und zu beobachtenden Vorsichten durch mich, wären wir heute in der Lage, mit diesem Instrument das Gewicht auch bei der zulässigen Maximalbelastung von 20 g mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ mg ($= 1 \mu\text{g} = 1 \gamma$) mühelos festzustellen. Ihre Empfindlichkeit betrüge demnach 1 Zehnmillionstel $= 10^{-7}$, wenn nicht eine Reihe von unvermeidlichen Einflüssen die Genauigkeit der Gewichtsbestimmung von Körpern mit 20 g in Frage stellen würden. Da wir es aber in der Mikroanalyse mit weit leichteren Objekten zu tun haben, und an diesen nur durch Differenzwägungen Gewichtsänderungen feststellen, so ergibt sich auch für diese die oben angeführte Genauigkeitsgrenze. Es ist demnach vielleicht nicht zuviel gesagt, wenn ich meine, daß mit dieser Waage bisher der Höhepunkt im Bau von Präzisionswaagen erreicht sein dürfte¹.

Diese Empfindlichkeit behält sie wunderbarerweise bei sachgemäßer, schonender Behandlung jahrelang bei; erst später, bei starker Inanspruchnahme, stellen sich Alterserscheinungen ein, die sich in einer rascheren „Ermüdbarkeit“ und damit in einer allerdings höchstens auf die Hälfte herabgesetzten Empfindlichkeit äußert. Daß unsachgemäße Behandlung viel rascher zu diesem Ziele und noch weiter führt, ist wohl selbstverständlich.

Die mikrochemische Waage übertrifft hinsichtlich ihres Anwendungsgebietes heute alle anderen Instrumente, mit denen wir noch Gewichtsunterschiede von 0,001—0,002 mg zu bestimmen in der Lage sind; denn keine derselben besitzt eine Tragfähigkeit von 20 g, auch nicht eine solche von etwa nur 5 oder 10 g, und daher

¹ Hinzufügen möchte ich noch, daß Herr Kuhlmann nicht nur dieses Problem in so vollkommener Weise gelöst hat. Er hat auch andererseits die besten automatisch wirkenden Münzsortiermaschinen, sowie automatisch den Verlust oder Zuwachs des Gewichtes registrierende analytische Waagen konstruiert. Siehe Munkert, Anton: Münzplattensortiermaschinen. Dingers polytechnisches J. Bd. 48, S. 322. 1907. — Ferner Abderhalden, E.: Skand. Arch. Physiol. (Berl. u. Lpz.), 3 Tafeln, Bd. 29, S. 75—83. 1913 — Z. Fermentforschg Bd. 1, H. 2, S. 153 bis 164. 1915; H. 3, 229—232. Die Verdienste Kuhlmanns wurden vor einigen Jahren von der Technischen Hochschule in München in der schönsten Weise dadurch gewürdigt, daß sie ihn zum Ehrendoktor promovierte,

hat sich bei der mikrochemischen Waage nicht wie bei jenen Instrumenten das zu wägende Objekt in bezug auf Form, Gewicht und daher auch Anwendungsweise nach der Waage zu richten, sondern es kann jeder wie immer gestaltete Gegenstand, sobald wir ihn nur stellen, legen oder aufhängen können, bis zu einem Gewichte von 20 g darauf gewogen werden.

Zu den besonderen Eigentümlichkeiten der Kuhlmannschen Waagen, und dies gilt nicht nur für die mikrochemische Waage, sondern auch für seine größeren Modelle, von denen das Modell 4 a und 4 b als analytische Schnellwaage in den verschiedensten Laboratorien eine große Verbreitung gefunden hat, gehört es, daß sie eine konstante Empfindlichkeit bei jeder Belastung zeigen, d. h. sowohl im unbelasteten Zustande als auch wenn die beiden Schalen mit dem höchsten zulässigen Gewicht beschwert sind, entspricht die Verschiebung des Reiters um einen Zahn am Reiterlineal einer Ausschlagsdifferenz von 10 Teilstrichen an der Skala der betreffenden Waage. Das Reiterlineal ist auch bei der mikrochemischen Waage mit 100 auf der Teilmaschine hergestellten Kerben ausgestattet, die vollkommen gleichartig geschnitten sind und dadurch den Reiter zwingen, namentlich wenn man ihn beim Einsetzen durch einen seitlichen Stoß in schwingende Bewegung versetzt, sich bis zum tiefsten Punkt der Kerbe „einzureiten“. Bei der mikrochemischen Waage steht ein Reiter von 5 mg Gewicht in Verwendung, und da die Waage so ausgestattet ist, daß sie sich im unbelasteten Zustande nur dann im Gleichgewicht befindet, wenn der 5 mg-Reiter in der ersten Kerbe links über dem linken Gehänge sitzt, so bewirkt eine Versetzung des Reiters in die 100. Kerbe, die sich über der rechten Gehängeschneide befindet, eine Belastung der Waage auf der rechten Seite mit 10 mg. Eine Reiterverschiebung von 10 Kerben entspricht daher nur einer Belastungsänderung von 1 mg, und dementsprechend bedeuten die am Reiterlineal eingestanzten Ziffern unter jeder 10. Kerbe ganze Milligramme, wobei die Zählung von der mit Null bezeichneten ersten Kerbe über der linken Gehängeschneide nach rechts fortlaufend erfolgt. Eine Reiterverschiebung um einen Zahn nach rechts bedeutet infolgedessen einen Belastungszuwachs von 0,1 mg auf der rechten Seite der Waage, und gleichzeitig bringt die schwingende Waage dies dadurch zum Ausdruck, daß die Beobachtung der Ausschläge

eine nach der linken Seite hin gelegene Ausschlagsdifferenz von 10 Teilstrichen der durch die Spiegelablesung vergrößert erscheinenden Skala aufweist.

Daraus folgt aber weiter, daß eine Ausschlagsdifferenz von einem Skalenteilstrich 0,01 mg entspricht, und da man nach kurzer Übung mit Sicherheit die einzelnen Ausschläge der schwingenden Waage auf Zehntel eines Teilstriches schätzen lernt, so ergibt sich daraus, wenn alle anderen erforderlichen Bedingungen eingehalten sind, eine Sicherheit der Wägung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001 \text{ mg} = 1 \gamma$. Schwierigkeiten ergeben sich dabei nur für Personen, die mit starken Refraktionsanomalien behaftet sind, namentlich Astigmatiker, aber auch für höhergradige Myopen, insbesondere wenn sie nicht hinreichend korrigiert sind. Dabei ergibt sich noch der weitere Nachteil, daß solche infolge zu starker Annäherung ihres Kopfes an die Waage die Regelmäßigkeit der Schwingungen durch das Atmen und die Körperwärme stören. In solchen Fällen schafft die Anwendung einer Fernrohrlupe von Carl Zeiss in Jena einige Abhilfe.

Bei der Ausführung so feiner Wägungen empfiehlt es sich, die Beobachtung der Ausschläge um den Mittelstrich der Skala als Nullpunkt gerechnet so vorzunehmen, daß man jeden 10. Teil eines Skalenteilstriches als Einheit nimmt und demzufolge den Ausschlag der Waage nach rechts um 2,7 Teilstriche mit „27 rechts“ und einen darauffolgenden Ausschlag der Waage um 3,4 Teilstriche nach links mit „34 links“ bezeichnet. Die Ausschlagsdifferenz beträgt in diesem Falle „7 links“, d. h. von dem Gewichte, welches sich auf der rechten Waagschale befindet, vermehrt um das Gewicht der Reiterbelastung, ist der Betrag von 0,007 mg zu subtrahieren. Wären hingegen in dem herangezogenen Beispiele die beobachteten Ausschläge rechts und links vertauscht, so betrüge in diesem Falle die Ausschlagsdifferenz „7 rechts“, d. h. zu dem auf der rechten Waageschale befindlichen und durch die Reiterstellung bedingten Gewichte ist der Betrag von 0,007 mg zu addieren.

Es ist weiter empfehlenswert, die Größe zweier aufeinanderfolgender Schwingungen, wenn sie nach beiden Seiten vom Nullpunkt gerichtet sind, sofort nach der Beobachtung im Kopfe zu subtrahieren oder wenn sich beide, sei es auf der rechten positiven oder linken negativen Seite der Skala befinden, im Kopfe zu addieren. Nur der Anfänger wird in den ersten Tagen die Einzel-

beobachtungen zu Papier zu bringen sich genötigt sehen; später gewöhnt man sich derart an diese kleine Kopfrechnung, daß man sie fast unbewußt leistet. Sie wird noch dadurch erleichtert, daß die mikrochemische Waage von Kuhlmann den Vorzug besitzt, einerseits so geringfügige und regelmäßige Abnahmen der Ausschläge (geringe Ermüdbarkeit) aufzuweisen, daß dadurch schon eine Erleichterung für die aufeinanderfolgenden Kopfrechnungen gegeben ist, und anderseits so konstante Ausschlagsdifferenzen zu zeigen, daß die Rechnungsergebnisse einer solchen Beobachtungsreihe fast immer identisch sind und nur selten, etwa unter 6 solchen Ergebnissen eines, höchstens zwei um eine Einheit, das ist nach dem früher Gesagten der 10. Teil eines Skalenteilstriches, entsprechend dem Betrage von 0,001 mg abweichen.

Diese Art der Schwingungsbeobachtung ermöglicht es auch jederzeit, ein Wägungsergebnis auf seine Richtigkeit zu prüfen; denn wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, ist bei einer auf der rechten, positiven Seite der Skala gelegenen Ausschlagsdifferenz ihr Betrag dem Gewichte, das durch die auf der rechten Waageschale befindlichen Gewichtsstücke und die Reiterstellung bedingt ist, zu addieren, bei einer auf der linken, negativen Seite der Skala gelegenen Ausschlagsdifferenz zu subtrahieren. Verrücken wir demnach den Reiter, wenn die Ausschlagsdifferenz einen positiven Wert gezeigt hat, um einen Zahn nach rechts, so wird hernach die Schwingungsbeobachtung eine negative, d. h. eine linksseitige Differenz ergeben müssen, die zur früher beobachteten positiven Ausschlagsdifferenz addiert, den Wert von 100 ergeben muß. Dies ist auch der Weg, wie man sich von der richtig eingestellten Empfindlichkeit der unbelasteten und maximal belasteten Waage mit Leichtigkeit überzeugen kann.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die zweckmäßige Aufstellung der Waage. Als das beste hat sich eine Marmorkonsole bewährt, die auf Eisenträgern aufruht, welche in die Wand einmontiert sind. Zwischen Marmorplatte und den eisernen Konsolträgern wird als nicht federndes Auflagematerial am besten Bleiblech verwendet. Noch wichtiger als die erschütterungsfreie Aufstellung der Waage ist die Wahl des Ortes, wo sie aufgestellt werden soll, mit Rücksicht auf Beleuchtung und Beheizung des betreffenden Raumes; während nämlich die mikrochemische Waage durch vorüberfahrende Wagen der Straßenbahn gar nicht oder kaum in

ihrer präzisen Funktion beeinflußt wird, ist sie gegen Luftströmungen, die weniger um sie herum, als in ihrem Waagengehäuse ausgelöst werden, empfindlich. Es ist daher zweckwidrig, diese Waage vor einer Wand aufzustellen, in deren Inneren ein Heizschlauch verläuft. Man darf sie auch nicht neben einem Ofen, wohl aber an der einem Ofen gegenüberliegenden Wand aufstellen. Sie soll nie von einem Sonnenstrahl getroffen werden, und man beachte auch, daß sich die Lichtquelle zu ihrer Beleuchtung nicht in unmittelbarer seitlicher Nähe befinde. Alle die genannten Einflüsse bedingen Nullpunktverschiebungen, die, wenn sie geringfügig sind und zu einem bleibenden Werte führen, wie z. B. der Übergang von Tageslicht zur künstlichen Beleuchtung, die Exaktheit der Wägungen nicht beeinträchtigen, weil man sie kennt. Zur künstlichen Beleuchtung der Waagen eignen sich am besten matte Glühlampen, die 85 cm über der Tischplatte mitten über der Waage und 20 cm vor der Wand angebracht sind. Hat man keinen so günstigen Ort für die Aufstellung der Waage ausfindig gemacht, um von Nullpunktverschiebungen vollständig unabhängig zu sein, so muß namentlich beim Trocknen von Substanzen, das sich auf Stunden und Tage erstrecken kann, darauf Rücksicht genommen werden. Für die Berechnungen der erfolgten Gewichtsveränderungen haben sich folgende Sätze in der Praxis bewährt:

1. Die Nullpunktverschiebung ist die Anzahl Tausendstel Milligramm, um die die unbelastete Waage bei der nach längerer Zeit vorgenommenen zweiten Prüfung anders einspielt als bei der ersten. Sie ist positiv, wenn die Wanderung von links nach rechts erfolgt ist, im entgegengesetzten Falle negativ.

2. Man findet das wahre Gewicht der getrockneten Substanz, indem man die Nullpunktverschiebung mit entgegengesetztem Vorzeichen addiert; d. h. die positive Nullpunktverschiebung muß vom ermittelten Gewicht des Objektes subtrahiert, die negative hingegen addiert werden.

Von dem Einfluß der Luftströmungen im Innern des Waagengehäuses kann man sich mit Leichtigkeit durch zwei Experimente überzeugen: legt man in die Nähe der linken Waageschale einen höher oder tiefer temperierten Körper, etwa einen Kupferblock, so wird man im ersten Falle eine Nullpunktverschiebung nach links, im anderen Falle eine Nullpunktverschiebung nach rechts nach kurzer Zeit wahrnehmen können, und die Rückwanderung

des Nullpunktes erfolgt nach Entfernung dieser Kupfermasse bis zur Erreichung der ursprünglichen Nullpunktlage. Auch das Berühren der Seitentüren der geschlossenen Waage mit der flachen Hand hat eine Nullpunktsverschiebung zur Hand zur Folge. Darauf folgendes Öffnen des Schiebers und der beiden Seitentüren führt wieder die ursprüngliche Nullpunktlage herbei. Daraus folgt, daß man während der Wägung außer dem zu wägenden Körper in das Waageninnere keine bis zu diesem Zeitpunkt außerhalb des Waagengehäuses befindlich gewesenen Gegenstände, wie die Gewichtspinzette, Kupferblock und ähnliches, hineinbringen und darin liegen lassen soll; anderseits aber, daß man Objekte, welche beim Wägen stets notwendig gebraucht werden, das sind die Gewichte, die entsprechenden Taragewichte und Tarafläschchen sowie der zu ihrer Füllung notwendige Schrotvorrat, dauernd im Waagengehäuse verwahren soll, wo sie überdies am besten vor Staub geschützt sind. Infolge der allgemeinen Einführung der Tarawägung im Jahre 1912 habe ich von den der mikrochemischen Waage beigegebenen Gewichten nur wenige benützt, und diese sind das 50-, die zwei 20- und das 10-mg-Gewicht. Diese müssen zeitweise auf ihre Richtigkeit geprüft werden, denn merkwürdigerweise werden sie nach jahrelangem Gebrauch etwas schwerer. Abpinseln, Abwaschen mit Wasser und Alkohol und endlich vorsichtiges Polieren auf Tuch oder im äußersten Falle auf rauhem Papier bringen sie wieder auf die erforderliche strenge Gewichtsübereinstimmung mit dem Reiter. Auch der Reiter, der früher aus dünnem Platindraht hergestellt wurde, wird im Laufe der Zeit schwerer und verfärbt sich stark; dann findet man die kleinen Gewichte scheinbar leichter. Solche Reiter haben wir durch vorsichtiges Baden in verdünnter Cyankaliumlösung und sanftes Abreiben zwischen den Fingerbeeren wieder in Übereinstimmung mit dem 10-mg-Gewicht bringen können. In neuerer Zeit stellt Kuhlmann die 5-mg-Reiter aus Aluminiumdraht her. Diese haben vorteilhafterweise ein größeres Volumen, verfärben sich nicht und sind bis heute gut in Übereinstimmung mit den übrigen Gewichten geblieben.

Nur in ganz seltenen Fällen beobachtet man eine Verminderung des Gewichtes. In solchen Fällen kann man einen Gewichtszuwachs durch vorsichtiges Auftragen von verdünnter Zaponlacklösung erreichen.

Die Gewichte werden am besten in einem flachen, niedrigen Schälchen, dessen Boden mit schwarzem Samt bedeckt ist, in der

Waage aufbewahrt. Aus dem früher gesagten Grund verweile man mit der linken Hand nicht länger an der Waage, als man unbedingt zum Lösen oder Schließen ihrer Arretierung braucht und mache es sich zum Grundsatz, vor Beginn jeder Reihe von Wägungen die Waage geöffnet stehen zu lassen, damit ein völliger Ausgleich etwa vorhandener Temperatur- und Feuchtigkeitsdifferenzen zwischen ihrem Innern und dem Waagenzimmer eintritt. Wir bezeichnen das schon lange als „Klimaausgleich“.

Im Jahre 1926 hat E. Schwarz-Bergkamp¹ aus dem Laboratorium von Professor Emich Versuche über die zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln bei Wägungen angestellt und hat dabei stellenweise wertvolle zahlenmäßige Feststellungen über die Fehler machen können, die entstehen, wenn die Temperaturen der zu wägenden Körper mit der des Wägungsraumes differieren, oder wenn zwei zeitlich auseinanderliegende Wägungen bei verschiedener Temperatur des Wägeraumes ausgeführt werden oder wenn der Reiter um bestimmte Winkelgrade von der Vertikalen abweicht. Nach seinen Beobachtungen gibt eine möglichst konstante Temperatur des Waagenzimmers, dessen Tagesschwankungen unter 1° C liegen, die Gewähr für die Konstanz des Nullpunktes. Diese Feststellungen geben nicht den geringsten Anlaß dazu, von den Wägungsnormen abzuweichen, die ich schon vor 15 Jahren erkannt und in der ersten Auflage dieses Buches als unerlässlich hingestellt habe.

Von Zeit zu Zeit wird es auch bei der größten Sorgfalt und Reinlichkeit zu empfehlen sein, die Waage einer völligen Reinigung zu unterziehen; insbesondere dann, wenn es sich zeigen sollte, daß die Arretierungskontakte kleben und die Waage bei Lösung der Arretierung nach einer Seite hin mitgenommen wird. Unsauberes Manipulieren beim Aufstellen der neu angekommenen Waage kann die Ursache dieser Erscheinung auf lange Zeit hinaus bilden.

Man öffnet die Türen, entfernt beide Schieber, demontiert die Waage durch Abnehmen der Schalen, Gehänge und des Balkens, legt diese zweckmäßigerweise auf einen der beiden horizontal hingeleghen Schieber in richtiger Reihenfolge hin, reinigt zuerst die Grundplatte mit feuchter Gaze, reibt Schalen und Gehänge mit fett- und säurefrei gewaschenem und scharf getrocknetem Rehleder ab, pinselt insbesondere das gezähnte Reiterlineal am Balken sorgfältig aus und reibt sämtliche 12 Arretierungskontakte, die sich

¹ Z. anal. Chem. Bd. 69, S. 321. 1926.

sowohl am Balken, an den Gehängen, als auch an der Arretierungsvorrichtung der Säule befinden, mit trockenem Rehleder energisch ab.

In einem Falle fast unbehebbar scheinenden „Klebens“ der Arretierungskontakte konnte ich mir schließlich damit helfen, daß ich die Kontakte, und zwar die Pfannen sowohl wie die halbkugeligen Kontakte, mit einem Brei von zuvor geglühtem Federweiß und Alkohol bestrich und nach dem Trocknen das angetrocknete Federweiß mit Rehleder wegwischte. Zum Schlusse reinigt man ebenfalls mit trockenem Rehleder die Schneiden und die entsprechenden Auflagen am besten unter Kontrolle mit einer Uhrmacherlupe, die sich überhaupt für das Montieren der Waage und für mikroanalytische Arbeiten als unentbehrliches Instrument stets in der Tasche jedes Mikroanalytikers befinden sollte. Dann wird die Waage wieder zusammengesetzt und geprüft, ob sich ihr Nullpunkt wesentlich verschoben hat. Dies ist immer der Fall, wenn man an der Fahne angekommen ist. Ist die Nullpunktverschiebung groß, so wird sie mittels des Rädchens an der Fahne annähernd korrigiert. Es muß bemerkt werden, daß das Anfassen dieses mit den Fingern eine neuerliche, länger nachwirkende Nullpunktverschiebung zur Folge hat und daß es daher für die Korrektur kleinerer Abweichungen besonders zu empfehlen ist, das Rädchen mit einer Pinzette anzufassen, um die Erwärmung der Fahne völlig zu vermeiden¹. Die letzte Feineinstellung des Nullpunktes, wobei es sich um die Korrektur von nur 0,01—0,02 mg handelt, erfolgt am besten mit den beiden Stellschrauben des Gehäuses.

Einiger Umstände möchte ich noch gedenken, die imstande sind, die klaglosen Leistungen dieser Waage zu beeinträchtigen. Dies sind feinste Härchen, welche sowohl unter die Mittelschneide wie unter eine Gehängeschneide gekommen sein können, und endlich Härchen an der Zeigerspitze, die dort eine Bremsung der schwingenden Waage und dadurch schon ein ganz abnormales Verhalten bedingen können. Die Auffindung solcher Mängel gelingt dem Unerfahrenen kaum, wenn er vorher darüber nicht unterrichtet ist.

¹ Seit einer Reihe von Jahren bringt Kuhlmann statt des erwähnten schweren Rädchens ein kleines Fähnchen mit leichten Flügeln an, das sich ohne Schwierigkeit mit der offenen Pinzette drehen läßt, so daß die Nullpunkteinstellung mit größter Leichtigkeit ohne Erwärmung durchgeführt werden kann.

Von größter Wichtigkeit für die Leistungen einer Waage ist, daß die ihr beiliegende Anleitung zu ihrer Aufstellung vorerst gelesen und dann aufs genaueste befolgt wird, denn gerade beim Auspacken und neu Aufstellen fügt ihr der stürmische Anfänger am leichtesten schwere Schäden zu.

Während die Nullpunktlage der Waage beim Auseinandernehmen und Reinigen derselben in der Regel eine Änderung erfährt, weil es kaum zu vermeiden ist, die Fahne, die das Laufgewicht trägt, zu berühren, wird durch die genannten Hantierungen, wenn sie nur halbwegs sorgfältig vorgenommen werden, die Empfindlichkeit niemals geändert, denn die beiden vertikal beweglichen Gegenschrauben, die als Laufgewichte zur Einstellung der richtigen Empfindlichkeit dienen, sind so fest angezogen, daß ihre Lage bei einiger Sorgfalt überhaupt nicht geändert werden kann, seit ich die Anregung gegeben habe, die Fahne für die Nullpunktseinstellung nicht mehr zwischen diesen beiden Gegenschrauben einzuklemmen, sondern unabhängig davon gesondert am Balken anzubringen. Von wirklichen Empfindlichkeitsänderungen, wie sie nur durch schwere Insulte herbeigeführt werden können, sind aber solche wohl zu unterscheiden, die durch längere Erwärmung der Vertikalschraube mit den Fingern bedingt sind.

Für die Wägung von Objekten, die immer wieder zur Verwendung kommen, wie z. B. das Schiffchen bei der Kohlenstoffbestimmung, der Mikroplatintiegel, der Mikro-Neubauertiegel, Filterröhrchen, sowie Absorptionsapparate, empfiehlt es sich, passende Taren anzufertigen. Solche sind in technischen Laboratorien schon lange in Gebrauch. Für das Platinschiffchen bereitet man sich eine Tara aus dickem Aluminiumdraht (Abb. 2 a), der zweimal so abgebogen wird, daß seine drei geradlinigen Drittel den Kanten eines Tetraeders entsprechen, wie aus der beigetzten Abbildung zu ersehen ist. Diese Drahttara wird so zugefeilt, daß bei aufgelegtem Schiffchen und aufgelegter Tara der Reiter der Waage auf einen der Zähne in der Umgebung des ersten Milligramms zu sitzen kommt, so daß also die Substanzwägung ohne Zuhilfenahme von Gewichten, nur mit Hilfe der Reiterverschiebung und der Zeigerablesung vorgenommen werden kann. So gestaltete Aluminiumtaren empfehlen sich auch für die Wägeröhrchen samt Halter für die Substanzwägung bei der Stickstoffbestimmung.

So gestaltete Aluminiumtaren haben wir durch Jahre hindurch für Wägeröhrchen samt Halter für die Substanzwägung bei der Stickstoffbestimmung verwendet. Seit einiger Zeit stellen wir das Gewicht des Wägeröhrchens samt Halter oder Bänkchen von vornherein so ein, daß es wenige Zehntel Milligramm schwerer ist als 0,2 oder 0,3 g. Dadurch ist man der Aufgabe enthoben, Aluminiumtaren anzufertigen, weil man sein Auslangen mit dem Gewichtssatz findet und spart außerordentlich an Raum im Inneren der Waage.

Sehr bequem und angenehm sind kleine Taren aus feinem Aluminiumdraht von etwa 5 mg Gewicht, weil sie es im Notfalle rasch ermöglichen, Gleichgewicht bei Stellung des Reiters im Bereich der ersten Milligramme des Reiterlineals zu erzielen.

Für schwerere Objekte, wie die übrigen schon genannten, verwende ich dünnwandige Glasfläschchen von der Form der Abb. 2 b, die von der Firma Kuhlmann in Hamburg mit fortlaufenden Ziffern numeriert bezogen werden können, so daß also für jedes der genannten Objekte ein besonderes Tarafläschchen durch Füllung mit der entsprechenden Menge kleinen

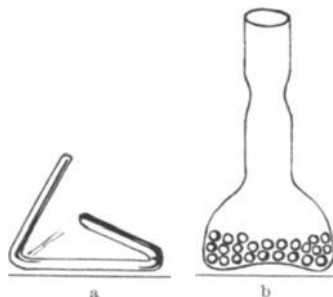


Abb. 2. a) Aluminiumtara für das Schiffchen. b) Tarafläschchen mit Schrot. (Natürl. Größe.)

Bleischrotes (sog. Vogeldunst = Schrot Nr. 15) herzustellen ist.

Es empfiehlt sich, bei der Herstellung einer Tara im Fläschchen sich zuerst größeren Schrotes zu bedienen, während neben dem Fläschchen auf der rechten Waageschale ein 50- oder 100-mg-Gewicht liegt. Sobald die Waage nach links ausschlägt, ersetzt man die Gewichte durch ein oder zwei feine Schrotkörner und fährt mit dem Einfüllen solcher fort, bis die Waage wieder nach links umschlägt. Auf diese Weise kommt man am raschesten zum Ziele, und die kleine Arbeit, die einem die Bereitung einer entsprechenden Tara verursacht, lohnt sich reichlich bei allen späteren Wägungen.

In neuerer Zeit hat Kuhlmann einen neuen Waagentypus gebaut; er nennt diese Waage „die verfeinerte, aperiodische, mikrochemische Waage für 20 g Maximalbelastung, mit Kollimationsfernrohrablesung“. Dabei hält er sich in der Form an die bisher beschriebene mikrochemische Waage Nr. 19b. Das Gleichgewicht wird zuerst mit Gewichten, dann mit dem 5-mg-Reiter bis auf

0,1 mg auf dem Reiterlineal hergestellt. Die Ablesung der 0,01 und 0,001 mg geschieht jetzt direkt an der linken und rechten, in je 100 Teile geteilten Skala im Fernrohr, und zwar ist ein Teilstrich = 0,001 mg, 10 Teilstriche also 0,01 mg. Der wesentliche Unterschied gegenüber der bisherigen Art des Wägens liegt bei diesem Instrumente darin, daß hier nicht der Umkehrpunkt des schwingenden Balkens, sondern seine jeweilige Ruhelage bestimmt wird. Durch eine sehr leicht ein- und auszuschaltende Bremsvorrichtung gelingt es, auch an der stark schwingenden Waage die Bewegung so zu hemmen, daß in der Ruhelage in kürzester Zeit Stillstand erfolgt. Das Wesentliche dieser Bremsvorrichtung besteht in einem kleinen, kurzen Waagebalken, der ein Übergewicht von 1 mg besitzt. Mit diesem wird ein plangeschliffenes Achatplättchen gegen einen hochpolierten Rotationskörper angedrückt, der am Balken so angebracht ist, daß seine Achse in die Richtung der Mittelschneide fällt.

Das Fernrohr ist jetzt in sehr bequemer Lage für den Beobachter oben in der Mitte des Waagengehäuses angebracht, und zwar ist es geteilt, so daß es den Gebrauch des Vorderschiebers absolut nicht behindert. Durch Einschaltung eines zweiten Prismas ist der Lichtweg außerordentlich verlängert und dadurch eine starke Vergrößerung des Zeigerausschlages erzielt. Da also hier sehr kleine Ausschlagwinkel abgelesen werden, so ist eine besonders erschütterungsfreie Aufstellung der Waage erforderlich.

Die Wägung selbst vollzieht sich sehr einfach: Zuerst stellt man durch Auflegen von Gewichten und Verschieben des 5-mg-Reiters in der gewohnten Weise das Gleichgewicht der Waage bis auf eine Genauigkeit von 0,1 mg her, wobei das Spiel der Zeigerspitze vor einer Millimeterskala beobachtet wird: dabei entspricht 1 mm = 0,1 mg. Hierauf arretiert man die Waage, läßt den Bremshebel durch Freihängenlassen des Seitengewichtes wirken und löst dann die Arretierung wieder. Im Fernrohr sieht man nun die Marke sich in Bewegung setzen und bald in der neuen Ruhelage oder aber in deren Nähe zum Stillstand kommen. Wenn man dann das Seitengewicht hebt und dadurch die Bremsung ausschaltet, beginnt die Marke neuerlich wenige Striche zu wandern, um nach öfterem Ein- und Ausschalten der Bremse bald vollständig zur Ruhe zu kommen.

Schon aus dem Dargelegten geht hervor, daß das Arbeiten mit dieser Waage vom üblichen wesentlich abweicht und einige Übung

erfordert. Dann aber ist diese Waage für gewisse Wägungen besonders bequem, z. B. für das Einwägen der Substanz ins Schiffchen, für das Wägen von Absorptionsapparaten, Halogenfiltrerröhrchen usw., weil man an dem Gang der Lichtlinie im Fernrohr mühelos erkennt, wann der Temperatúrausgleich zwischen dem Objekt und der Luft im Waageninnern erfolgt ist. Vielfältige solche Versuche haben gezeigt, daß die von mir schon in der ersten Auflage dieses Buches angeführten Wartezeiten immer wieder ihre Bestätigung finden. Die ursprüngliche Hoffnung, mit dieser Waage die Genauigkeit der Wägung um eine Zehnerpotenz gegenüber der früher beschriebenen zu übertreffen, ist leider nicht in Erfüllung gegangen. Trotz ihres großen Vorzuges, der für manchen darin besteht, daß er nur die Lage einer ruhenden Lichtlinie und nicht die Umkehrpunkte einer rasch schwingenden Waage abzulesen hat, wird das an erster Stelle beschriebene Modell 19b das Instrument der Wahl nach wie vor bleiben. Hinzu kommt noch, daß die Schneiden, wie es mir scheint, infolge der längeren Belastungsdauer im Ruhezustand einer stärkeren Beanspruchung und rascherer Abnutzung ausgesetzt sind als wie beim ursprünglichen Modell.

Für die Bedürfnisse der Mikroanalyse bemühen sich schon die verschiedensten Waagenbauerfirmen in jüngerer Zeit, Instrumente auf den Markt zu bringen. Unter diesen verdient an erster Stelle die mikrochemische Waage der Firma **Starke & Kammerer** (Welharticky u. Pachner), Wien VI, Karlsgasse 11, erwähnt zu werden, weil sie noch am ehesten der Kuhlmannschen Waage in ihren Leistungen nahekommt. Die Ablesung erfolgt hier durch eine Fernrohrlupe, was namentlich hochgradig Ametropen mehr zusagt als die Ablesung im Hohlspiegel. Sie wird auch mit zwei gegeneinander auswechselbaren Empfindlichkeiten ausgestattet, wodurch die Auffindung des Gewichtes und des Reiterstandes vielleicht nicht unwesentliche Erleichterung erfahren dürfte.

III. Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in kleinsten Mengen organischer Substanzen.

Historische Einleitung.

Die im Jahre 1910 von mir in Angriff genommene mikroanalytische Methode der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen hat bis zum Jahre 1916 mannigfache Veränderungen und manche einschneidende Wendung erfahren, bis sie in die endgültige Form gebracht wurde, die uns in den

letzten Jahren ausnahmslos befriedigt hat, weil weitere Änderungversuche immer nur nachteilige Folgen gezeigt haben.

Bei dem Verfahren, das ich in meiner ersten Veröffentlichung in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden beschrieben hatte, war ich gewzungen, die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase in einem Quecksilbergasometer aufzufangen und sie hernach nochmals durch das glühende Ver- brennungsrohr hindurchzuschicken, um korrekte Werte zu erlangen.

In der Folgezeit konnte ich durch Vermehrung der Rohrfüllung in einem längeren Rohre auf diese zweite Durchleitung verzichten; dabei blieb aber der Quecksilbergasometer einige Zeit hindurch noch in Anwendung, um als Saug- und Kontrollapparat für die Druckverhältnisse im Innern der Absorptionsapparate zu dienen. In dieser Zeit wurden auch schon Absorptionsapparate angewendet, die in bezug auf Gewichtskonstanz, nicht aber in bezug auf Leichtigkeit und Ein- fachheit der Behandlung den höchsten Anforderungen entsprachen. Über diesen Stand meiner Untersuchungen hat Herr Dr. Johann Dubsy, der sich meine damaligen Methoden in meinem Innsbrucker Institute während eines länger dauern- den Besuches angeeignet hatte, einen Bericht in der Cöthener Chemiker-Zeitung¹ veröffentlicht. Schon in jener Zeit ist es gelungen, die erforderliche Substanz- menge so weit herunterzudrücken (bis unter 2 mg), daß damit weit mehr erreicht war, als ich mir ursprünglich zum Ziele gesetzt hatte.

Die Erfahrungen, die beim Gebrauch des Quecksilbergasometers gemacht wurden, lehrten die Wichtigkeit der Druck- und Geschwindigkeitsver- hältnisse im ganzen System und insbesondere im Bereiche der Ab- sorptionsapparate für das Endergebnis. Sie einzuhalten erforderte Übung und daher war der Wunsch nach einem automatischen Druckregulator begründet, der auch wirklich in der Mariotteschen Flasche gefunden wurde (1912). Die vielen Erfahrungen, die ich namentlich im Vereine mit anderen Fachgenossen und bei Installationen in anderen Instituten machen konnte, führten zur Erkenntnis einer Reihe von Fehlerquellen, welche bei meiner ständig in Gebrauch stehenden Apparatur nicht beobachtet werden konnten: vor allem der Tatsache, daß neue, frische Kautschukschläuche an hindurchströmende Gase kohlenstoff-wasserstoff- haltige Dämpfe abgeben, bis sie sich, alt geworden, darin erschöpften. Ein ein- faches, künstliches Alterungsverfahren behob diese Fehlerquelle. Besondere Be- achtung wurde ununterbrochen den Eigentümlichkeiten der Kautschukschlauch- verbindungen zwischen den Absorptionsapparaten, insbesondere jener zwischen dem heißen Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorcalciumrohr, als Ur- sache von Fehlerquellen geschenkt und schließlich in der vollkommenen Imprä- gnierung dieser Verbindungsschläuche mit Vaseline sowie in der Formulierung und strengen Einhaltung bestimmter Regeln für die im ganzen System von Appa- raten herrschenden Druckverhältnisse ein sicheres Mittel zur Behebung dieser Fehlerquellen gefunden.

In der Behandlung halogen- und schwefelhaltiger organischer Substanzen wurden nach zahllosen Bemühungen Erfahrungen gemacht, auf Grund deren sich eine Füllung für das Verbrennungsrohr ergeben hat, die sich als sog. „Uni- versalfüllung“ bewährt, d. h. in so beschickten Röhren lassen sich alle Körper, gleichgültig, ob sie außer Stickstoff auch Halogene oder Schwefel oder beide ent- halten, korrekt verbrennen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Bleisuperoxyd, trotz seiner mehrfachen unsympathischen Eigenschaften, ein absolut verlässliches Absorptionsmittel für höhere Oxyde des Stickstoffes darstellt, daß hingegen Bleichromat und insbesondere metallisches Silber für die Zurückhaltung von

¹ Jahrg. 38, S. 505.

Schwefel und Halogenen die größere Eignung besitzen. Dies war der Grund, warum ich mich nicht entschließen konnte, trotz der mehrfachen Bequemlichkeiten, die damit verbunden gewesen wären, auf die Verwendung von Bleisuperoxyd zu verzichten.

Eine wesentliche Erweiterung des Anwendungsgebietes der mikroanalytischen Methoden wurde im Jahre 1913 durch ihre Ausdehnung auf Flüssigkeiten erreicht und in erster Linie für das schwierigste Gebiet, das der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, ausgearbeitet.

Die Wandlungen, die die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes in organischen Substanzen durchgemacht hat, waren dadurch veranlaßt, daß jede einzelne Bedingung, jede in den Kreis der Betrachtungen gezogene Abänderung durch eine große Zahl blinder Versuche und durch Analysen bekannter, bestimmt reiner Substanzen geprüft wurde. Über eine große Anzahl von Versuchsanordnungen, die sich bei diesen Prüfungen zwar als mehr oder weniger tauglich, aber weniger empfehlenswert erwiesen haben, soll im nachstehenden überhaupt nicht berichtet werden, sondern das Hauptgewicht darauf gelegt werden, wie es und warum es zur Ausbildung der nun seit Jahren unter allen, auch den schwierigsten Umständen bewährten Methode gekommen ist. Aus diesem Grunde werde ich bei der Schilderung der zu ihrer Durchführung notwendigen Erfordernisse, Apparate und Utensilien auf die gemachten Erfahrungen näher eingehen. Daran anschließend soll die Vorbereitung der zu analysierenden Substanz für die Analyse und schließlich die Ausführung einer solchen selbst besprochen werden.

Der Sauerstoff, die Luft und die Schläuche für deren Zuleitung.

Der Sauerstoff wurde ursprünglich aus chlorsaurem Kalium und Braunstein in der üblichen Weise entwickelt. Bei der Kontrolle sämtlicher Bedingungen und aller Einflüsse, die sich bei der Kohlenstoffbestimmung geltend machen, hat es sich herausgestellt, daß auf diese Weise gewonnener Sauerstoff stets irreführende Gewichtszuwächse des Chlorcalciumrohres und des Kaliapparates hervorriefen. Die Erscheinung trat hingegen bei Verwendung des aus flüssiger Luft hergestellten Sauerstoffes nicht auf, und seither wird aus diesem Grunde für die Kohlenstoffbestimmung ausschließlich solcher verwendet. Aus Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelter Sauerstoff hat sich nur dann als brauchbar erwiesen, wenn er sehr langsam entwickelt, unmittelbar in einer Reihe gut wirkender Kühler einzutreten gezwungen war und erst in vollkommen abgekühltem Zustande durch einen Schlauch in den Gasometer eingeleitet wurde. In den ursprünglichen Versuchen hat also der heiße Sauerstoff auf seinem Wege durch den Einleitungsschlauch diesem vermutlich kohlenstoff-wasserstoffhaltige Verbindungen entzogen und mitgeführt. Diese Erkenntnis war von außerordentlichem Werte für die Verfeinerung der mikroanalytischen Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen und erklärte mir erst eine Reihe von damals zwar bekannten, aber noch unaufgeklärten Erscheinungen; so z. B. die, daß eine tadelloso aufgestellte Apparatur in einem anderen Laboratorium mit einwandfrei guten neuen Schläuchen konsequent zu hohe Werte sowohl bei der Analyse als im blinden Versuch gezeigt hat. Erst nach vielen Versuchen, also langem Durchleiten von Gasen durch die neuen Schläuche, ist diese Fehlerquelle verschwunden. Dies war für mich der Anlaß, alle Kautschukschlauchleitungen, die bei der Mikroanalyse auf dem Wege von den Gasometern bis zum Verbrennungsrohr zur Verwendung kommen, vorher einem künstlichen Alterungsprozeß zu unterziehen, indem durch sie im Trockenschranke während einer Stunde

Luft von 100—110° mit der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt wird. Nach dieser „künstlichen Alterung“ neuer Schläuche sind diese ohne weiteres bei der Kohlenwasserstoffbestimmung für die Zufuhr reiner Luft und reinen Sauerstoffs verwendbar.

Nach A. Friedrich wird diese künstliche Alterung in noch einfacherer Weise dadurch vollzogen, daß man die neuen Kautschukschläuche zuerst auf einige Zeit in verdünnte Natronlauge einlegt und nach dem Auswaschen 1—2 Stunden lang aus einem Dampfentwickler Wasserdampf in lebhaftem Strom hindurchstreichen läßt. Wir bedienen uns heute ausschließlich dieses Ausdämpfens, nur soll es nach einigen Monaten des Gebrauches der Schläuche wiederholt werden.

Aus den besprochenen Gründen ist es sehr bequem und empfehlenswert, die längeren Zufuhrleitungen für die genannten Gase aus dünnen Blei- oder Gasröhren anzulegen, durch die man vor ihrer ersten Verwendung Alkohol und dann Wasser durchdestilliert, um etwaige störende Verunreinigungen gänzlich zu entfernen, und nur an jenen Stellen gealterte Kautschukschläuche anzubringen, wo entweder eine größere Beweglichkeit oder die Anwendung eines Quetschhahnes unvermeidlich ist.

Auch die für die Analyse verwendete Luft erfordert eine gewisse Beachtung; denn es hat sich gezeigt, daß die Verwendung mit Dämpfen organischer Lösungsmittel geschwängelter Laboratoriumsluft, wie nicht anderes zu erwarten, auch positive Gewichtszuwächse im blinden Versuch und etwas erhöhte Analysenresultate bedingt. Aus diesem Grunde wird die Luft zur Füllung des Luftgasometers im Freien z. B. bei einem offenen Fenster entnommen.

Es ist selbstverständlich, daß sehr fein regulierbare Druckreduzierventile in Stahlflaschen die unmittelbare Entnahme komprimierter Gase gestatten.

An dieser Stelle sei auf den Apparat verwiesen, den Friedrich Böck und Karl Beaucourt¹ im vorigen Jahre beschrieben haben. Er gestattet, den Sauerstoff und die Luft, bevor sie in den Verbrennungsapparat eintreten, über elektrisch auf 600° erhitzten Platinasbest zu leiten, wodurch alle kohlenstoff-wasserstoffhaltigen Dämpfe verbrannt und die entstandenen Verbrennungsprodukte durch den Absorptionsapparat vor dem Eintritt ins Verbrennungsrohr entfernt werden. Der Apparat kann von der Firma Paul Haack in Wien bezogen werden. Erwähnen möchte ich hier, daß ich eine Zeit hindurch in ganz ähnlicher Art die Gase gereinigt habe, nur wurde die Heizung mit Gas besorgt. Ich bin davon

¹ Böck, F. u. K. Beaucourt: Über Fehlerquellen bei der organischen Mikroelementaranalyse II. — Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. Mikrochemie Jg. 6, S. 133. 1928.

aus dem Grunde abgekommen, weil ich darin keine wesentliche Vereinfachung, wohl aber eine Beeinträchtigung des Platzes auf dem Arbeitstische erblicken konnte.

Der Druckregler.

Die schon frühzeitig (1912) gewonnene Erkenntnis, daß für das Gelingen einer Analyse eine entsprechende minimale Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe mit den einzelnen Teilen der Rohrfüllung unerlässlich ist, machte es notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß in gleichen Zeiten immer gleiche Mengen der zu verbrennenden Dämpfe den Querschnitt des glühenden Rohres passieren. Diese Geschwindigkeit ist in hohem Maße von dem Druck des zuströmenden Sauerstoffes oder der Luft abhängig. Zur Regulierung solcher Gasströme bedient man sich im allgemeinen entsprechender Quetschhähne an Schlauchleitungen, und ich selbst habe es bei meinen Versuchen, die in meiner ersten schon öfter erwähnten Publikation beschrieben sind, getan. Mit der zunehmenden Verfeinerung der Analyse war es aber dringend geboten, Sicherheitsvorkehrungen zu finden, die auch bei einer unvorsichtigen Handhabung des Quetschhahnes eine unvorhergesehene Druck- und infolgedessen Geschwindigkeitssteigerung der zugeführten Gase unmöglich machen.

In höchst vollkommener Weise erfüllt dies der auf einem Brette montierte Druckregler *DR*, welcher im wesentlichen aus zwei Glockengasometern besteht, von denen der eine für die Zufuhr der Luft, der andere für die Zufuhr des Sauerstoffes bestimmt ist. Jeder besteht aus einer auf dem Brett befestigten 240 mm hohen und etwa 60 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasflasche, die etwa bis zur halben Höhe mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, gefüllt wird, und deren Mündung mit übergestülpten Holzkappen versehen ist. Durch die zentrale Bohrung der Holzkappe läßt sich die eigentliche Gasometerglocke in der Höhe verschieben, wobei sie von drei Metallfedern gehalten wird. Diese Gasometerglocke besteht im wesentlichen aus einer 20 mm im Durchmesser messenden, 200 mm langen Glasröhre, in deren Innerem eine enge Glasröhre von oben, wo sie angeschmolzen ist, bis zu ihrem unten offenen Ende reicht. Diese axial gelegene, für die Zuleitung des Gases bestimmte Glasröhre ist in ihrem äußeren Teil zweimal rechtwinklig gebogen und durch einen gealterten Kautschukschlauch, der durch einen Quetschhahn *Q*, Abb. 3, läuft, mit dem betreffenden Vorratsgasometer verbunden. Die Ableitung des in den Glockengasometer eingetretenen Gases erfolgt durch ein am oberen Ende der Glockenröhre seitlich angelegtes Glasrohr, welches seinerseits durch einen ebenfalls gealterten Schlauch mit dem einen Schenkel eines Dreiwegehahnes *Dr* verbunden ist. Durch dessen Drehung sind wir imstande, nach

vollzogener Verbrennung der Substanz den Druckregler für den Sauerstoff auszuschalten und den für die Luft in Betrieb zu setzen.

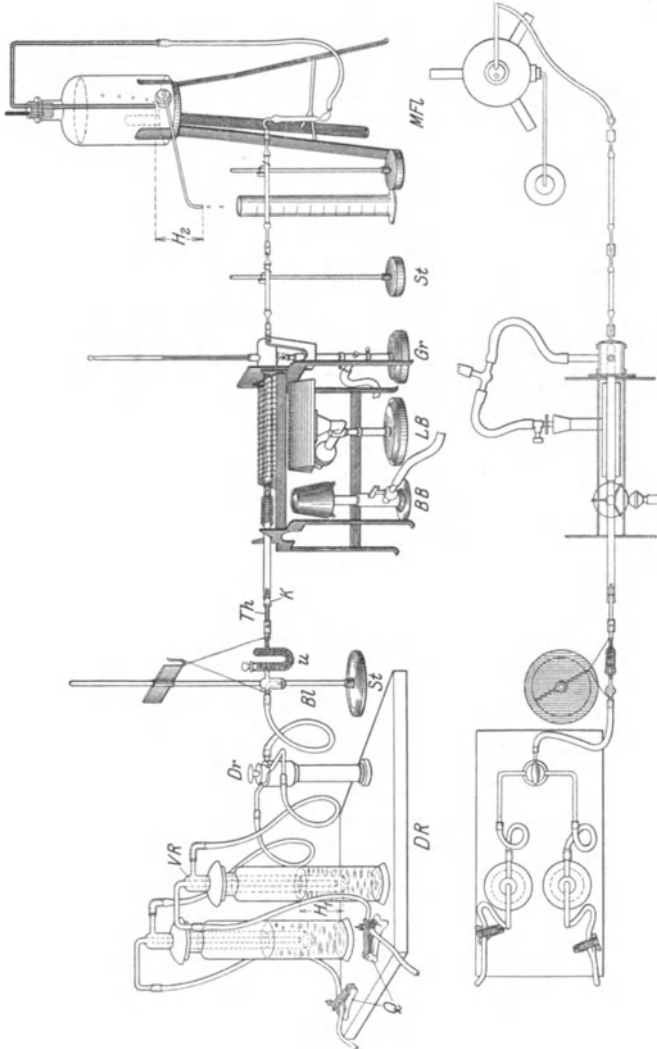


Abb. 3. Gesamtansicht der C-H-Bestimmung in Ansicht und Aufriß. ($\frac{1}{12}$ natürl. Größe.)
 DR Druckregler, VR Verchiebbare Röhre (Glockengasometer), H_1 Niveaudifferenz, Q Präzisionsschraubenquetschhahn,
 Dr Dreibegehahn, U U-Rohr mit BI Blasenähler, Th konische Thermometeröhre, K Kautschukpfropf, BB beweglicher
 Brenner, LB Langbrenner, Gr Granate, MFL Mariottesche Flasche, H_2 die durch sie erzeugte Saugwirkung, St Stativ.

Beim Einströmen von Luft oder Sauerstoff in die entsprechenden Abteilungen des Druckreglers sinkt das Flüssigkeitsniveau in den eingetauchten Röhren bis zu ihren unteren Mündungen, und jeder noch weiter einströmende Gasüberschuß entweicht daraus unter Glucksen, d. h., der durch die Differenz des

Flüssigkeitsstandes Abb. 3 H_1 im äußeren Gefäß und im Innern der zwischen den Metallfedern verschiebbaren Röhre gekennzeichnete Gasdruck kann niemals überschritten werden. Da aber die Gasgeschwindigkeit in der Verbrennungsröhre unter den dort einmal gegebenen Verhältnissen nur vom Druck abhängig ist, so haben wir im Höherziehen und Tiefschieben der beweglichen Röhren des Druckreglers ein Mittel, die Geschwindigkeit der das Verbrennungsrohr passierenden Gase willkürlich auf ein bestimmtes Maß einzustellen; denn je tiefer die verschiebbare Röhre unter das Niveau der Sperrflüssigkeit eintaucht, desto größer ist der dadurch bedingte Gasdruck und die damit zu erzielende Gasgeschwindigkeit, sowie umgekehrt. Es ist

wohl selbstverständlich, daß man beim Gebrauch schon aus ökonomischen Gründen die aus den Vorratsgasometern in den Druckregler eintretenden Gasströme durch die vorgelegten Präzisionsquetschhähne, Abb. 3, so weit drosseln wird, daß die benötigte Druckdifferenz beständig aufrecht-

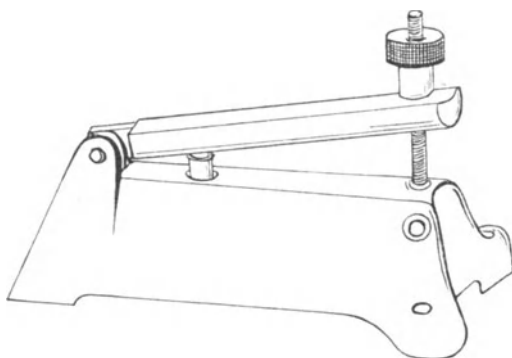


Abb. 4. Präzisionsquetschbahn. (Natürl. Größe.)

erhalten wird und daß höchstens in längeren Zeitabständen, etwa 3—5 Sekunden, Gasblasen aus den Mündungen der verschiebbaren Röhren in die Zimmerluft entweichen.

Die dritte Röhre des Dreiwegehahnes ist durch einen mindestens 250 mm langen, ebenfalls gealterten Kautschukschlauch mit dem Blasenähler, Abb. 3 und Abb. 5 *Bl*, in Verbindung gesetzt, der mit dem zum Reinigen und Trocknen der Gase bestimmten U-Rohr zu einem Stück vereinigt ist. Das U-Rohr, Abb. 5 *U*, aus einem 10 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasrohr gefertigt, ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, auf der einen Seite geschlossen, auf der anderen mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschließbar. An diesem Schenkel ist durch seitlichen Ansatz der Blasenähler angeschmolzen. An diesem darf der Durchmesser der Austrittsstelle für die durchströmenden Gase nicht mehr als ein Millimeter betragen.



Abb. 5. Das U-Rohr mit dem Blasenähler (Bl) und seine Anfü-
gung an die Verbrennungsröhre mit dem im Kautschukpfropf (K) stecken-
den konischen Thermometerrohr (Th). (Natürl. Größe.)

Die Füllung dieses Apparatchens erfolgt in der Weise, daß man zuerst in das Ansatzrohr am geschlossenen Schenkel ein Wattepföpfchen einführt und von der geschliffenen Mündung des U-Rohres hierauf so viel gekörntes Chlorcalcium unter Klopfen einfüllt, daß etwa 2 Drittel des U-Rohres davon erfüllt werden. Ein kleines Wattebüschchen hält diese Füllung in ihrer Lage, worauf der noch leer-gebliebene Teil des U-Rohres bis zur Höhe des Ansatzes für den Blasenähler mit Natronkalk angefüllt wird. Ein Pfröpfchen Watte wird so darauf gelegt, daß der Natronkalk nicht in den Ansatz zum Blasenähler hineinfallen kann. Der Glaspfropf wird vorsichtig erwärmt und mit Krönigschem Glaskitt, der auch zum Verschließen der Absorptionsapparate benutzt wird (s. S. 45), in dem Schliff befestigt. Jetzt erst füllt man mit einem ausgezogenen Glasrohr in den Blasenähler tropfenweise so viel 50proz. Kalilauge, wie sie für die Stickstoffbestimmung gebraucht wird, ein, so daß das verjüngte untere Eintrittsende gerade in das Niveau der Kalilauge eintaucht. Sollte mehr davon hineingekommen sein, so drückt man den Überschuß durch Hineinblasen am anderen Ende des U-Rohres aus. Nach entsprechender Reinigung der Ansatzröhrchen versieht man, wie aus der Zeichnung ersichtlich, dieses Apparatchen mit einem entsprechenden Drahtbügel, hängt es damit an den Haken eines höheren Statives, Abb. 3St, und schiebt das andere Ende des Verbindungsschlauches mit dem Dreiwegehahn über das Ansatzröhrchen des Blasenählers.

Das Ansatzröhrchen am geschlossenen U-Rohrschenkel verbindet man mit einer konisch ausgezogenen 4 mm im äußeren Durchmesser messenden und 40—50 mm langen Thermometercapillare *Th* durch Darüberschieben eines mit geschmolzenem Vaseline im Vakuum vorbehandelten Verbindungsschlauchstückes, wie solche zur Aneinanderfügung der Absorptionsapparate verwendet werden. Das konisch verjüngte Stück ist bestimmt, durch die Bohrung des kleinen Kautschukpfropfens *K* geschoben zu werden, der die offene Mündung des Verbrennungsrohres verschließt. Um das Ankleben dieses Kautschukpfropfens zu vermeiden, befeuchtet man sowohl seine Bohrung wie seine äußere konische Oberfläche im Bedarfsfalle von Zeit zu Zeit mit einer Spur Glycerin und entfernt den Überschuß durch sorgfältiges Ab- und Auswischen. Es hat sich durch tausendfältige Erfahrungen gezeigt, daß dieser Vorgang keine Fehlerquelle in sich birgt, insolange dieser Kautschukpfropfen nicht in vorschriftswidriger Weise erhitzt wird.

Ursprünglich befanden sich zwischen jedem der beiden Druckregler einerseits und dem Dreiwegehahn anderseits große, voluminöse Trockenapparate mit Blasenählern für die zugeleiteten Gase. Diese Einrichtung wurde Ende 1913 verworfen und an deren Stelle das kleine U-Rohr mit dem Blasenähler unmittelbar hinter dem Verbrennungsrohr angebracht, so wie ich es schon bei meinen ursprünglichen Versuchen gehabt hatte. Da bei der früheren Anordnung auch die kleinsten Undichtigkeiten des Dreiwegehahns Fehler bedingten, und weil man sich zur Neufüllung der großen Trockenapparate nicht so oft entschließen wollte als es notwendig war, um der Forderung nach der Gleichwertigkeit des Chlorcalciums hier und in den Absorptionsapparaten zu entsprechen, wurden die großen Trockenapparate wieder verlassen.

Das gefüllte und an das Verbrennungsrohr angeschlossene U-Rohr mit dem Blasenähler muß nun geeicht werden, d. h. man bestimmt das Gasvolumen, das in einer Minute den Querschnitt des Systems passiert, und die dieser Gasgeschwindigkeit gleichzeitig entsprechende Blasenfrequenz. Diese Eichung erfolgt am einfachsten nach Verbindung der Mariotteschen Flasche mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres, wie später im Zusammenhange nochmals erwähnt werden soll, durch Messung der Wassermenge, die im Zeitraume von etwa 2 oder 5 Minuten in einen Meßzylinder abtropft. Während dieser Zeit bestimmt man die Anzahl der Blasen,

welche im Blasenähler aufsteigen. Ergibt die Messung der Wassermenge, daß z. B. in der Minute 4 ccm Gas hindurchgegangen sind, und die gleichzeitige Zählung der Blasenanzahl in 10 Sekunden die Zahl 12, dann kann man jede beliebige Gasgeschwindigkeit durch die Zählung der Blasen in 10 Sekunden erkennen: denn einer Gasgeschwindigkeit von 3 ccm in der Minute entspricht eine Blasenfrequenz von 9 Blasen in 10 Sekunden, und einer Gasgeschwindigkeit von 5 ccm in der Minute eine Blasenfrequenz von 15 Blasen in 10 Sekunden.

Erfordernisse für die Füllung des Verbrennungsrohres zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

1. Das Verbrennungsrohr. Es besteht aus einer Röhre aus Supremaxglas von 9,5—10,5 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von mindestens 400 mm. Das eine Ende ist durch entsprechendes Ausziehen so verjüngt, daß ein Schnabel von 20 mm Länge und einem äußeren Durchmesser von 3—3,5 mm entsteht. Wie ich mich überzeugen konnte, empfiehlt es sich, diesen Schnabel nicht durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen einer Röhre von den genannten Dimensionen und der gleichen Glassorte herzustellen. Wichtig ist ferner, daß das Lumen des Schnabels nicht zu eng ist, weil es sonst bei der Analyse an dieser Stelle leicht zum Verschlusse durch ein Tröpfchen kondensierten Wassers kommen kann. Das Ende des Schnabels sei senkrecht zur Längsachse eben abgeschnitten und die Kanten in der Flamme ohne Einziehung abgelaufen. Dasselbe gilt vom weiten Ende des Rohres.

2. Feines Tressensilber oder Silberwolle ist in tadelloser Reinheit bei August Bühne & Co. zu Freiburg im Breisgau zu erhalten gewesen. Heute erhält man es bei P. Haack in Wien. Es ist ratsam, das Tressensilber vor dem Gebrauche zur Sicherheit in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom zu reduzieren und hernach noch im Sauerstoffstrom zu glühen. Dasselbe Verfahren wendet man an, um die Silberfüllungen gebrauchter Röhren, die also schon mit Halogen und Schwefel beladen sind, für den neuerlichen Gebrauch herzurichten.

3. Für die Herstellung der Asbestpfröpfe bedient man sich des käuflichen, gereinigten Gooch-Tiegelasbestes. Man verabsäume es niemals, ihn unmittelbar vor der Verwendung auf einem Platintiegeldeckel unter öfterem Umwenden heftig auszuglühen.

4. Das Bleisuperoxyd. Obwohl die Firma E. Merck in Darmstadt die Liebenswürdigkeit hatte, mir zuzusagen, gekörntes Bleisuperoxyd von Hirsekorngroße nach meiner Vorschrift herzustellen, so will ich doch auch das von mir geübte Verfahren hier mitteilen: Käufliches pulveriges Bleisuperoxyd wird in einer Abdampfschale mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf mit Wasser digeriert und nach einigem Stehen durch wiederholtes Dekantieren mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Den schlammigen Rückstand dampft man nun langsam ein, und bevor er noch völlig trocken geworden ist, zerschneidet man ihn mit einem scharfen Spatel in kleine Würfelchen von etwa 2 mm Seitenlänge. Diese dreht man dann in einer geräumigen Pulverflasche entweder mit der Hand oder noch bequemer auf der langsam laufenden Drehbank. Dabei schleifen sich die Würfelchen gegenseitig ab, und von den entstandenen Kügelchen kann das abgeriebene Bleisuperoxydpulver durch Absieben getrennt werden. Diesen staubförmigen Anteil kann man nach neuerlichem Befeuchten wieder zur Herstellung weiterer Mengen des gekörnten Präparates gewinnen.

Es ist absolut unzulässig, zur Erleichterung des Körnungsprozesses irgendein Klebemittel zu verwenden. Solche Präparate haben mich viel Mühe und Zeit gekostet, bis immer wieder durch Vergleich mit meinem reinen Präparat die Ursache für andauernd zu hohe Kohlenstoffwerte in der unerlaubten Anwendung eines Klebemittels erkannt wurde. Solche Präparate verraten sich durch größere Härte und dunkleres Aussehen der Körner.

Soweit reichten meine Erfahrungen bis zum Jahre 1921, zu welcher Zeit ich darauf aufmerksam geworden bin, daß die Korngröße des Bleisuperoxydes von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist, indem mit der Größe des Kornes die Schwierigkeit, das Wasser völlig auszutreiben, und bei einem neu gefüllten Rohr die notwendige Ausglühdauer beträchtlich wächst. Dies führte mich dazu, die Verteilung des Bleisuperoxydes noch viel weiter zu treiben, als es bereits Kopfer¹ durch Aufladen des pulverigen Bleisuperoxydes auf Asbest getan. Ich gehe dabei so vor, daß ich in den nach dem früher geschilderten Verfahren durch Dekantation schließlich gewonnenen Bleisuperoxydschlamm Gooch-Tiegelasbest einrühre, der zuvor durch Glühen und Auskochen mit Salpetersäure gereinigt worden ist. Seine Menge wähle ich so, daß dabei das gesamte Volumen der feuchten Masse auf das doppelte bis dreifache anwächst. Durch völliges Abdampfen bis zur Trockene und nachträgliches Zerzupfen mit 2 Präpariernadeln erhält man eine lockere Masse, die sich auch durch Schütteln in einem engen Rohr nicht in ihre Bestand-

¹ Kopfer: Z. anal. Chem. Bd. 17, S. 32. 1878.

teile zerlegen läßt, trotz des enormen Unterschiedes ihrer Dichte. Die Vorteile eines solchen Präparates liegen darin, daß ein damit frisch gefülltes Rohr bereits nach 1—2stündigem Ausglühen gebrauchsfertig ist, und daß auch bei sehr wasserstoffreichen Körpern die Menge von 100 ccm Luft nach beendeter Verbrennung der Substanz vollauf genügt, um das Wasser quantitativ in das Chlorcalciumrohr überzutreiben. Außerdem zeigte sich dabei eine weit größere Unabhängigkeit von der Temperatur als bei Verwendung von gekörntem Bleisuperoxyd. Schon hier sei bemerkt, daß bei Verwendung von Bleisuperoxydasbest die Rohrfüllung eine kleine Änderung erfahren muß.

Es gibt aber auch Nachteile, die der Bleisuperoxydasbest an sich trägt, und das ist seine rasche Erschöpfbarkeit bei Verbrennung zahlreicher stickstoffhaltiger Verbindungen, denn sein Gehalt an dem allein wirksamen Bleisuperoxyd ist bedeutend verringert durch die Beimengung des voluminösen Asbestes. Flaschenträger hat sich daher bemüht gesehen, die später zu beschreibende Hohlgranate wesentlich zu verlängern, um eine längere Schicht von Bleisuperoxydasbest im Rohre unterbringen zu können. Wir hingegen sind zum ursprünglichen, gekörnten Bleisuperoxyd zurückgekehrt und behalten nach wie vor die kurze, hier beschriebene Hohlgranate bei.

5. Als eigentliche, oxydierend wirkende Füllung des Rohres wird eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen drahtförmigen, in der Reibschale zerdrückten Kupferoxyds und Bleichromats in hirse- bis hanfkorngroßen Stücken angewendet. Sie soll vor dem Einfüllen tüchtig ausgeglüht werden.

In letzter Zeit zog ich es vor, mir das Bleichromat durch Fällung verdünnter Bleiacetatlösung mit Kaliumpyrochromat, nachträglich erschöpfende Dekantation, Absaugen und Trocknen zu bereiten. Das so erhaltene pulverige Bleichromat wird unter Umrühren auf drahtförmiges, in heftigem Glühen befindliches Kupferoxyd gestreut; es sind große Mengen davon erforderlich, bis man es den einzelnen Stückchen anmerkt, daß sie mit geschmolzenem Bleichromat imprägniert sind. Dadurch gewinnt man eine feinere Verteilung und größere Oberfläche des Bleichromates und schont überdies die Glaswand des Verbrennungsrohres weit mehr als bei Verwendung stückförmigen Bleichromates.

Die Füllung des Verbrennungsrohres für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Zweckmäßigerweise wird das Rohr zuerst wiederholt mit Schwefelchromsäure, dann mit Wasser gewaschen, hierauf mit destilliertem Wasser und Alkohol ausgespült und an der Pumpe unter gelindem Erwärmen getrocknet.

Mit einem reinen Glasstab von etwa 4 mm Durchmesser, der scharfkantig abgeschnitten ist, schiebt man ein Bäschchen Silber-

wolle bis zum Schnabel in der Schichtlänge von etwa 10 mm vor. Darauf bringt man ein winziges Bäuschchen frisch ausgeglühten Gooch-Tiegelasbestes und drückt es mit dem Glasstab gegen die Silberwolle. Er dient lediglich dazu, diese vor der Verunreinigung mit Bleisuperoxydstaub zu schützen. Eine Asbestschicht von 2 mm Dicke reicht dazu vollkommen aus. Nun füllt man gekörntes Bleisuperoxyd in der Länge von 20—25 mm darauf. Dabei bleibt an der ganzen inneren Oberfläche der Verbrennungsröhre staubförmiges Bleisuperoxyd haften. Es ist erforderlich, dieses durch Auswischen mit einem Wattebausch zu entfernen, den man am Ende eines Drahtes festgedreht hat. Erst danach führt man frisch ausgeglühten Asbest in 3 Portionen ein, indem man jedesmal mit dem Glasstab nachdrückt. Auf diese Weise erzeugt man einen Bremspfropf von etwa 7 mm Länge, dessen Aufgabe es ist, an dieser Stelle die größte Gasreibung im ganzen System hervorzurufen, was zur Folge hat, daß über diese Stelle in gleichen Zeiten immer nur gleiche Gasmengen hinwegstreichen können. Es ist empfehlenswert, die Stärke der Gasreibung, d. h. die Dichte des Pfropfs jetzt zu messen, und zu diesem Zwecke genügt es, bevor man in der Füllung des Rohres weitergeht, es an das U-Rohr mit dem Blasenähler anzuschließen und zu ermitteln, ob bei einem Drucke von etwa 50—70 mm im Druckregler eine Gasmenge von 3—5 ccm im Laufe einer Minute dieses Rohr passieren kann. Dabei ist auch zu bedenken, daß das gefüllte Rohr nach dem Anheizen für den Gasstrom meist weniger durchlässig wird. Verwendet man einen schon bekannten, geeichten Blasenähler, so genügt es festzustellen, ob die schon von früher bekannte Blasenfrequenz unter den genannten Bedingungen zu erreichen ist. Auf den Bremspfropf bringt man eine 30 mm lange Schicht von locker gestopften Tressensilber und schließt diese Schicht wieder mit einem schmalen, nicht zu stark gepreßten Asbestpföpfchen. Auf dieses füllt man in einer Länge von etwa 140 mm das Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat und befestigt dieses nach dem Reinigen des leer gebliebenen Teiles der Röhre mit dem Wattewischer wieder mit einem kleinen Asbestpföpfchen. Auf dieses folgt wieder Tressensilber in einer Länge von 25—30 mm.

Bei Verwendung von Bleisuperoxydasbest ist es notwendig, die Rohrfüllung ein wenig abzuändern, um diese lockere Masse vor zu starkem Zusammendrücken zu bewahren, was einem Verluste

seiner Vorzüge gleichkäme. Aus diesem Grunde bringe ich als erstes, also knapp hinter dem Schnabel, den Bremspfropfen in der früher geschilderten Weise an, fülle auf diesen durch Hinabgleitenlassen und leichtes Klopfen den Bleisuperoxydasbest in einer Länge von 20—25 mm auf und auf diesen nach dem Auswischen des Rohres ein kleines Bäuschchen Asbest zur Abgrenzung gegen die etwa 30 mm lange Silberschicht, auf welche wieder ein trockenes Bäuschchen Asbest und die übrige Rohrfüllung folgt, wie sie früher geschildert wurde.

Um das Rohr für die Verbrennung fertigzustellen, umwickelt man es in der Gegend der dem Bleisuperoxyd benachbarten Silberschicht mit einem Streifen Asbestpapier, mit dem es in der Hohlgranate befestigt wird. Dieser Asbestpapierstreifen hindert auch das Zustandekommen eines sonst die Granate durchstreichenden Luftstromes, der Temperaturänderungen zur Folge hätte. Das aus der Granate frei vorragende Rohrstück bringt man derart auf das Verbrennungsgestell, daß es an dessen beiden Stirnseiten aufliegt und die Granate von der benachbarten Wand des Verbrennungsgestelles höchstens 1 cm weit absteht. Dadurch kommt von der zweiten Silberschicht noch ein Teil in den innerhalb des Verbrennungsgestelles liegenden und vom Langbrenner erhitzten Bereich. Über den gefüllten Teil des Rohres innerhalb des Verbrennungsgestelles schiebt man eine nicht zu eng anschließende Eisendrahtnetzrolle von 180 mm Länge und über den leeren Teil des Rohres eine ebensolche von 40 mm Länge.

In die offene, weite Rohrmündung steckt man einen passenden, schwach konischen Kautschukpfropf, dessen äußere Oberfläche man mit einer minimalen Glycerinmenge zwischen den Fingern befeuchtet, und stellt durch Einschieben der konischen Capillare *Th* in Abb. 3 und 5 am U-Rohr mit dem Blasenähler die Verbindung mit dem Druckregler und den Gasometern her. Nun glüht man durch einige Stunden aus, während abwechselnd ein ganz langsamer Sauerstoff- und Luftstrom hindurchstreicht. Es empfiehlt sich, daran anschließend einen blinden Versuch auszuführen, um die sichere Gewähr zu haben, daß alle Bedingungen für eine einwandfreie Analyse gegeben sind.

Ein tadellos gefülltes und ausgeglühtes Rohr kann bei sorgfältiger Behandlung für 200—300 Analysen Verwendung finden, wenn man es vor übermäßigem Glühen bewahrt und,

was allerdings kaum vorkommen kann, die Bleisuperoxydschicht niemals einer höheren Temperatur aussetzt, als der von 200°. Nur wenn hintereinander eine Reihe halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen verbrannt worden ist, wird der letzte, dem Schiffchen benachbart liegende Anteil von Tressensilber stark beansprucht. Es empfiehlt sich daher, diesen in solchen Fällen nach etwa 10—20 solcher Analysen zu entfernen und durch neue Silberwolle zu ersetzen.

Die geschilderte und auf den ersten Blick vielleicht etwas kompliziert erscheinende Rohrfüllung ist das Ergebnis von Überlegungen einerseits und einer ganzen Reihe von Versuchen anderseits.

Es ist klar, daß wir bei Körpern, an deren Aufbau nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beteiligt sind, lediglich eine Rohrfüllung benötigen, welche oxydierend wirkt. Dazu eignet sich, wie bekannt, vor allem Kupferoxyd, ferner Bleichromat und endlich auch Platin als Kontaksubstanz, wie sie zuerst Kupfer für die Zwecke der Elementaranalyse allgemein in Anwendung gebracht hat. Ist hingegen am Aufbau der zu analysierenden Substanz auch Stickstoff beteiligt, so stehen uns zum Zwecke des Zurückhaltens höherer Oxyde des Stickstoffes, die das Gewicht des Natronkalkrohres fälschlich vermehren würden, nur zwei Mittel zu Gebote: entweder glühendes metallisches Kupfer oder Bleisuperoxyd. Es muß hier hervorgehoben werden, daß sich der Anwendung des glühenden Kupfers bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom noch größere Schwierigkeiten entgegenstellen als bei der Makroanalyse, denn der sich dabei ergebende, an sich zwar geringe Sauerstoffüberschuß würde schon ausreichen, die metallische Kupferoberfläche zu oxydieren. Aus diesem Grunde blieb mir als allgemein anwendbares Mittel für die sichere Absorption der Oxyde des Stickstoffes nur das Bleisuperoxyd übrig; denn das metallische Silber ist für diese Zwecke völlig untauglich, was schon im Jahre 1892 experimentell durch Emich¹ endgültig erwiesen wurde. Mit dieser Tatsache stehen aber die Angaben verschiedener Untersucher, daß sie mit vorgelegter Silberspirale stimmende Analysenzahlen von stickstoffhaltigen Körpern erhalten haben, durchaus nicht im Widerspruch, sofern es sich um

¹ Emich: Mh. f. Chem. Bd. 13, S. 79—83. 1892.

Amino-, Imino- oder ähnliche Verbindungen handelt; denn diese liefern bei der Verbrennung nur elementaren Stickstoff, vielleicht auch Stickstoffoxydul, aber kaum die höheren Oxyde des Stickstoffes. Bei der Verbrennung von Nitro und wahrscheinlich auch von Nitroso- sowie Oxyazoverbindungen hat man hingegen mit dem Auftreten höherer Oxyde des Stickstoffes mit Sicherheit zu rechnen, weshalb nur solche Verbindungen zur Prüfung dieser Frage herangezogen werden können. Sind am Aufbau der organischen Substanz noch Halogene und Schwefel beteiligt, so reicht auch das für diese Zwecke empfohlene und verwendete Bleisuperoxyd bei der von mir als sonst zweckmäßig und hinreichend erkannten Stromgeschwindigkeit nicht in allen Fällen aus; namentlich dann nicht, wenn es schon etwas Bleinitrat enthält. Das beste Absorptionsmittel für Halogene ist wohl erhitztes metallisches Silber, und für die Zurückhaltung der Oxyde des Schwefels hat sich das Bleichromat besonders bewährt. Durch Vorschalten dieser beiden Mittel vor das Bleisuperoxyd wird dieses entlastet und bleibt seiner einzigen Aufgabe, der Absorption höherer Oxyde des Stickstoffes, voll erhalten; die Möglichkeit, den Teil der Silberfüllung, der am stärksten beansprucht wird, nach einiger Zeit auszuwechseln zu können, erhält die übrige Rohrfüllung dauernd rein und vollauf leistungsfähig.

Eine für die Prüfung der Eignung verschiedener Rohrfüllungen sehr empfehlenswerte Substanz verdanke ich dem Chefanalytiker der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Herrn Dr. Birkenbach, der mir einige Gramm 1-3-4-Trichlor-dinitrobenzol aus der Sammlung des dortigen Hauptlaboratoriums zur Verfügung gestellt hat. Mit diesem Präparat prüfte ich auch die von Dr. Dubsky¹ vorgeschlagene Füllung des Verbrennungsrohres; dabei wich ich von seiner Vorschrift nur insofern ab, als ich außer der endständigen Silberfüllung noch eine zweite knapp vor dem Schiffchen, und an Stelle von Kupferoxyd allein eine Mischung desselben mit Bleichromat anwendete. Außerdem war aus den schon öfter betonten Gründen ein Asbestpfropf zwischen der ersten Silberfüllung und der oxydierend wirkenden Schicht angebracht; selbstverständlich wurde, um die günstigsten Bedingungen einzuhalten, mit dem Druckregler eine Geschwindigkeit von 3 cm in der Minute eingestellt. Trotz Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche fielen alle Werte zu hoch aus:

Gefunden		Berechnet für $C_6HCl_3N_2O_4$
1,00% H	1,40% H	0,37% H
29,79% C	29,93% C	26,35% C

Herr Dr. Dubsky hatte die große Freundlichkeit, dasselbe Präparat, das, wie seine Schmelzpunktbestimmung beweist, rein in seine Hände gekommen war, ohne Bleisuperoxyd, nur mit vorgelegter Silberspirale, sowohl mit Kupferoxyd

¹ Dubsky: Cöthener Chemiker-Zeitung, 4. März 1916.

allein als auch mit Bleichromat als Oxydationsfüllung zu analysieren. Daß er weder einen Bremspfropf noch den Druckregler angewendet hat, versteht sich von selbst. Seine Zahlen sind:

Gefunden			Berechnet für $C_6HCl_3N_2O_4$
1,17	1,66	1,38	0,37
28,54	29,86	30,68	26,53

Man sieht, daß die Fehlbeträge der Analysenresultate des Kollegen Dubsky noch größere Abweichungen von der Theorie zeigen, als meine eigenen. Die Erklärung dafür liegt wohl nur darin, daß der den Gasstrom regulierende Bremspfropf einerseits und eine durch den Druckregler streng definierte, unüberschreitbare Stromgeschwindigkeit andererseits eine Verfeinerung der Analyse darstellen, auf die wir namentlich bei halogen- und schwefelhaltigen Körpern nicht verzichten sollen.

Diese Ergebnisse zeigen aber neuerlich, was Emich schon längst erwiesen hat: daß erhitztes Silber nicht imstande ist, die höheren Oxyde des Stickstoffes zu zerlegen, und widerlegen eine Anschauung, die leider ebenso verbreitet zu sein scheint wie die Scheu vor dem Bleisuperoxyd als Reagens in der organischen Elementaranalyse. Zum Schlusse soll nur noch bemerkt werden, daß das Trichlordinitrobenzol außer von uns selbst, von den meisten Herren, die in meinem Laboratorium gearbeitet haben, mit meiner „Universalfüllung“ und meinen übrigen Apparaten anstandslos verbrannt wurde und richtige Werte lieferte. Mit diesen Anführungen soll aber bei weitem nicht gesagt werden, daß die vom Kollegen Dubsky vorgeschlagene vereinfachte Rohrfüllung unter allen Umständen ungeeignet sei. Im Gegenteil: wie ich mich noch in Innsbruck überzeugen konnte, kann man mit einer derartigen Rohrfüllung, namentlich wenn auch Bleichromat zur Verwendung kommt, von allen jenen Körpern korrekte Analysenresultate erhalten, aus deren Stickstoff keine höheren Oxyde entstehen, und auch von halogen- und schwefelhaltigen Körpern namentlich dann auch richtige Werte erhalten, wenn der Bremspfropf, auf den Kollege Dubsky leider verzichtet hat, für alle durchströmenden Dampfteilchen die erforderliche Berührungsdauer mit der erhitzten Rohrfüllung sichert.

Auch Dubsky mußte, durch die von mir veranlaßten und im vorhergehenden mitgeteilten Versuche gezwungen, dies schließlich einsehen und wählte dann den Weg, das Bleisuperoxyd wieder als eine Art Neuerung einzuführen, wie sich A. Schölller schlagend ausdrückt. Schölller, der vollkommen selbständig und unabhängig von mir seine Erfahrungen gesammelt hat, äußert sich über die verschiedenen Abänderungsbestrebungen, die im Laufe der Zeit in Vorschlag gebracht worden sind, in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 34. Jahrgang, 22. November 1921, Nr. 93 auf S. 582 folgendermaßen: „Wie schon Pregl betont, werden zuverlässige Resultate, besonders bei schwerverbrennlichen Körpern, nur mit Substanzen nicht über 5 mg erreicht. Der Anfänger verfällt gar zu leicht in den Fehler, sich die Arbeit durch größere Mengen erleichtern zu wollen. Bei sorgfältig behandelter Waage und der unbedingt erforderlichen Sauberkeit entstehen die Fehler nicht durch die Wägungen, sondern hauptsächlich durch unvollständiges Verbrennen, und diese Wahrscheinlichkeit wird durch größere Substanzmengen bei dem geringen Durchmesser des Rohres bedeutend vergrößert. Auch ist auf genügende Trockenheit des Chlorcalciums und Feuchtigkeit des Natronkalkes zu achten. Das Natronkalkrohr ist vor jeder Verbrennungsreihe zu füllen, es reicht für sechs Analysen sicher aus. Das Chlorcalciumrohr für etwa 20, gleichzeitig mit seiner Füllung ist auch die des Trockenrohres zu erneuern. Bei genauer Arbeit werden mit rund 2 mg noch brauchbare Resultate erzielt.

Die sog. vereinfachte oder Halbmikroanalyse von J. V. Dubsky besteht im wesentlichen aus der Vergrößerung der Substanzmenge auf 5—15 mg und Weglassung des Bremspfropfens, des Druckreglers und der Mariotteschen Flasche. Zuerst wurde auch das Bleisuperoxyd und die Hohlgranate nicht angewendet, dann aber als eine Art Neuerung wieder eingeführt. Ob aus den angeführten Gründen die Vergrößerung der Substanzmenge vorteilhaft ist, scheint mir sehr fraglich, das Weglassen des Bremspfropfens und des Druckreglers ist sicher ein Fehler, da sie die Arbeit nicht erschweren, sondern wesentlich erleichtern. Bei Verwendung des Bremspfropfens ist es auch vollständig ausgeschlossen, daß in das Rohr, in dem die Gase unter einem Druck von etwa 100 mm Wasser stehen, Luft von außen eingesogen werden kann, diese Möglichkeit und ihre Verhinderung werden ausführlich von Dubsky erörtert. Wenn der Verschuß an dieser Stelle nicht absolut dicht sein sollte, kann aus den angeführten Gründen bei Verwendung des Bremspfropfens nur etwas Sauerstoff entweichen, daher kann auch ein Kautschukpfropfen, wenn er nicht zu hoch erhitzt oder zu stark mit Glycerin eingeschmiert wird, niemals zu Fehlern Veranlassung geben, ein Schliff ist daher vollständig überflüssig. Schlagen die Substanzdämpfe so weit zurück, ist die Analyse in jedem Fall verloren. Dies wird aber am sichersten durch den Druckregler verhindert, da bei seiner Verwendung sich jede zu plötzliche Dampfentwicklung durch eine Verminderung der Blasenzahl sofort bemerkbar macht. Daß sich mit der Dubskyschen Anordnung brauchbare Resultate erzielen lassen, soll nicht abgestritten werden, nur scheint es mir sehr zweifelhaft, ob das Arbeiten tatsächlich einfacher und leichter ist als nach den bewährten Preglschen Vorschriften oder nach ihrer sinngemäßen Anpassung an die angeschliffenen Absorptionsapparate.“

Die Granate und das Verbrennungsgestell.

Aus den früheren Darlegungen geht hervor, daß das Bleisuperoxyd ein so ausgezeichnetes Absorptionsmittel für höhere Oxyde des Stickstoffes darstellt, daß man namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Halogen neben Stickstoff, in welcher Bindungsart immer er sich in der zu analysierenden Substanz befinden möge, auf dieses vorzügliche Mittel nicht verzichten soll, trotzdem es mehrfach Aufmerksamkeit in seiner Behandlung und Anwendung erfordert.

Das Bleisuperoxyd hat die Eigenschaft, Wasser zähe zurückzuhalten, und zwar mit steigender Temperatur abnehmende Mengen davon. Für jede dieser Temperaturen ist aber die zurückgehaltene Wassermenge konstant. Um daher korrekte Wasserstoffwerte zu erhalten, ist es notwendig, das Bleisuperoxyd nicht nur während der Verbrennung, sondern auch schon während des Ausglühens des Rohres auf konstanter Temperatur zu erhalten. Dies erreichte ich anfänglich mit einer massiven zylindrischen Kupfermasse, durch deren zentrale Bohrung das Verbrennungsrohr gesteckt war, seiner Form wegen „Kupfergranate“ genannt; ihre

Temperatur wurde durch ein von oben hineinragendes Thermometer gemessen und durch die Regulierung eines von unten her erwärmenden, entleuchteten Mikrobrenners in der Regel auf 180° eingestellt. Diese massive Kupfergranate würde ich auch heute noch wegen ihrer Einfachheit dort empfehlen, wo man auf einen konstanten Gasdruck mit Sicherheit rechnen kann.

Um aber die Regulierung der Temperatur auch bei schwankendem Gasdruck sicher zu gestalten, baute mir zuerst der Mechaniker am Innsbrucker Physiologischen Institut Franz X. Eigner eine Hohlgranate, Abb. 6 *Gr*, in der eine hochsiedende Flüssigkeit in konstantem Sieden erhalten wird. Anfänglich benützte ich dazu die zwischen 190° und 220° siedende Petroleumfraktion, später über Anregung des Kollegen Fritz Strauß, damals in Straßburg, technisches Cymol, das die konstante Temperatur von 176° einzuhalten gestattet und außerdem gegenüber dem Petroleum noch einige Vorteile besitzt. Diese Hohlgranate ist ein hart gelöteter Hohlkörper von 65 mm Länge, 30 mm im äußeren Durchmesser messend, der für die Lagerung des Verbrennungsrohres axial einen zylindrischen Raum umschließt, dessen Durchmesser 11 mm beträgt. An der Oberseite ist durch Verschraubung ein eingekittetes gläsernes Steigrohr *St* als Luftkühler angebracht, und die Heizung erfolgt durch einen entleuchteten Mikrobrenner. Außerdem ist in jeder Hohlgranate ihrer ganzen Länge nach eine zylindrische Bohrung von 3 mm Durchmesser angebracht, die es gestattet, den Kupferbügel *KB* für die Erwärmung des Anfangsteiles des Chlorcalciumrohres *Ch* im Bereiche der zwei capillaren Verengungen seiner Länge nach darin zu verschieben. Die übrige Anordnung ergibt sich aus den Zeichnungen (Abb. 3 u. 6).

Infolge der hohen Kosten des Cymols verwendete ich eine Zeitlang wieder Petroleum, allerdings erst nach einer eingehenden Reinigung, die darin besteht, daß gewöhnliches Leuchtpetroleum 3—5mal mit einem Fünftel seines Volumens mit konzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter ausgeschüttelt und hernach erschöpfend mit Wasser und Natronlauge gewaschen wird. Nach dem Trocknen der so erhaltenen Flüssigkeit mit Chlorcalcium gewinnt man durch fraktionierte Destillation den zur Füllung der Granaten geeigneten Anteil zwischen 170 — 200° . Auch nach wochenlangem Gebrauche färbt sich diese Füllung kaum. Mein gewesener Assistent, Dr. Zima, gegenwärtig bei Merck in Darmstadt, verwendet für den-

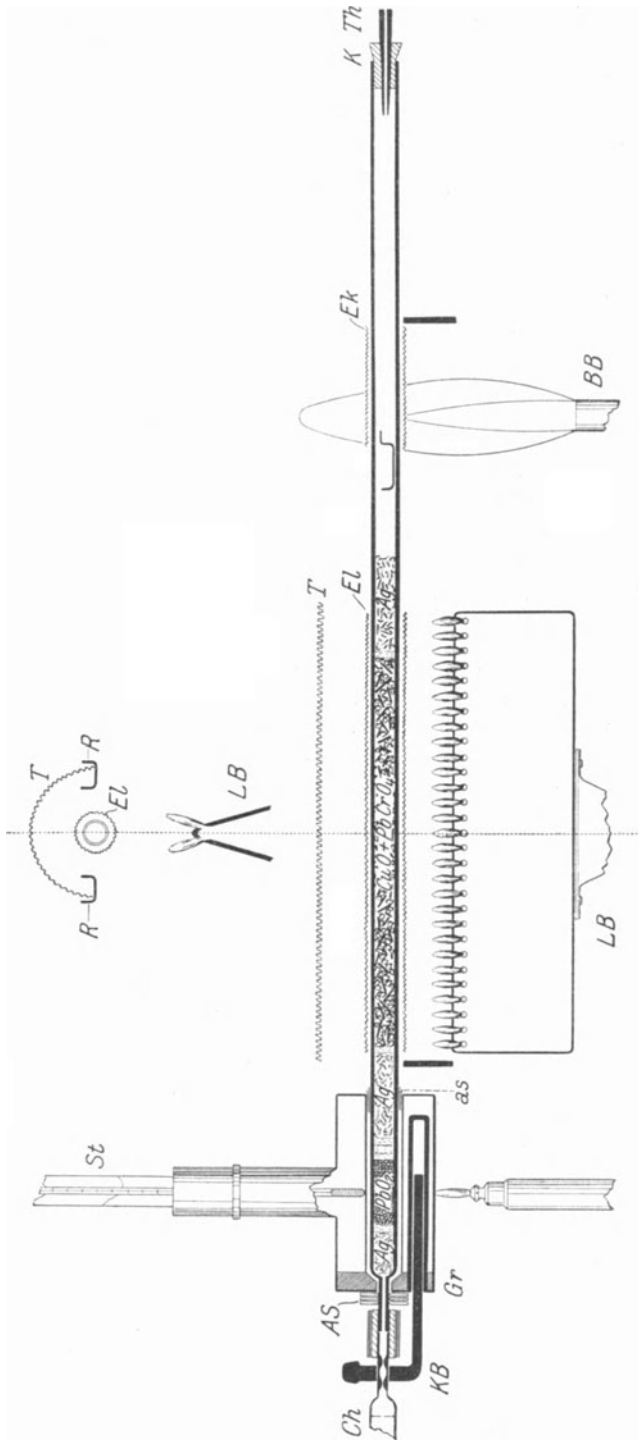


Abb. 6. Das gefüllte Verbrennungsrohr in seiner Lage während der Analyse. ($\frac{1}{3}$ natürl. Größe.)

Ch Chlorcalciumrohr, KB Kupferbügel, Gr Hohlgranate, St ihr Steigerohr, LB Langbrenner, BB beweglicher Brenner, T Drahtnetzstempel, EL lange Eisendrahtnetzrolle, R Eisenblechrinnen, as Asbestumwicklung, AS Asbestscheibbohen, K Kautschukptropf, Th Thermometer.

selben Zweck Phenol und verschließt zum Schutze vor Feuchtigkeit das gläserne Steigrohr mit einem Chlorcalciumrohr.

In den letzten Jahren verwendeten wir fast ausschließlich käufliches Dekalin, welches allerdings vor dem Gebrauch über Chlorcalcium entwässert und destilliert werden muß, um es möglichst wasserfrei in die Hohlgranate einzufüllen, denn auch ein geringer Wassergehalt führt zu unangenehmen, kleinen Explosionen. Nach längerem Gebrauch tritt hier allerdings auch Verharzung ein, und man ist genötigt, von Zeit zu Zeit die Hohlgranate einer eingreifenden Reinigung zu unterziehen, am besten, indem man sie unter Erwärmen der Reihe nach mit konzentrierter Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und Chloroform auswäscht, bis die genannten Lösungsmittel keinerlei gefärbte Massen mehr zu entfernen vermögen.

Die für die Erreichung korrekter Wasserstoffwerte unerläßliche Bedingung der konstanten Temperatur wird von der Hohlgranate in überaus vollkommener Weise erfüllt, wenn man auch dafür sorgt, daß das eingeführte und mit dem Schnabel aus der Hohlgranate vorragende Verbrennungsrohr am anderen Ende der Granate durch einen 10 mm breiten Streifen Asbestpapier *aS* umwickelt wird, um dort eine mäßige Dichtung zu erzielen, welche eine störende Luftzirkulation und damit sekundäre Temperaturschwankungen zu verhindern hat. Außerdem steckt man auf den Schnabel einige Asbestscheibchen mit zentraler Durchbohrung *AS*, um das benachbarte Schlauchstück vor übermäßiger Erwärmung zu schützen.

Hat man in der geschilderten Weise das zuvor gefüllte Verbrennungsrohr in der Hohlgranate mit der Asbestumwicklung festgesteckt, so gestatten es ihre übrigen mechanischen Einrichtungen, den daraus vorragenden Teil des Verbrennungsrohres horizontal und derart in der Höhe zu verstellen, daß es in die rechtwinkeligen Einschnitte an den beiden Stirnseiten des Verbrennungsgestelles eben zwanglos aufzuliegen kommt. Der Zwischenraum zwischen der Hohlgranate und der benachbarten Stirnseite des Verbrennungsgestells beträgt, wie aus der Abb. 6 ersichtlich, höchstens 10 mm.

Das auf 4 Füßen ruhende Verbrennungsgestell hat eine Länge von 250 mm und außer den beiden genannten rechtwinkeligen Einschnitten für das aufruhende Verbrennungsrohr zu beiden Seiten

und diesem parallel zwei schmale metallene Rinnen *R*, welche im Bereiche der Rohrfüllung ein im Durchschnitte U-förmig gebogenes grobes Eisendrahtnetz zu tragen haben, das um das Verbrennungsrohr einen tunnelartigen Raum in der Länge von 180 mm abschließt (Drahtnetzunnel *T*). Diese Anordnung hat sich von allem Anfang an für die gleichmäßige Erhitzung des Rohres in seinem gefüllten Anteil als die vollkommenste erwiesen und hat niemals zum Wunsche einer Änderung Anlaß gegeben. Ein 50 mm langer, verschiebbarer Drahtnetzunnel über dem beweglichen Brenner leistet bei schwer verbrennlichen Körpern sehr gute Dienste.

Der zu erhitzende, gefüllte Rohranteil wird durch eine darübergeschobene Rolle von dünnem, engmaschigem Eisendrahtnetz *El* in der Länge von 190 mm gegen die unmittelbare Berührung durch die Flammen des Langbrenners und auch gegen Verkrümmungen geschützt.

Die Erhitzung erfolgt mit dem Langbrenner *LB*, dessen Anordnung aus den Zeichnungen (Abb. 3 u. 6) hinlänglich erhellt. Auch er wurde mir auf meine Anregung vom Universitätsmechaniker Franz X. Eigner in Innsbruck konstruiert und gestattet eine außerordentlich feine Regulierung bei annähernd gleicher Flammenhöhe in der ganzen Reihe.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die hier beschriebene Erwärmung des Verbrennungsrohres durch Gasheizung durch eine elektrische Heizung zu ersetzen. Wie ich privaten Mitteilungen entnehmen darf, sind derartige Versuche im Institute von Geheimrat Hans Fischer in München ausgeführt worden und haben ergeben, daß sich sowohl bei der hier beschriebenen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wie bei der später zu beschreibenden Bestimmung des Stickstoffs (Mikro-Dumas) der Langbrenner sehr vorteilhaft durch eine elektrische Heizvorrichtung ersetzen läßt, daß jedoch hier wie dort der mit Gas gespeiste, bewegliche Brenner unbedingt den Vorzug verdient, weil damit die Erhitzung der Substanz viel vorsichtiger und allmählicher und unter beständiger Kontrolle mit den Augen erfolgen kann. Auch die Erwärmung der Granate mit dem Mikrobrenner hat sich als das einfachste erwiesen.

Die Aufstellung der Apparatur für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung kann auf jedem Arbeitstisch erfolgen. Um die Tischplatte vor Hitze zu schützen, wählt man als Unterlage am besten

eine Eternitplatte. Ein von den allgemeinen Arbeitsräumen abgesonderter Raum ist für diese Bestimmung erwünscht; auch das Waagenzimmer eignet sich dazu, wenn die Aufstellung auf der der Waage gegenüberliegenden Wand erfolgt. Die Aufstellung neben der Waage verbietet sich, weil diese durch die Erhitzung beständigen Nullpunktsschwankungen unterworfen ist, und ebenso ist es unstatthaft, die Verbrennung in Räumen vorzunehmen, die vom Waagenzimmer weit entfernt sind; denn beim Transport der Absorptionsapparate sind diese zu großen Temperaturschwankungen ausgesetzt.

Es hat selbstverständlich an Bemühungen nicht gefehlt, die Heizung auch auf elektrischem Wege vorzunehmen. Ich selbst habe jedoch keine Erfahrungen darüber.

Die Absorptionsapparate.

Nach den Erfahrungen, die auf S. 1322 und 1323 meiner ersten Publikation mitgeteilt sind, gewährleistet die Anbringung von Vorkammern zwischen capillaren Verengungen vor den Absorptionsmitteln für Wasser und Kohlendioxyd dadurch eine hohe Gewichtskonstanz, daß der durch die capillaren Verjüngungen diffundierenden Feuchtigkeit ein weites Strombett dargeboten wird, wodurch es zu einem abgestuften Diffusionsgefälle kommt. Deshalb gab ich schon im Jahre 1912 diesen Apparaten dadurch eine bequemere, handliche Form, daß ich zur Abgrenzung der beiden Vorkammerräume gegen den Füllungsraum des Absorptionsapparates eine mit einer capillaren Lücke im Zentrum versehene Wand einschmolz. Außerdem hatten schon meine damaligen Apparate zwei capillare Verjüngungen an den Ansatzröhrchen, zwischen denen dem durchtretenden Gasstrom eine kleine Verbreiterung seines Strombettes gestattet war. Der Füllungsraum des etwas kürzer gehaltenen Chlorcalciumrohres enthielt zwischen gestopfter Watte nur dieses Absorptionsmittel. Der etwas länger gehaltene Kaliapparat enthielt zwischen zwei Wattedropfen an einem Ende des Füllraumes hirsekorngroßes Chlorcalcium in der Länge von 30 mm und von diesem durch eine leere Strecke von etwa 15 mm getrennt eine Füllung mit locker gestopfter Glaswolle bis zum anderen Ende, wie dies aus beistehender Zeichnung hervorgeht (Abb. 7). Die Glaswolle dieser Kaliapparate mußte vor jeder zweiten Benützung durch Aufziehen von 50proz. Kalilauge



Abb. 7. Das alte Kalihrohr. (Natürl. Größe.)

und deren nachträgliches Ausblasen und Ausschleudern beschickt werden; außerdem war es notwendig, die dabei feucht gewordene Vorkammer durch wiederholtes Aufziehen von Wasser auszuspülen und hernach zu trocknen, was manchem schwer fiel, jedenfalls aber umständlich und etwas unbequem war. Eine weitere Unbequemlichkeit dieser Absorptionsapparate war darin begründet, daß das darin vorhandene Chlorcalcium nach öfterem Gebrauch mit Wasser überladen wurde und die Notwendigkeit eintrat, das aufgenommene Wasser bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur zu entfernen, wozu mit großem Vorteil der sog. „Regenerierungsblock“ diente.

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

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

Durch Hinzulernen der Glasschleiferei zur Glasbläserei war es mir im Oktober 1913 möglich, Absorptionsapparate herzustellen, deren Neufüllung lediglich durch Auseinandernehmen und Wiederausammenfügen einer Schliffstelle zu bewerkstelligen war. Der röhrenförmige Absorptionsapparat, an dessen einem Ende sich so wie früher eine Vorkammer mit einer Länge von 10—12 mm und ein Ansatzröhrchen mit zwei capillaren Verjüngungen (Durchmesser von 0,1 bis höchstens 0,2 mm) befinden, wird an seinem offenen Ende mit einem eingeschliffenen Hohlstöpsel von 10—12 mm Länge verschließbar hergerichtet. Der Hohlraum dieses Stöp-

sels kommuniziert durch eine feine 0,2—0,3 mm weite Lücke mit dem Innenraum des Apparates und geht in sein mit zwei capillaren Verjüngungen versehenes Ansatzröhrchen über. Der zylindrische mittlere Anteil des Absorptionsapparates hat in der Regel einen äußeren Durchmesser von 8 mm (Abb. 8). Denselben Durchmesser haben die Vorkammern und der Schliff mit dem Hohlstöpsel, woran sich beiderseits die Ansatzröhrchen mit den beiden capillaren Verjüngungen anschließen. Sie haben eine Länge von 25 mm und einen äußeren Durchmesser, der nur zwischen 3,2 und 3,5 mm schwanken darf. Es ist selbstverständlich, daß diese Type sowohl als Chlorcalciumrohr wie als Natronkalkrohr Verwendung findet. Sie unterscheiden sich nur durch die Länge des Füllraumes. Während er für das Chlorcalciumrohr eine Länge von 80 mm besitzt, haben die Natronkalkröhren eine solche von 100 mm, weil dadurch eine größere Anzahl von Analysen, ohne vorhergehende Neufüllung, ermöglicht werden.

Zu weite Verjüngungen der Ansatzröhren lassen sich lediglich durch Erweichen in der Flamme des Mikrobrenners leicht enger machen; zu enge Stellen, die namentlich beim schnabelwärts gelegenen Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres sehr schädlich sind, bläht man während des Erweichens durch einen übergestülpten Schlauch vorsichtig auf, während der Apparat gleichzeitig mit einer Schlauchkappe verschlossen ist.

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

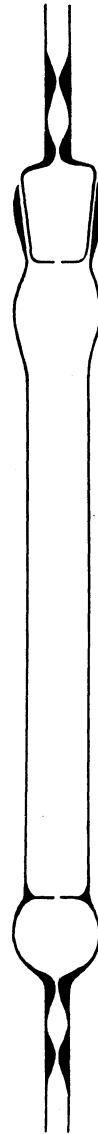


Abb. 8. Neuer Absorptionsapparat mit Schliff. (Natürl. Größe.)

fahrungen machen es höchst empfehlenswert, das Chlorcalcium unmittelbar vor der Füllung der Absorptionsapparate und des U-Rohres mit dem Blasenähler in einer Porzellanschale über freier, weicher Flamme gelinde zu glühen. Im Falle man aber den später zu erwähnenden Ascarit zur Absorption der Kohlensäure verwendet, ist diese Vorbereitung des Chlorcalciums eine unerläßliche Bedingung für die Richtigkeit der Analyse.

Um ein Verstäuben des Chlorcalciums zu verhüten, führt man zuerst ein Wattebüschchen ein. Auf dieses bringt man entweder 2 oder 3 Stücke groben, schaumigen Chlorcalciums oder aber, wenn man nur hirsekorngroßes zur Verfügung hat, versucht man auf die Strecke von 10—15 mm neben dieser Füllmasse noch ein Watteflöckchen unterzubringen. Erst darauf füllt man hirsekorngroßes, schaumiges Chlorcalcium bis unter den Schliff, deckt wieder mit viel Watte und kittet den Schliff zu. Durch die Anwendung einiger größerer Chlorcalciumstücke oder durch Anbringen eines Watteflöckchens neben dem Chlorcalcium an der Stelle des Eintrittes der Verbrennungsgase vermeidet man auch, daß nach längerer Benutzung des Apparates zerfließendes Chlorcalcium den Querschnitt verlegt.

Der Apparat wird in der künftigen Stromrichtung, also vom Ansatzröhrchen ohne Schliff aus, mit Kohlendioxyd gefüllt und bleibt etwa 10 Minuten unter CO_2 -Druck gefüllt liegen. Am bequemsten bewerkstelligt man dies durch Anfügen des Chlorcalciumrohres an das später zu beschreibende, stets unter Kohlendioxyddruck stehende Verbrennungsrohr zur Ausführung der Stickstoffbestimmung. Hernach wird das Kohlendioxyd durch einen Luftstrom in derselben Stromrichtung entfernt. Am besten bedient man sich zum Durchsaugen der Mariotteschen Flasche, weil man die durchgesaugte Luftmenge von etwa 100 ccm durch das abgeflossene Wasser bequem messen kann. Derart beschickte Apparate können bei ununterbrochenem, täglichem Gebrauch wohl mindestens 50mal, wenn nicht öfters, benutzt werden, bis sie etwa 100 mg Gewichtszuwachs aufweisen.

Für die Absorption von Kohlendioxyd füllt man den Apparat ebenfalls zuerst mit einer etwa 5 mm hohen Schicht fest zusammengedrückter Watte, auf die man ohne weiteres in einer Höhe von 30 mm hirsekorngroßes schaumiges Chlorcalcium auffüllt und mit einem kleinen Watteflöckchen gegen die nachfolgende Füllung ab-

grenzt. Diese besteht aus hirsekorngroßem Natronkalk, von dem man aus der Vorratsflasche einen Teil für den Gebrauch in einer größeren Abdampfschale in flacher Schicht mit einem Wassersprengapparat etwas befeuchtet und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Diese Befeuchtung ist für eine vollkommene Absorption des Kohlendioxydes bekanntermaßen unerläßlich, soll aber nicht so stark sein, daß es zum Zusammenbacken der einzelnen Körnchen kommt. Auch hier wird der Absorptionsapparat bis unter den Schliff vollgefüllt, die Füllung mit einem Wattebüschchen bedeckt und der Schliff zugekittet.

Durch meine amerikanischen Schüler bin ich vor einigen Jahren mit einem neuen Absorptionsmittel für Kohlendioxyd bekannt gemacht worden. Die Firma Arthur H. Thomas Company, Laboratory Apparatus and Reagents, Philadelphia, West Washington Square, U. S. A., bringt unter dem Namen Ascarite ein ganz vorzügliches Absorptionsmittel für Kohlendioxyd in Handel. Damit gefüllte Natronkalkröhren absorbieren im Mittel rund 500 mg Kohlendioxyd, also die 5—10fache Menge Kohlendioxyd gegenüber dem Natronkalk. Das Fortschreiten der Absorption gibt sich in einer deutlichen Färbung des Absorptionsmittels kund, so daß man jederzeit in der Lage ist, zu beurteilen, ob eine vorhandene Füllung für kommende Analysen noch ausreicht oder nicht. Dem steht aber ein Nachteil gegenüber. Die einmal verbrauchte Füllung läßt sich nicht so leicht wie der Natronkalk aus dem Röhrchen entfernen, denn mit der Absorption geht ein Verbacken und eine Volumsvermehrung einher, die die gefahrlose Entfernung der Füllung nur nach Einlegen in schwach angesäuertes Wasser über Nacht sicher gestattet. Eine mechanische Entfernung der trockenen Füllung, wie sie beim verbrauchten Natronkalk mit einem weichen Blumendraht stets gefahrlos gelingt, ist hier nahezu ausgeschlossen.

Obwohl dies bei der großen Zahl von Analysen, die mit einer Füllung ausgeführt werden können, durchaus nicht als schwerwiegender Nachteil zu werten ist, so kann man doch durch Mischen gleicher Volumina Ascarit und Natronkalk die Möglichkeit der gefahrlosen Entfernung der Füllung auf trockenem Wege erreichen.

Ein zweiter Umstand, auf den besonders geachtet werden muß, ist, daß dieses Absorptionsmittel im Gegensatz zum Natronkalk eine außerordentlich geringe Wasserdampfspannung besitzt.

Infolgedessen ist man genötigt, das für die Füllung des U-Rohres mit dem Blasenähler, des Chlorcalciumrohres und des Natronkalkrohres verwendete Chlorcalcium seiner letzten Anteile von Wasser durch schwaches Glühen in einer offenen Porzellanschale über offener Flamme zu berauben, denn sonst würden die aus dem Chlorcalciumrohr stammenden Wasserdampfanteile im Natronkalkrohr durch den Ascarite zur Absorption gelangen und dadurch fälschlich die Kohlenstoffwerte erhöhen.

Die Firma E. Merck, Darmstadt, bringt ein ganz ähnliches und ebenso leistungsfähiges Präparat unter dem Namen Natronasbest in Handel.

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

Von Interesse dürfte es sein, daß in der geschilderten Weise gefüllte Chlorcalciumröhren ungefähr ein Gewicht von 6 g und Natronkalkröhren ein Gewicht von 7, solche mit Ascarite gefüllten ein Gewicht von 9 g besitzen.

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

Die Reinigung der Absorptionsapparate erfolgt 1. durch Auswischen ihrer Ansatzröhrchen und 2. durch Abwischen ihrer äußeren Oberfläche. Man braucht dazu zuerst einen etwa $\frac{3}{4}$ mm im Durchmesser messenden Stahldraht mit angerauten Enden, auf den ein Watteflöckchen als harter Wickel zwischen den Fingern so aufgedreht wird, daß dieser Wischer gerade in die Ansatzröhrchen knapp hineinpaßt. Man hält den Absorptionsapparat gewöhnlich mit einem Flanelläppchen in der linken, den eben hergerichteten Wischer in der rechten Hand, mit dem man unter starker Rotation in die Ansatzröhrchen beiderseits hineinfährt. Hat man sie vorher, etwa mit der Lupe, kontrolliert, so kann man sich nachher überzeugen, daß manchmal vorhandene, kleine, mit freiem Auge fast unsichtbare Teilchen einer etwa schadhaft gewordenen Kautschukverbindung auf diese Weise mühelos entfernt werden können.

Zum Abwischen der äußeren Oberfläche braucht man ein Paar frisch gewaschener, feuchter Flanellappen von 1 qdm Größe und ein Paar, besser noch zwei Paar sorgfältig gewaschene und gut getrocknete Rehlederläppchen. Beide werden in geräumigen Glasdosen, vor Staub geschützt, neben der Waage aufbewahrt. Nachdem man jede der beiden Hände mit einem feuchten Flanellappen ausgerüstet hat, wischt man die Absorptionsapparate zuerst mit den feuchten Flanellappen und hierauf mit den Rehlederläppchen allseits sorgfältig ab, bis man zum Schluß das Gefühl des leichten Darübergleitens hat. Ersetzt man das erste Paar Rehlederläppchen durch ein zweites, so erreicht man diesen Zustand viel rascher und vollkommener und ohne daß dabei eine starke Erwärmung durch die Hände eintreten könnte. Die Bewegung beim Abwischen sei dabei teils rotierend, teils von der Mitte über die Ansatzröhrchen hinweg gerichtet, auf keinen Fall umgekehrt.

Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß man es durch Übung dahinbringt, bei dieser Operation die geringsten Spuren von anhaftenden oft wenige hundertstel Milligramm betragenden Verunreinigungen zu erkennen. Es soll aber auch gleich hier betont werden, daß übermäßig starkes Reiben einen Fehler bedingen kann, auf den später hingewiesen werden soll.

Aus diesem Grunde ist es nur vor Beginn der Analyse zulässig, die Apparate mit energischer Hand zu reinigen; da man sie nur mit frisch gewaschenen Händen abnehmen und nicht überflüssig angreifen darf, genügt es, nach vollzogener Verbrennung das Abwischen zwar allseitig, aber rasch und nur mit sanftem Druck vorzunehmen.

Nicht überflüssig, ja sogar sehr wichtig erscheint mir auf Grund vielfältiger Erfahrungen über Fehlergebnisse in den mikroanalytischen Kursen der Hinweis, daß man sowohl die feuchten Flanelläppchen als wie auch die Rehlederläppchen, so bald man merkt, daß sie nicht mehr vollkommen rein sind, gründlich mit warmem Wasser, Seife und einigen Tropfen Ammoniak reinigen und hierauf gründlich ausschwemmen soll. Die Rehlederläppchen werden dann über Nacht auf einer Schnur getrocknet. Man soll es sich ferner zum Grundsatz machen, sich vor jeder Wägung der Absorptionsapparate, die Hände gründlich zu waschen.

Durch das Angreifen und Abwischen erfährt jeder Apparat eine scheinbare Verminderung seines Gewichtes, welche wohl

hauptsächlich auf die Erwärmung seiner Oberfläche zurückzuführen ist. Die Folge ist, daß der Apparat unmittelbar nach dem Abwischen einen Gewichtsanstieg zeigt, der in den ersten 5 Minuten sehr beträchtlich (0,1 mg oder selbst ein Mehrfaches dieses Wertes) ist, zwischen der 5. und 10. Minute nur mehr einige hundertstel Milligramm beträgt und in der 15. Minute einen Wert erreicht, der auch nach einer halben Stunde, wenn alle erforderlichen Bedingungen im Wägungsraume sowie am Apparate erfüllt sind, unverändert bleibt. Nach dem Abwischen dürfen die Apparate nicht mehr angegriffen werden; um sie auf die Waage zu

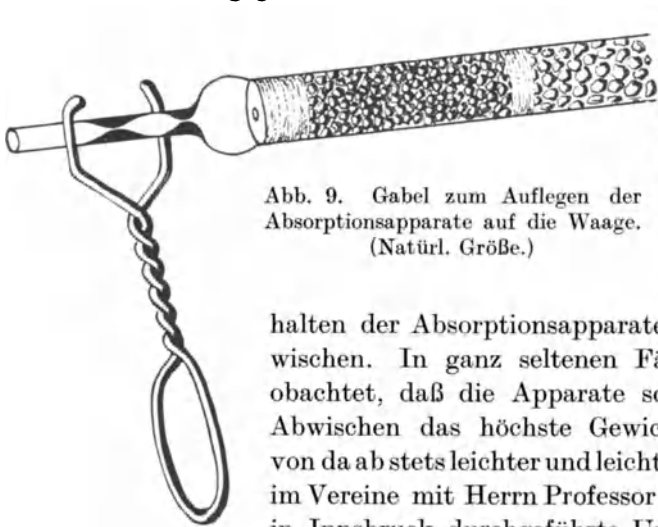


Abb. 9. Gabel zum Auflegen der Absorptionsapparate auf die Waage. (Natürl. Größe.)

übertragen und aufzulegen bedient man sich daher der „Gabel“ (Abb. 9) aus Aluminiumdraht.

Soweit das typische Verhalten der Absorptionsapparate nach dem Abwischen. In ganz seltenen Fällen wurde beobachtet, daß die Apparate sofort nach dem Abwischen das höchste Gewicht zeigten und von da ab stets leichter und leichter wurden. Eine im Vereine mit Herrn Professor Karl Brunner in Innsbruck durchgeführte Untersuchung ge-

legentlich eines solchen Vorkommnisses hat schließlich zu dem Ergebnis geführt, daß es sich dabei infolge allzu großer Trockenheit der Rehlederläppchen, die zum Abwischen der Apparate benutzt wurden, um elektrostatische Ladungen der Glasoberflächen der Apparate als Ursache dieser Erscheinung gehandelt hat, und daß ihr Auftreten schon dadurch völlig vermieden werden kann, daß man die Rehlederläppchen in einer Glasdose aufbewahrt, in die man zeitweise den feuchten Flanellappen auf eine Stunde hineinlegt.

Außer der Gewichtskonstanz, die ein korrekt behandelter Absorptionsapparat, wie geschildert, in 10—15 Minuten erreicht, muß der Apparat noch die Eigenschaft haben, nach erfolgten Hantierungen damit, wie sie im Ernstfalle oder im blinden Versuch vorgenommen werden müssen, nach neuerlichem entsprechen-

dem Abwischen und der vorgeschriebenen Wartezeit, dasselbe Gewicht zu zeigen. Diese Eigenschaft ist nur dann vorhanden, wenn das Zimmer, in dem gewogen wird, gleich oder höher temperiert ist als der Raum, in dem die Verbrennung stattgefunden hat. Denn bringt man den höher temperierten Apparat in ein sehr kaltes Waagenzimmer, so reicht die Zusammenziehung der Innenluft des Apparates während des Abkühlens aus, um trotz der schützenden Vorkammern eine meßbare Menge Wasserdampf bis zu den Absorptionsmitteln gelangen zu lassen, und man findet dann fehlerhafte Gewichtszuwächse bis zu 0,03 und 0,07 mg und sogar darüber. Beim Chlorcalciumrohr fällt dieser Fehler nicht schwer ins Gewicht, weil ja nur ein Neuntel seines Gewichtszuwachses der Wasserstoffmenge entspricht. Anders dagegen beim Natronkalkapparat; man schützt sich gegen diesen Fehler dadurch, daß man über das Natronkalkrohr vom Beginne bis zum Ende der Verbrennung einen doppelt gelegten, mit kaltem Wasser befeuchteten Flanellfleck als Kühlung auflegt. Denselben; durch Aspiration feuchter Luft während des Abkühlens der Apparate bedingten Fehler begeht man aber auch, wenn das Abwischen so gewaltsam erfolgt, daß infolge der Erwärmung der Apparate durch Reibung trockene Innenluft austritt, an deren Stelle während des Abkühlens feuchte Zimmerluft eintritt. An schwülen Sommertagen wird man die Beobachtung machen können, daß trotz aller Vorsicht das Natronkalkrohr immerhin merkliche Gewichtszuwächse zeigt, etwa 0,02 mg, vielleicht auch etwas mehr in der Stunde. Diese Erscheinung kann dadurch völlig beseitigt werden, daß man während des Durchsaugens von Luft durch den Apparat nach erfolgter Füllung ein kleines Wassertröpfchen durch die verengten Stellen in die als Stöpsel verwendete Vorkammer des Natronkalkrohres eintreten läßt, wobei durch schwaches Erwärmen der zwei capillar verengten Stellen des Ansatzröhrchens auch die letzten Reste von Feuchtigkeit hineingetrieben werden. Derart hergerichtete Apparate sind auch in schwüler Sommerzeit völlig gewichtskonstant, denn das kleine Wassertröpfchen im Innern des Pfropfens läßt in gleichen Zeiten annähernd ebensoviel nach außen abdunsten, als Feuchtigkeit am anderen Ende eintreten kann.

Noch eine Erscheinung soll hier Erwähnung finden. Wir haben eine Zeitlang regelmäßig beobachtet, daß die Absorptionsapparate, nachdem sie außerhalb der Waage auf dem Gestell liegend end-

gültig abgekühlt waren, in der Waage innerhalb der ersten 2 Minuten um 0,01—0,02 mg leichter wurden und dann konstant blieben. Diese Erscheinung erklärte sich dadurch, daß die Apparate während der Auskühlungszeit knapp über einer kalten Marmorplatte regelmäßig kälter waren als das Waageninnere. Sie bleibt aus, seitdem das Gestell mit den Absorptionsapparaten nicht unmittelbar auf der kalten Marmorplatte, sondern auf einem schlechten Wärmeleiter, etwa einem dickeren Heft, seinen Platz findet.

Endlich soll auch eines Umstandes Erwähnung getan werden, der vielfach die Ursache einer mangelhaften Verbindung der Absorptionsapparate untereinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres ist: die ungleiche Dimension der miteinander zu verbindenden Glasteile. Bei meinen Apparaten beträgt ihr äußerer Durchmesser 3,2—3,5 mm. Die Durchmesserdifferenz zweier miteinander zu verbindenden Ansatzröhrchen soll nie den Betrag von 0,5 mm übersteigen, weil sonst zwischen den Glasteilen und der darübergezogenen Schlauchverbindung ein „schädlicher Raum“ entsteht, der eine breitere Eintrittspforte zu den später erwähnten „Abwegen“ schafft.

Um dieser Forderung nach annähernd gleichmäßigen Durchmessern der miteinander zu verbindenden Glasteile noch besser zu entsprechen, bilde ich mir den Schnabel des Verbrennungsrohres nicht mehr durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen eines Röhrchens von 3,2—3,5 mm Durchmesser an eine Röhre derselben Glassorte von 10 mm äußerem Durchmesser und 400 mm Länge.

Schließlich will ich auch die von Ferdinand Blumer konstruierten Absorptionsapparate mit zwei drehbaren Hahnschliffen besprechen. Sie bestehen aus einem dünnwandigen Glasrohr von etwa 135 mm Länge, das zur Aufnahme des Füllmaterials bestimmt ist und dessen beide Enden durch drehbare Glashähne je nach Bedarf mit den beiden nicht verengten Ansatzröhrchen, die senkrecht zur Längsachse und in entgegengesetzter Richtung angebracht sind, durch eine mindestens 1 mm weite Bohrung in offene Kommunikation gesetzt oder abgeschlossen werden können. Sie gewährleisten demnach einen dichten Abschluß der Rohrfüllung gegen die Außenluft und insofern eine große Gewichtkonstanz. Die drehbaren Hähne bedingen es aber, daß sie leider schwer zu reinigen und abzuwischen sind, man kann sich davon leicht dadurch überzeugen, daß nach einmaligem Drehen der Hähne und darauffolgendem Abwischen des ursprünglichen Gewichtes meist nur mit einem Fehler bis zu 0,02 oder gar 0,05 mg reproduziert werden kann. Dies hängt mit der hier unentbehrlichen Hahnspise zusammen, von der entweder leicht etwas ausgedrückt und abgewischt werden kann, oder aber mit den Staubpartikelchen, die beim Abwischen daran hängen bleiben. Die Überlegung, daß durch Anbringen von Schliffen, durch welche sowohl die beiden Absorptionsapparate untereinander als auch mit dem Schnabel des

Verbrennungsrohres statt durch Schlauchverbindungsstücke luftdicht aneinandergefügt werden sollen, das Areale der schwer abwischbaren Flächen eine wesentliche Vermehrung erfährt, war für mich der Grund, nach einer längeren Versuchsdauer mit den sonst so einladend aussehenden Blumerschen Absorptionsapparaten zu meinen eigenen schon wegen der Einfachheit ihrer Behandlung sowohl durch den Anfänger wie auch durch den Geübten zurückzukehren und ihnen den Vorzug zu geben. Dies gilt für unsere Breiten und Klimaten.

B. Flaschenträger ist es gelungen, einige Nachteile der Blumerschen Absorptionsapparate in Wegfall zu bringen, so daß ihre Gewichtskonstanz gesichert ist. Auf nebenstehender Abb. 10 sind deren Form und Maße verzeichnet: „Um ein Heraustreten von Hahnfett zu vermeiden, ist die Hahnspindel verlängert und trägt 5 mm von der Bohrung entfernt eine 2 mm breite und 0,5 mm tiefe, ringförmige Rille. Es wird nur der untere Teil des Hahnes mit Lanolin (*Adeps lanae*) gefettet. Die Rille verhindert das Hochkriechen der Hahnspindel, so daß der obere Hahntheil (5 mm) völlig frei bleibt. Die Apparate kommen mit Sauerstoff gefüllt zur Wägung, weshalb auch die ganze Verbrennung im Sauerstoffstrom durchgeführt wird. An Fehlermöglichkeiten kommen neu hinzu: Die Röhren sind nicht so bequem abzuwischen, es wird dabei leicht ein Hahn gelockert und herausgezogen. Öffnet man die Röhren nach dem Austretenlassen des Sauerstoffdruckes noch einmal, so nehmen sie etwa um 0,1 mg ab! Das Fetten der Hähne erfordert mehr Sorgfalt als das Einkitten mit Glaskitt. Man bestreicht die Schliffstellen des Röhrchens vorsichtig mit einem Mikrospatel und drückt dann den sauberen Hahn unter Drehen ein. Vor Abnahme der Röhrchen nach beendeter Verbrennung werden die Hähne um 180° gedreht. Nach dem Abwischen und Auskühlen, also eben vor Einbringen in die Waage werden die Hähne kurz geöffnet. Dabei kann man sie am Hahnkopf und Ansatzröhrchen ruhig anfassen.“

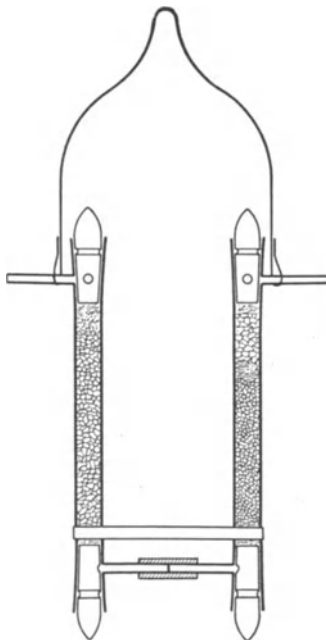


Abb. 10. Absorptionsapparat mit drehbaren Hähnen nach Flaschenträger.

Bei der Analyse werden die beiden Absorptionsapparate mit einem Gummiring zusammengehalten, der beide Röhrchen unter leichter Spannung umfaßt. Mit einer Drahtschlinge werden sie an einem Stativchen während der Analyse aufgehängt und durch Asbestplatten vor den Wärmestrahlen der Granate geschützt. Ich könnte mir denken, daß diese Absorptionsapparate nach Flaschenträger, trotzdem auch sie weniger leicht abwischbar sind als meine, in den Tropen Vorteile bieten könnten, weil der absolute Verschuß des Innenraumes gegenüber der Außenwelt ihre Gewichtskonstanz besser gewährleistet als die meinigen.

Die Mariottesche Flasche.

Sie dient zur Erzeugung eines bestimmten, leicht zu ändernden verminderten Druckes in den Absorptionsapparaten, um deren Reibungswiderstände so zu überwinden, daß im Innern der Kaut-

schukverbindung zwischen Schnabel und Chlorcalciumrohr annähernd der Barometerstand herrscht. Sie besteht, wie aus der Zeichnung Abb. 3 *MFl* hervorgeht, aus einer Abklärflasche von $\frac{1}{2}$ —1 l Inhalt, in deren unterer Tabulatur mit einem einfach gebohrten Korkpfropf ein englumiges Glasrohr von etwa 3 mm Dicke wie ein einarmiger Hebel drehbar eingefügt ist. Ist das Lumen weiter als 2 mm, so treten beim Senken des Hebels leicht Schwierig-

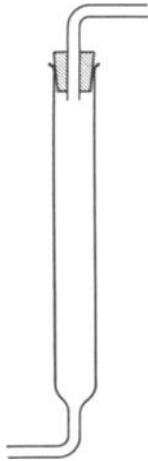


Abb. 11. Chlorcalciumrohr mit zwei rechtwinklig abgebogenen Ansatzröhrchen. (Natürl. Größe.)

keiten für die Füllung mit Wasser ein. Dieses Glasrohr ist zu diesem Zwecke an dem einen Ende rechtwinklig abgebogen, das abgebogene Stück steckt in der Bohrung des Korkes. Der lange Teil, welcher mindestens bis zur oberen Mündung der Flasche reichen soll, ist nach der Seite hin rund abgebogen. Zur Einfügung dieses „Hebels der Mariotteschen Flasche“ eignen sich Kautschukpfropfen durchaus nicht, weil sie das Glasrohr federnd festhalten, während der Hebel in der Bohrung des Korkes die geringste Lageveränderung bleibend beibehält. In der oberen Mündung der Abklärflasche steckt hingegen ein doppelt gebohrter Kautschukpfropfen, dessen eine Bohrung mit einem passenden Glasstab verschlossen wird. Bei Nichtgebrauch soll dieses Verschlussstück entfernt werden, weil sonst bei steigender Zimmertemperatur das Wasser aus der Mariotteschen Flasche trotz hochstehenden Hebels allmählich ausgepreßt wird. Durch die zweite Boh-

rung des Pfropfens ist eine, wie aus der Zeichnung ersichtlich, zweimal rechtwinklig gebogene Capillare von mindestens 2 mm Lumen und entsprechendem äußeren Durchmesser bis nahe an den Boden hindurchgesteckt.

Ein Kautschukschlauch vermittelt die Verbindung zwischen dem offen nach abwärts in die Luft ragenden Ende der Capillare einerseits und einem kleinen Chlorcalciumrohr (Abb. 11) andererseits, welches bei der Analyse an das Ende des Natronkalkrohres mit einer gewöhnlichen Schlauchverbindung angefügt wird.

Die Verbindungsschläuche.

Die luftdichte Verbindung des Chlorcalciumrohres mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres einerseits und dem Natronkalk-

rohr andererseits erfordert eine ganz besonders eingehende Betrachtung, weil erst allmählich und durch zahllose mühsame Versuche und bittere Erfahrungen die Kenntnis erlangt wurde, daß Kautschuk, obwohl er wegen seiner leichten Beschaffung in der erforderlichen Form ein unentbehrliches Material des organischen Mikroanalytikers darstellt, wegen einer Reihe anderer Eigenschaften leider als für diesen Zweck sehr ungeeignet bezeichnet werden muß; denn er ist 1. hygroskopisch, 2. sehr oft von Haus aus porös oder wird es im Laufe des Gebrauches durch Entstehung von capillaren Rissen oder Verletzungen, 3. für Kohlendioxyd durchlässig.

Seine hygroskopischen Eigenschaften traten in blinden Versuchen klar zutage; wurden sie nämlich ohne irgendwelche Vorkehrungen angestellt, so betrug der Gewichtszuwachs des Chlorcalciumrohres rund 0,1 mg, auch wenn der Kaliapparat gleichzeitig keinen Zuwachs zeigte. Diese Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres blieb aus, wenn sein Verbindungsschlauch zuvor im Vakuum sorgfältig getrocknet worden war, oder noch sicherer, wenn er sich schon während des Ausglühens des Rohres längere Zeit auf dem heißen Schnabel befunden hatte, und dies führte zur Erkenntnis, daß die Ursachen dafür im Wasser der hygroskopischen Kautschukmasse des Schlauches zu suchen ist. Im weiteren Verlaufe hat es sich aber bei Ausführung von Analysen nicht als empfehlenswert erwiesen, diese energischen Trocknungen des Schlauches vor seiner Verwendung als Verbindungsstück durchzuführen, denn namentlich Körper mit hohem Wassergehalt zeigten dann gerade etwas zu niedrige Wasserstoffwerte. Auch diese Erscheinung ist leicht durch eine Absorption von Wasser erklärlich, das in solchen Fällen mit der zuvor getrockneten Kautschukmasse immerhin in langdauernde Berührung kommt und bei der kurzen Dauer der Analysen nicht vollständig durch den heißen Luftstrom wieder entfernt werden kann.

Die weitere Verfolgung des Gedankens, ein geeigneteres Material zur Verbindung der Absorptionsapparate miteinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres herzustellen, führte schließlich zu einer Vorbehandlung und Zubereitung der erwähnten Schlauchverbindungen, welche die getadelten Mängel des Kautschukkolloids auf ein solches Minimum herabsetzte, daß es damit oft gelingt, auch ohne Mariottesche Flasche, also ohne jegliche Rücksicht auf herrschende Druckverhältnisse,

wie später begründet werden soll, brauchbare Resultate zu erzielen. Für die Anfertigung von Schlauchverbindungsstücken benutzt man eine dickwandige Qualität von etwa 8 mm im äußeren Durchmesser und einem Lumen von etwa 2—2,5 mm. Engere Lumina sind unvorteilhaft, weil die starke Dehnung der Schläuche über den Ansatzröhrchen ihre Integrität ebenso schädigt, wie überflüssiges, nutzloses Quetschen und Drücken. Die innere Oberfläche muß vollkommen glatt und ohne Spur einer Naht sein. Die Farbe scheint gleichgültig zu sein. Von einem solchen Schlauch schneide man sich für die Verbindung des Schnabels mit dem Chlorcalciumrohre 20 mm lange Stücke, für die Verbindung dieses mit dem Natronkalkapparat Stücke von 25 mm Länge, bringe sie in ein Kölbchen mit geschmolzenem Rohvaselin und evakuire es nach Herstellung einer Verbindung seiner Mündung mit der Wasserstrahlpumpe auf dem siedenden Wasserbade. Sobald das Schäumen nachgelassen hat, läßt man wieder Luft ein, um dem geschmolzenen Vaseline die Möglichkeit zu geben, in alle, auch die feinsten Hohlräume einzudringen. Dieses Auspumpen und Lufteinlassen wird so lange wiederholt, bis beim höchsten erzielbaren Vakuum keine Blasen mehr aus den Schläuchen aufsteigen. Dieser Imprägnierungsvorgang beansprucht $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Hierauf läßt man die Schläuche noch warm abtropfen, wischt sie innen und außen ab und versieht sie, um ihnen einerseits eine größere Starrheit zu geben und um sie andererseits gegen überflüssiges, wenn nicht schädliches Quetschen und Drücken zu schützen, mit einer starren Papierhülle. Diese fertigt man am besten so an, daß man sich Schreibpapierstreifen schneidet, die etwas breiter sind, als der Länge des jeweiligen Schlauchstückes entspricht. Diese Streifen bestreicht man an ihrer ganzen Fläche mit einem Klebemittel, am besten mit Kleister, und rollt nach erfolgter Durchfeuchtung des Streifens das betreffende Schlauchstück, an einem Ende beginnend, so ein, daß das Papier faltenlos und ohne irgendeinen Zwischenraum zu bilden den Schlauch in 5- bis 10facher Lage umhüllt. Nach 24stündigem Trocknen an einem kühlen Ort schneidet man die beiderseits vorstehenden dicken Papierränder mit einer scharfen Schere ab und verwahrt die Schläuche gebrauchsfertig an der Waage. Vor jedesmaliger Anwendung sind sie mit einem auf einen Draht aufgewickelten dünnen Wattebäuschchen, das mit einer minimalen

Glycerinmenge imprägniert ist, innen auszuwischen. Es ist notwendig, danach mit einem trockenen, faserlosen Wattewickel durchzufahren, um jeglichen Überschuß von Glycerin zu entfernen.

Nichts ist nach dem Gesagten vielleicht näherliegend als der Gedanke, alle die geschilderten unangenehmen Eigenschaften der Schlauchverbindungen dadurch auszuschließen, daß man an ihrer Statt die Aneinanderfügungen der einzelnen Apparate durch Schiffe vornimmt. So bestechend dieser Gedanke im ersten Momente seinerzeit auf mich wirkte, so sehr habe ich ihn schon in der allerersten Zeit der Entwicklung der Mikroanalyse auf Grund reiflicher Überlegung ablehnen müssen und erkannt, daß der Mikroanalyse im allgemeinen durch Vermeidung von Schiffen meist mehr gedient ist. Es freute mich daher außerordentlich, aus einem Schreiben des leider verstorbenen Schrader in Heidelberg vom 17. März 1917 zu entnehmen, daß er als erster die Verbindung durch Schiffe durchgeführt hat und sich überzeugen konnte, daß der Erfolg kein anderer war als der mit Kautschukschlauchverbindungen, die nach meinen Angaben behandelt und gehandhabt wurden. Trotzdem haben später Ernst Müller und Hertha Willenberg¹ und andere die Aneinanderfügung der Apparate mit Schiffen beibehalten. Ich glaube, daß sich diese Neuerungen auf die Dauer nicht werden behaupten können, schon deshalb nicht, weil die Kautschukverbindungen bei gleicher Leistungsfähigkeit ungleich billiger sind als Schiffe, die im Falle eines Bruches wahrscheinlich die Erneuerung der ganzen Garnitur notwendig machen. Auf die größere Schwierigkeit exakten Abwischens ist überdies schon früher hingewiesen worden.

Bemerken will ich noch, daß gegenwärtig die Firma Paul Haack in Wien einen für diese Zwecke in bezug auf Qualität und Dimension ausgezeichneten Schlauch in Handel bringt. Er ist von dort, sowohl im nicht imprägnierten als auch im schon imprägnierten Zustande zu beziehen. Infolge seiner etwas größeren Starrheit ist es sogar überflüssig, ihn mit Papier zu umhüllen.

Über die bei der Ausführung der Analyse erforderlichen Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse.

Aus einigen im voranstehenden schon eingestreuten Bemerkungen geht hervor, daß für die quantitative Überführung einer organischen Substanz in die Endprodukte der Verbrennung eine gewisse minimale Berührungsdauer der entstehenden Gase und Dämpfe mit den glühenden Teilen der Rohrfüllung erforderlich ist, d. h. daß die Gasstromgeschwindigkeit im Verbrennungsrohr einen gewissen maximalen Wert nicht überschreiten darf. Durch zahlreiche Analysen anerkannt schwer verbrennlicher Substanzen, insbesondere des Cholesterins, Anthrachinons und ähnlicher Körper wurde ermittelt, daß bei der Gasstromgeschwindigkeit von 3—4 ccm in der Minute die Verbrennung sicher vollständig ist.

¹ Müller, Ernst u. Hertha Willenberg: J. f. prakt. Chem. Bd. 99, S. 34—44. 1919.

Eine Unzahl blinder Versuche hat ergeben, daß trotz Anwendung einwandfreien Sauerstoffes und gealterter Schläuche für die Zufuhr der Gase Gewichtszunahmen der beiden Absorptionsapparate erfolgen, wenn in ihnen ein stark verminderter Druck herrscht. Hingegen fielen die gefundenen Zahlen an und für sich leicht verbrennlicher Körper zu niedrig gegenüber der Theorie aus, wenn in den Absorptionsapparaten, insbesondere aber an der Verbindungsstelle zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorcalciumrohr ein höherer Druck herrschte, als der Barometerstand. Es machte den Eindruck, als ob in dem ersten Falle durch die erwärmte Kautschukverbindung Kohlendioxyd und Wasser eingesaugt und in dem anderen Falle diese beiden verlorengegangen wären.

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

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

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

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

Die Anwendung der Mariotteschen Flasche ermöglicht es uns, auch bei mangelhafter Dichte der Kautschukverbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr, die aus der Verbrennung

der zu analysierenden Substanz hervorgehenden Produkte ohne Verlust und ohne fälschlichen Zuwachs in den Absorptionsapparaten immer noch sicher zu gewinnen.

Die Mariottesche Flasche ist also eine Sicherheitsvorkehrung¹, welche uns in die Lage versetzt, völlig unbesorgt um die exakte Dichte der Verbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr an die Analyse heranzutreten, und bietet uns noch manche andere Vorteile:

1. können wir nach erfolgter Verbrennung der Substanz genau die Luftmenge an dem abtropfenden Wasser messen, wodurch wir die Gewähr dafür haben, daß auch alles bei der Verbrennung entstandene Wasser in das Chlorcalciumrohr hinübergetrieben worden ist, was sonst ohne Mariottesche Flasche bei wasserstoffreichen Verbindungen kaum gelingen würde, da das in die undichten Stellen unter dem Überdruck hineingetriebene Wasser daraus kaum mehr restlos zu gewinnen ist;

2. gestattet sie uns eine bequeme Eichung des Blasen Zählers;

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

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

Vergegenwärtigen wir uns die Druckverhältnisse in dem ganzen System, so wird der im Druckregler durch die Niveaudifferenz angezeigte Gasdruck von da angefangen bis in das Verbrennungsrohr zu der Stelle, wo der dreifache Asbestpfropf (Bremspfropf) hinter dem Bleisuperoxyd sitzt, annähernd ungeschwächt fortbestehen. Infolge der hohen Gasreibung, die dieser Pfropf hervorruft, gestattet er einerseits in gleichen Zeiten nur gleichen Gasquantitäten den Durchtritt und bedingt andererseits einen plötzlichen Druckabfall, der annähernd ungeändert bis zur ersten Verjüngung des Chlorcalciumrohres zur Abszissenachse parallel verlaufend vorzustellen ist. Denken wir uns den Barometerstand in einem rechtwinklig geradlinigen Koordinatensystem mit der Ordinate Null eingetragen, so würde, wenn der Schnabel des Verbren-

¹ Höchst bemerkenswert ist, daß A. Schöller (Z. angew. Chem. 34. Jahrg., Nr. 93, S. 582, vom 22. Nov. 1921) die Vorteile der Mariotteschen Flasche selbst für die Blumerschen Absorptionsapparate betont, die dem Gasstrom doch nur einen sehr geringen Widerstand entgegensetzen.

nungsrohres offen stünde, also kein Absorptionsapparat daran angeschlossen wäre, das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und Schnabelspitze annähernd mit der Abszissenachse zusammenfallen. Fügen wir aber die Absorptionsapparate an den Schnabel an, dann wird infolge der unvermeidlichen hohen Gasreibung in den Apparaten die Geschwindigkeit des Gasstromes eine geringere und infolge des gesteigerten Innendruckes die Drucklinie mit einer positiven Ordinate parallel zur Abszissenachse verlaufen. Um diese positiven Ordinatenwerte wieder auf den Wert Null an dieser Stelle zu bringen, um also das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und erster capillarer Verjüngung des Chlorcalciumrohres wieder in die Abszissenachse zu verlegen, ist es notwendig, am Ende des Natronkalkrohres einen verminderten Druck konstant wirken zu lassen. Diese Überlegungen führten eben zur Anwendung der Mariotteschen Flasche, deren Handhabung zur Herstellung der erforderlichen Druck- und Gasgeschwindigkeitsverhältnisse in den nachstehenden drei Regeln angeführt werden soll.

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

2. Nach Lösen der Verbindung mit der Mariotteschen Flasche stellt man den Druckregler so ein, daß man die unter 1. ermittelte Blasenfrequenz dadurch wieder erzielt. Dieser Bedingung entspricht nur eine einzige Stellung des Druckreglers, die für dieses Rohr von nun ab beibehalten werden muß.

3. Wenn nun die Absorptionsapparate ohne die Mariottesche Flasche bei Beginn der Verbrennung angefügt werden, so tritt eine Verlangsamung der Blasenfrequenz ein. Durch Verbindung der Mariotteschen Flasche mit den Absorptionsapparaten und Handhabung ihres „Hebels“ überwindet man die Reibungswiderstände der Absorptionsapparate in dem Maße, daß dieselbe Blasenfrequenz wieder zustande kommt, wie sie in 1. und 2. ohne Absorptionsapparate festgestellt wurde. Weiter soll bemerkt werden, daß ein um etwa 5—10 mm stärkeres Saugen mit der Mariotteschen Flasche weniger nachteilig ist als das Zustandekommen

eines positiven Innendruckes in den Absorptionsapparaten, was leicht zu Kohlenstoff- und Wasserstoffverlusten führt, während ein etwas stärkeres Saugen bei tadellosen Kautschukverbindungen eher noch korrekte Werte liefert, weil der imprägnierte Schlauch fast nichts abzugeben vermag und weil sich zum negativen Innendruck der Absorptionsapparate noch die konzentrisch wirkenden elastischen Schlauchkräfte addieren, um kleine Undichtigkeiten zu verschließen. Hingegen erhält man bei etwas schadhaft gewordenen Kautschukverbindungen, und dies betrifft namentlich das Stück zwischen Schnabel und Chlorcalciumrohr, bei noch stärkerem Saugen mit der Mariotteschen Flasche unbedingt zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Aus dem Gesagten geht wohl deutlich hervor, welche hohe Wichtigkeit den Eigenschaften der Schlauchverbindungsstücke beizulegen ist und daß wir in ihrer Imprägnierung einerseits und der richtigen Anwendung der Mariotteschen Flasche andererseits die Mittel besitzen, ihre Mängel erfolgreich zu bekämpfen. Da uns infolge des Weltkrieges immer minderwertigere Schlauchqualitäten zur Verfügung gestanden sind, so scheint mir die Betonung dieser Umstände heute noch besonders wichtig.

Für die Zukunft, in der uns wieder erstklassiges Schlauchmaterial zugänglich sein wird, möchte ich anführen, daß wir vielleicht eher noch auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche, als auf die Imprägnierung werden verzichten können. In diesem Falle hat man als sichernden Abschluß gegen feuchte Luft an das Natronkalkrohr nur jenes kleine senkrecht hängende Chlorcalciumrohr mit zwei rechtwinklig gebogenen Ansatzröhrchen mittels eines Schlauchstückes anzufügen, das wir bisher immer am Ende des Schlauches der Mariotteschen Flasche zu demselben Zwecke verwenden. Hervorzuheben ist, daß an diesem Chlorcalciumrohr (Abb. 11) die rechtwinklig gebogenen Ansatzröhrchen keinerlei capillare Verengungen oder sonstige Stromhindernisse bieten dürfen, weil nach dem Gesagten jede Druckerhöhung zu vermeiden ist. Aus demselben Grunde ist auch das Anbringen eines Blasen Zählers an dieser Stelle nicht ratsam und außerdem überflüssig.

Das Ergebnis sämtlicher Bemühungen ist eine Apparatanordnung, in der auf Grund theoretischer Überlegungen eine Reihe

von Bedingungen in weit vollkommenerer Weise erfüllt ist, als dies bei der bisher noch allgemein üblichen Makroanalyse zutrifft. Sie ermöglicht es, die Gase mit einer ganz bestimmten, leicht einstellbaren, empirisch ermittelten Stromgeschwindigkeit aus dem Verbrennungsrohr austreten zu lassen und gewährleistet dadurch, daß jedes Stoffteilchen während einer bestimmten, stets gleich langen Zeitdauer mit der als allgemein zweckentsprechend erkannten Rohrfüllung („Universalfüllung“) in Berührung bleibt. Dies wurde durch einen nahe der Austrittsstelle der Gase aus dem Verbrennungsrohr angebrachten Bremspfropf erzielt. Seine Wirkung ist eine wesentlich andere, als die einer Quetschhahnregulierung der Gase an der Eintrittsstelle in eine Verbrennungsröhre, in der keinerlei Stromhindernisse angebracht sind, denn diese Anordnung sorgt höchstens nur für eine Gleichmäßigkeit der Einströmung, nicht aber für eine gleichmäßige Berührungsdauer mit der glühenden Rohrfüllung. Da die genannten Leistungen des Bremspfropfes nur bei gleichbleibendem Druck möglich sind und dieser durch einen an und für sich schwer und unsicher zu handhabenden Quetschhahn nicht immer leicht zu erreichen ist, wurde dies durch Anwendung eines kleinen gläsernen Glockengasometers (Druckregler) erzielt, der jederzeit den für die beabsichtigte Geschwindigkeit erforderlichen Druck zu kontrollieren gestattet und seine Überschreitung ganz unmöglich macht.

Die Anstellung blinder Versuche

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

Der blinde Versuch wird so angestellt, wie im Ernstfalle eine Analyse, nur mit dem Unterschiede, daß man kein Schiffchen einführt und auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche aus dem Grunde verzichtet, weil von einem etwaigen Gewichtszuwachs des Natronkalkrohres auch ohne Druckausgleich durch die Mariottesche Flasche nur ein verschwindend kleiner Teil verlorengehen kann. Da man stets aus flüssiger Luft bereiten Bombensauerstoff und aus dem Freien genommene Luft zur Füllung der Gasometer nimmt, sowie auch als Zuleitungen nur gealterte Schläuche verwendet, so kommt der blinde

Versuch eigentlich heute nur mehr zur Beurteilung dafür in Anwendung, ob ein frisch gefülltes oder schon lange nicht mehr gebrauchtes Rohrgenügend lange ausgeglüht worden ist. Namentlich bei frisch gefüllten Röhren beobachtet man oft nach vielstündigem Ausglühen ganz beträchtliche Zuwächse des Chlorcalcium- und Natronkalkrohres. In diesem Falle ist die Ursache des Gewichtszuwachses beim Natronkalkrohr zweifellos auf das Bleisuperoxyd zurückzuführen, welches außer der Eigentümlichkeit, Wasser adsorbiert zu halten, auch die Eigenschaft hat, die letzten Anteile von Salpetersäure, die bei seiner Reinigung benützt worden sind, lange zurückzuhalten.

Aus diesem Grunde glühen wir mit feinkörnigem Bleisuperoxyd neugefüllte Röhren im raschen Luft- oder Sauerstoffstrom, bevor der erste Blindversuch angestellt wird, mindestens sechs Stunden lang aus, bei Füllung mit Bleisuperoxydasbest mindestens zwei Stunden. Auch das Bleichromat scheint zu solchen Zuwächsen Anlaß geben zu können, wenn es nicht vor dem Einfüllen in einer Schale tüchtig ausgeglüht worden ist.

Nicht jeder Gewichtszuwachs der Absorptionsapparate ist ein Beweis für einen mangelhaften Zustand der Rohrfüllung oder der Gase und ihrer Zuleitungswege, sondern auch andere Einflüsse, die ganz besondere Beachtung verdienen, können derartige fehlerhafte Gewichtszuwächse verursachen. Von diesen sind in erster Linie anzuführen: überflüssig starkes Glycerinieren der Schlauchverbindungsstücke und mangelhaftes oder fehlerhaft ausgeführtes Abwischen der Absorptionsapparate nach Beendigung des Versuches. Gerade dieser Umstand ist beim Anfänger oft Ursache zu hoher Analysenwerte. Außer diesen groben Fehlern sei aber hier noch ganz besonders auf zwei Einflüsse hingewiesen, die auch den Geübten unvermutet in Verlegenheit setzen können. Das ist erstens eine wesentlich tiefere Temperatur des Wägungsraumes, wodurch es beim Abkühlen der Apparate zur Aspiration feuchter Zimmerluft kommt, und zweitens eine mangelhafte Übereinstimmung in der Trocknungsfähigkeit der Füllung beider Absorptionsapparate und der Füllung des U-Rohres mit dem Blasenähler. Lange blieb uns dieser Einfluß unerkannt, weil bei dem oftmaligen Gebrauch die Füllungen unserer Apparate in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen gewechselt wurden. Ganz anders steht aber die Sache, wenn gefüllte Apparate längere Zeit unbenützt, wenn gleich mit Schlauchkappen verschlossen, liegenbleiben. Dann

kommt es zu einer Ausgleichung des Wassergehaltes im ganzen Bereiche ihrer Füllung, so daß z. B. in einem solchen benützt gewesenen Chlorcalciumrohr Wasser von der Eintrittsstelle des Gasstromes gegen die Austrittsstelle hin wandert und daß bei neuerlicher Benützung der durchtretende Gasstrom nicht mehr jenen Grad von Trockenheit erlangt, der ursprünglich damit zu erzielen war und endlich daß ein daran angeschlossenes, aber vollkommen frisch gefülltes Natronkalkrohr einen mehr oder weniger beträchtlichen Gewichtszuwachs im blinden Versuch erfährt. Wiederholt man in einem solchen Falle unter sonst korrekten Bedingungen den blinden Versuch mit vertauschten Absorptionsapparaten, so wird wohl das an den Schnabel des Verbrennungsrohres in diesem Falle anstoßende Natronkalkrohr einen Gewichtszuwachs, das Chlorcalciumrohr hingegen keinen anzeigen, und eine mit diesen Apparaten sonst korrekt ausgeführte Analyse wird einen auffallend niedrigen Wasserstoffwert und einen viel zu hohen Kohlenstoffwert aufweisen. Ist hingegen im Chlorcalciumrohr die Füllung erneuert worden, im Natronkalkrohr aber trotz wiederholten Gebrauches nur der Natronkalk und nicht das Chlorcalcium, und hat das schon belastete U-Rohr auch keinerlei Neufüllung erfahren, so wird man mit solchen Apparaten im blinden Versuch einen beträchtlichen Gewichtszuwachs am neugefüllten Chlorcalciumrohr feststellen können, während das Natronkalkrohr keinerlei Zuwachs aufweisen wird. Annähernd dasselbe Verhalten wird sich darauf aber auch im blinden Versuch mit vertauschten Absorptionsapparaten zeigen, und eine mit solchen Apparaten ausgeführte Analyse wird trotz richtiger Ausführung zu hohe Wasserstoffwerte und zu niedrige Kohlenstoffwerte zeigen.

Aus diesem Grunde benützen wir zur Füllung der Absorptionsapparate wie des U-Rohres mit dem Blasenähler stets dasselbe hirsekorngroße Chlorcalciumpräparat aus einer und derselben Flasche mit eingeriebenem, vaselinierem Stöpsel. Man scheue nicht die Mühe, nach jeder mehrwöchigen Arbeitsunterbrechung die Absorptionsapparate sowohl wie das U-Rohr mit dem Blasenähler vollkommen neu zu füllen. Man erspart sich durch diese kleine Aufmerksamkeit viele bittere Enttäuschungen¹.

¹ An dieser Stelle sei wieder auf die sorgfältige Arbeit von Böck und Beaucourt hingewiesen: Mikrochemie Bd. 6, S. 133. 1928.

Verschiedene Betrachtungen.

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

Die Fehler, die im Gewichte des Natronkalkrohres bei Verwendung nicht imprägnierter, etwas poröser, aber durchaus noch nicht schwer beschädigter Schlauchverbindungen infolge Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche entstehen, betragen bis zu 0,05 mg. Es ist klar, daß unter diesen Umständen brauchbare Analysenresultate bei Substanzmengen unter 5 mg nur dann zu erhalten sind, wenn man sich im Bereiche von sich kompensierenden Fehlern bewegt, wenn z. B. die Gase nicht einwandfrei sind, oder wenn nicht gealterte, gute, neue Kautschukschläuche für die Gaszuleitung oder endlich wenn Absorptionsapparate zur Verwendung kommen, die annähernd gerade jene Zunahme während der Auskühlungsdauer zeigen, die den Fehlbetrag wegen Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche ausgleichen.

Bei Anwendung größerer Substanzmengen, etwa 10 mg, wird aber der besprochene Einfluß schon so klein werden, daß die dadurch bedingten Abweichungen der gefundenen Zahlen weit innerhalb der zulässigen Fehlergrenze fallen.

Folgende Überlegungen erhärten die Richtigkeit dieser Anschauung: bei Verwendung von 2,727 mg Substanz entspricht 0,01 mg Kohlendioxyd 0,1 % Kohlenstoff. Da es der Geübte dahin bringen wird, mit meinen Absorptionsapparaten eine reproduzierbare Gewichtskonstanz bis auf 0,005 mg zu erzielen, so wird es verständlich, daß unter Berücksichtigung aller von mir erhobenen Einflüsse bei Verbrennung von rund 1,000 mg noch korrekte Analysenwerte gefunden worden sind; denn bei Anwendung von 1,363 mg entspricht ein Fehler von 0,005 mg im Gewichte des Natronkalkrohres erst einer Abweichung von 0,1 % Kohlenstoff im Resultate.

Um wieviel weniger die verschiedenen Fehlerquellen das Analysenresultat bei vergrößerter Substanzmenge ändern können, lehrt dieselbe Betrachtungsweise: bei Verwendung von 11,908 mg Substanz bedingt erst ein Falschgewicht von 0,04 mg Kohlendioxyd einen Fehler von 0,1 % Kohlenstoff, bei 13,655 mg ein Fehler von 0,1 mg (!) Kohlendioxyd erst eine Abweichung von 0,2 % im Kohlenstoffwerte. Unter diesen Umständen, d. h. bei 13,6 mg Einwaage können wir aber schon frisch entwickelten Sauerstoff heiß durch einen Kautschukschlauch in den Vorratsgasometer einleiten und neue, nicht gealterte Kautschukschläuche verwenden, ohne gerade befürchten zu müssen, daß die erlaubte Fehlergrenze wesentlich oder überhaupt überschritten werde.

So sehr diese Überlegungen zugunsten der Vergrößerung der Substanzmengen sprechen, geben trotzdem andere Umstände den kleinen Substanzmengen im Bereiche von etwa 2—5 mg den Vorzug. Dieser Fall tritt namentlich dann ein, wenn neben Stickstoff auch Halogene und Schwefel am Aufbau der zu analysierenden Substanz beteiligt sind, weil das restlose Zurückhalten jener im Natronkalkrohr absorbierbaren Gase bei Anwendung dieser kleineren Einwaagen, selbstverständlich unter Einhaltung aller ermittelten notwendigen Bedingungen, bei meiner Art der Rohrfüllung so sicher erfolgt, daß die Leistungsfähigkeit der Füllung die längste Lebensdauer eines solchen Verbrennungsrohres (zwischen 200 und 300 Analysen) weit überdauert. Bei Verbrennung größerer Mengen solcher Substanzen würde sich aber die Füllung vorzeitig erschöpfen. Auch wenn wir von der Dauerhaftigkeit des Rohres und seiner Füllung vollkommen absehen, ist der Umstand allein, daß die Verbrennung größerer Substanzmengen die Aufmerksamkeit des Experimentators überflüssigerweise länger beansprucht, so daß es infolge Ungeduld oft leicht zu Fehlern schwerster Art kommt, Grund genug, die kleineren Einwaagen zu bevorzugen.

Es ist ganz selbstverständlich, daß die Schlauchverbindungsstellen bei Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche unter um so größerem Drucke stehen, je größer die Gasstromgeschwindigkeit ist, und daß der Unterschied gegenüber dem Barometerstande um so mehr verschwinden wird, je geringer die Geschwindigkeit der im ganzen System sich bewegendenden Gase ist. Daraus folgt aber, daß man bei der außerordentlich geringen Gasgeschwindig-

keit von etwa 1—2 ccm in der Minute auch bei nicht ganz einwandfreien Schläuchen schon auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche bei der Analyse verzichten kann; denn bei dieser Gasgeschwindigkeit bleibt die Frequenz der Blasenfolge im Blasen-zähler fast gleich, ob nun die Absorptionsapparate an das Verbrennungsrohr angefügt sind oder nicht. Die Anwendung einer so geringen Gasstromgeschwindigkeit (1—2 ccm in der Minute) empfiehlt sich aber aus dem Grunde nicht, weil es dabei sehr schwierig ist, die aus der Verbrennung der Substanz hervorgehenden Gase und Dämpfe in der Stromesrichtung abzuführen und es oft vorkommt, daß sie in der umgekehrten Richtung, insbesondere bei sublimierenden Körpern leicht zurückschlagen. Bei einer Gasstromgeschwindigkeit von 3—4 ccm in der Minute, wie wir sie stets mit größtem Vorteil anwenden, kommt es aber schon zu einer Druckerhöhung an den Kautschukverbindungen, die sich sehr gut aus der sehr merklichen Herabminderung der Blasenfrequenz nach Anfügen der Absorptionsapparate erschließen läßt. Die geringste Mangelhaftigkeit der Kautschukverbindungen, wie feinste capillare Undichtigkeiten, wird durchströmendem Kohlendioxyd einen willkommenen Anlaß bieten, in eben schon merklicher Menge auf Abwege zu geraten. Demzufolge wird in einem solchen Falle, wenn der blinde Versuch auch völlig korrekte Werte, d. h. keinerlei Zuwachs, insbesondere am Natronkalkrohr aufweist, eine ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche im übrigen korrekt ausgeführte Analyse einer reinen Substanz einen gegenüber dem theoretischen Werte mindestens um einige zehntel Prozent zu niedrigen Kohlenstoffwert liefern.

Anders steht hingegen die Sache, wenn trotz Anwendung einiger Sorgfalt auch nach längerem Ausglühen des hergerichteten Verbrennungsrohres der blinde Versuch noch immer einen geringfügigen Gewichtszuwachs des Natronkalkrohres aufweist, weil irgendwo im ganzen System noch eine Kohlenstoffquelle sich befindet, sei es, daß statt frischer Luft mit Dämpfen organischer Lösungsmittel geschwängerte Laboratoriumsluft in den Luftgasometer eingefüllt wurde oder daß nicht sorgfältig gealterte Schläuche angewendet worden sind, oder daß das Bleisuperoxyd oder vielleicht auch das Bleichromat ihre saueren Bestandteile noch nicht vollkommen abgegeben haben. In einem solchen Falle wird eben der blinde Versuch mit und ohne Mariottesche Flasche

noch einen Gewichtszuwachs bis etwa zu 0,03—0,05 mg aufweisen, die im übrigen korrekt durchgeführte Analyse einer einheitlichen Substanz bei richtiger Anwendung der Mariotteschen Flasche einen um einige zehntel Prozente gegenüber der Theorie höheren Kohlenstoffwert zeigen, hingegen die Analyse derselben Substanz ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche einen mit dem theoretischen Werte ziemlich scharf übereinstimmenden Kohlenstoffwert aufweisen. Es ist klar, daß dieser richtige Wert nur dem Umstande zu verdanken ist, daß zwei mit entgegengesetzten Vorzeichen versehene Fehler einander kompensieren.

Außer der Herabsetzung der Stromgeschwindigkeit gibt es aber noch ein zweites Mittel, um eine Druckbelastung der Kautschukverbindungen in ihrem Innern zu vermeiden: die Herabsetzung der Stromhindernisse in den Absorptionsapparaten. Diese Herabsetzung erfolgt mit Leichtigkeit dadurch, daß die capillaren Verjüngungen der Ansatzröhrchen sowie die capillaren Öffnungen in ihren beiden Glaswänden, welche zu den füllenden Innenraum gegen die Vorkammern abgrenzen, etwas weiter gemacht werden. Diese Erweiterung des Strombettes an den genannten Stellen hat aber notwendigerweise eine größere oder geringere Schädigung der Gewichtskonstanz solcher Apparate zur Folge. Man kann allerdings Absorptionsapparate mit verhältnismäßig weiteren Durchtrittsstellen, also geringerem Widerstand dann lange gewichtskonstant erhalten, wenn man ihre Vorkammern größer macht. Dieses Kompensationsmittel kann aber aus verschiedenen Gründen nur in beschränktem Maße angewendet werden, da die Vergrößerung der Vorkammerräume eine Reihe anderer Unbequemlichkeiten und Einflüsse nach sich zieht: so erfordert z. B. die Vertreibung des Wassers aus der Vorkammer des Chlorcalciumrohres in dessen Innenraum dann mehr Aufmerksamkeit während der Analyse. Eine große Vorkammer am anderen Ende, die sich während des Auskühlens an der Waage vor Ausführung der Analyse mehr oder weniger leicht mit feuchter Luft gefüllt hat, würde durch deren Übertritt in das Natronkalkrohr während der Analyse eine merkliche und fehlerhafte Gewichtszunahme bedingen. Nur die an der Austrittsstelle des Gasstromes befindliche Vorkammer des Natronkalkrohres kann, ohne daß man einen schädlichen Einfluß befürchten müßte, stark vergrößert werden. Solche Apparate zeichnen sich sogar durch ganz besonders große

Gewichtskonstanz aus. Für die Vorkammer der Eintrittsstelle des Gasstromes am Natronkalkrohr, also für den Innenraum seines Stöpsels, gilt aber dieselbe Überlegung, wie für den Stöpselraum des Chlorcalciumrohres. Aus der Erfahrung hat sich nun ergeben, daß bei einem Durchmesser der verengten Stellen an den Absorptionsapparaten von 0,2 bis höchstens 0,3 mm die Vorkammern nicht weniger als ein Zwölftel des zur Füllung bestimmten Innenraums betragen sollen, wenn sie eine hinreichend einwandfreie Gewichtskonstanz zeigen sollen. Bei der genannten Dimension der capillaren Durchtrittsöffnungen für den Gasstrom ist die Drucksteigerung im Innern der Apparate nicht mehr sehr beträchtlich; denn die Blasenfrequenz erleidet durch das Anfügen solcher Absorptionsapparate an den Schnabel des Verbrennungsrohres eine nur geringfügige Verminderung und die Analysenresultate, die sich damit ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche erzielen lassen, sind leidlich gut, wenn sonst alle Bedingungen einwandfrei sind: der Kohlenstoffwert ist in der Regel noch gut brauchbar, obwohl ein wenig zu niedrig, der Wasserstoffwert meist weniger befriedigend, weil zu niedrig, denn das Wasser wird an der Verbindungsstelle zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und Chlorcalciumrohr entweder, soweit es schon kondensiert ist, in die feinsten capillaren Ritzen der Schlauchverbindung hineingetrieben oder es diffundiert als Dampf infolge seines niedrigeren Molekulargewichtes gegenüber dem der Kohlensäure (18:44) auf diesen Abwegen in der Schlauchverbindung weiter.

Diese Betrachtungen mögen genügen, um zu zeigen, daß in der Konstruktion der Absorptionsapparate eine Reihe von Bedingungen, mitunter gegensätzlicher Wirkung, berücksichtigt sein müssen, um den vollen Erfolg zu sichern. Merkwürdig dabei ist, daß ich sozusagen instinktiv schon im Jahre 1911 die ersten ihren Zweck vollkommen erfüllenden Absorptionsapparate gebaut habe, und daß erst die vielfachen nachträglichen Abänderungen zu den eben mitgeteilten Erkenntnissen und Ergebnissen geführt haben.

Wählt man die capillaren Durchtrittsöffnungen an den Absorptionsapparaten noch enger als 0,2—0,3 mm, bei sonst gleichbleibenden Dimensionen, also etwa 0,1 mm und darunter, so werden die Verhältnisse infolge wesentlich erhöhter Drucksteigerung im Innern, die sich an der auffallenden Herabsetzung der Blasenfrequenz erkennen läßt, für die quantitative Gewinnung der Ver-

brennungsprodukte noch ungünstiger. Namentlich gilt dies von den beiden capillaren Verjüngungen des Chlorcalciumrohres an seiner dem Schnabel zugekehrten Seite, weil es hier, wenn ihr Durchmesser unter 0,2 mm sinkt, oft sehr leicht zu ihrem völligen Verschuß durch ein Tröpfchen kondensierten Wassers kommt; die dadurch bedingte Unterbrechung der gleichmäßigen Bewegung des Gasstromes zieht meist andere Folgen nach sich, die den Erfolg der Analyse ganz in Frage stellen. Sorgen wir jedoch für eine völlige Druckentlastung im Innern der Absorptionsapparate und damit auch ihrer Schlauchverbindungen, so sind wie mit einem Schläge alle Nachteile verschwunden. Dieselbe Wohltat übt aber die Mariottesche Flasche durch ihre druckentlastende Wirkung auch dann aus, wenn Absorptionsapparate mit weniger engen Durchgangsöffnungen durch etwas mangelhafte, etwa rissig gewordene Schlauchstücke verbunden werden. Solche Mängel sind oft nicht sofort zu bemerken, und daher halte ich die Anwendung der Mariotteschen Flasche nicht nur für den exakteren, sondern auch für den verlässlichsten Weg zum vollen Erfolg, natürlich bei sonst einwandfreien Bedingungen, insbesondere bei voller Reinheit des blinden Versuches in beiderlei Anordnung der Absorptionsapparate.

Überblicken wir die hier gemachten Betrachtungen, so ergibt sich, daß wir auf die erfolgreiche und klaglose Durchführung mikroanalytischer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen stets sicher zu rechnen haben, wenn wir außer für reine Gase und richtige Rohrfüllung dafür sorgen, daß die folgenden Bedingungen strenge eingehalten werden:

1. Der Trockenheitsgrad des in das Verbrennungsrohr eintretenden und des aus den beiden Absorptionsapparaten austretenden Gasstromes muß gleich groß sein. (Gleichwertigkeit des Chlorcalciums im U-Rohr und in den Absorptionsapparaten.)

2. Jedes brennbare Dampfteilchen muß mit der heißen Rohrfüllung die zur völligen Durchführung der beabsichtigten Reaktion erforderliche Zeit in Berührung bleiben. Dies gewährleistet einerseits der Bremspfropf hinter dem Bleisuperoxyd, der in gleichen Zeiten nur gleichen Gasmengen den Durchtritt gestattet, und andererseits der Druck, unter dem bei entsprechender Stellung des

Druckreglers die Gase in das Verbrennungsrohr eintreten (Eintrittsgeschwindigkeit 3—4 ccm in der Minute).

3. Es muß vermieden werden, daß Anteile der Verbrennungsprodukte entweder verlorengehen, oder daß sich ihnen vor Eintritt in die Absorptionsapparate Stoffe anderer Herkunft beigemengen. Die Erfüllung dieser Bedingung hängt ab: a) von der sorgfältigen Auswahl und richtigen Behandlung der Schlauchverbindungsstücke, b) von der Kongruenz der Dimensionen der mit ihrer Hilfe aneinander zu schließenden Glasteile der Absorptionsapparate und des Schnabels und c) davon, daß im Innern dieser Verbindungsstellen kein vom jeweils herrschenden Barometerstande stark abweichender Druck herrscht (richtige Anwendung der Mariotteschen Flasche).

Die Vorbereitung der Substanzen für die Analyse.

A. Feste Körper.

Da die Mehrzahl der zur Analyse gelangenden Körper in der Regel nicht hygroskopisch ist, kann man die Wägung der Substanz meist ohne weiteres im offenen Platinschiffchen vornehmen. Dieses wird in den vorgeschriebenen Dimensionen von der Platinschmelze Heraeus in Hanau a. M. in Handel gebracht. Für Substanzen, die Platin schädigen, wie z. B. stark halogen- und bleihaltige, insbesondere aber alle, die Arsen enthalten, empfiehlt es sich, Mikroschiffchen aus Porzellan oder aus Hartglas zu verwenden. Vor jeder Verbrennung kocht man das Schiffchen in verdünnter Salpetersäure in einem Reagensglase aus, glüht es an einem Platinhäkchen hängend in der Flamme und bringt es auf einen kreisrunden Kupferblock von 40 mm Durchmesser mit oben schwach konkaver Fläche, wo das Schiffchen in wenigen Sekunden die Temperatur des Kupferblockes annimmt. Diese Kupferblöcke stellt man sich am besten in kleine Handexsiccatoren, in denen man die gereinigten, gewogenen Schiffchen mit und ohne Substanz bis zum weiteren Gebrauch geschützt aufbewahrt.

Das vorbereitete Platinschiffchen nimmt man bei der Waage mit dem Kupferblock aus dem Exsiccator, stellt beide neben die linke Waagschale und überträgt es, indem man es mit der gereinigten Pinzette am Griffe faßt, auf die Waagschale. Den Kupferblock hat man vor der Wägung zu entfernen, denn auch etwaige geringe Temperaturunterschiede zwischen ihm und dem Waagen-

inneren können eine Nullpunktverschiebung bedingen. Nach erfolgter Wägung, die hiemit einer Genauigkeit von 0,001 mg mit größter Sorgfalt zu erfolgen hat, überträgt man das Schiffchen auf die rein abgewischte Seite des Analysenheftes und füllt mit Hilfe einer Federmesserspitze eine entsprechende Menge der zu analysierenden Substanz in das Schiffchen ein. In der Regel wird man nicht weniger als 3, aber auch nie mehr als 5 mg Substanz für nötig halten. Größere Mengen zu verbrennen, ist nicht nur überflüssig, sondern unter Umständen sogar nachteilig, weil die Aufmerksamkeit des Experimentators dadurch nur länger in Anspruch genommen wird. In besonderen Fällen wird man aber auch mit kleineren Mengen als 3 mg sein Auslangen finden; hat man sich durch einen blinden Versuch von der Tadellosigkeit sämtlicher Versuchsbedingungen überzeugt, so kann man im Notfalle sogar

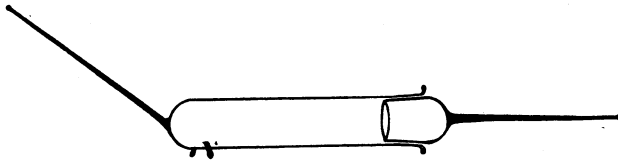


Abb. 12. Wägegläschen. (Natürl. Größe.)

mit weniger als 2 mg Substanz brauchbare, korrekte Zahlen erhalten. Die kleinste Menge, von der bisher eine noch ganz gut stimmende Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ausgeführt worden ist, war rund 1 mg!!

Vor der Übertragung des gefüllten Schiffchens auf die Waage erfaßt man es wieder mit der Pinzette und pinselt es an der Unterseite und an den Seiten der Länge nach mit einem trockenen, durch Klopfen sorgfältig entstäubten Marderhaarpinsel ab, um etwa außen anhaftende Substanzteilchen zu entfernen. Die Wägung des mit der Substanz gefüllten Schiffchens hat mit derselben Genauigkeit wie die erste Wägung des leeren Schiffchens zu erfolgen. Nun bringt man wieder den Kupferblock neben die linke Waagschale, überträgt das Schiffchen auf den Block und beide in den Exsiccator.

Bei hygroskopischen Körpern ist man genötigt, sowohl das leere Schiffchen als auch dieses samt der Substanz in einem Wägegläschen (Abb. 12) unterzubringen. Wegen der hohen Wärmekapazität des Glases sind die Griffe an diesem Wägegläschen sehr

dünn, um den Einfluß des Anfassens an diesen Stellen auf das geringste Maß zu beschränken. Das Wägegläschen selbst soll weder im Exsiccator, noch bei hoher Temperatur getrocknet werden. Man verwahrt es am besten im Waagengehäuse, wo es stets mit richtiger Temperatur und Feuchtigkeitssättigung für die Wägung bereit bleibt.

Ist man genötigt, hygroskopische Substanzen im Vakuum über Schwefelsäure zu trocknen, so empfiehlt es sich, die in das Schiffchen schon eingewogene, noch nicht getrocknete Substanz ins Vakuum zu stellen, denn diese kleine Menge trocknet rascher und eine neuerliche Wasseraufnahme wird durch Wegfallen des nach-

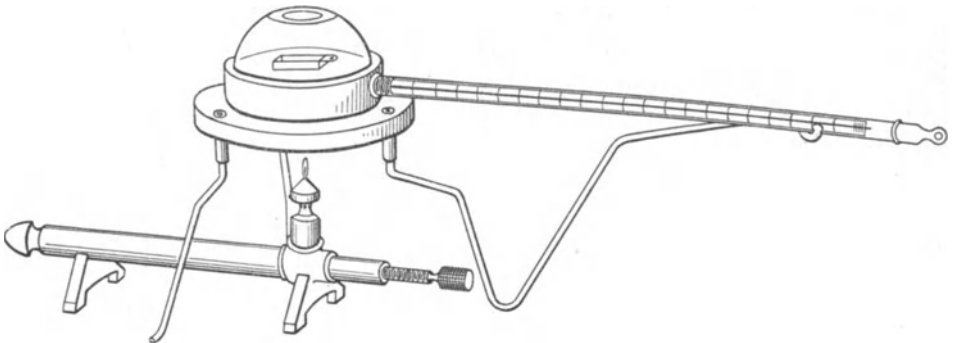


Abb. 13. Trockenblock mit Mikrobrenner und Thermometer in Verwendung.
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

träglichen Einfüllens vermieden, wenn man sich damit beeilt, das Schiffchen rasch in das Wägegläschen einzuführen und dieses zu verschließen.

Hat man die Trocknung bei höherer Temperatur, aber gewöhnlichem Druck durchzuführen, so bedient man sich mit großem Vorteile des sogenannten Trockenblockes (Abb. 13), eines etwas größer dimensionierten Kupferblockes, als es die schon erwähnten Wägeblöcke sind. Er ist ebenfalls mit einer konkaven Oberseite versehen; außerdem hat er eine radiäre Bohrung, in die ein Thermometer mittels eines Asbestpapierstreifens eingesetzt wird. Er ruht auf einem Eternitring, der durch drei Füße in der Höhe von 5 cm über der Tischplatte gehalten wird. Einer dieser Füße ist nach oben verlängert und dient als Stütze für den herausragenden Teil des Thermometers. Die Erwärmung erfolgt durch die entleuchtete Flamme eines unter dem Kupferblock auf der

Tischplatte stehenden Mikrobrenners, seiner eigentümlichen Form und Gestalt wegen auch „Dackelbrenner“ genannt. Das Wesentliche daran ist, daß das Gas aus einer Specksteindüse austritt, wie sie bei den Acetylenlampen Verwendung finden. Infolge der vier seitlichen Bohrungen, die diese Düsen auszeichnen, kommt es zur Beimengung von Luft und daher zur Entleuchtung der Gasflamme. Diese kann durch eine feine Einstellschraube bis auf die Größe eines Stecknadelkopfes, ohne zu verlöschen, verkleinert werden. Infolge dieser Regulierungsmöglichkeit gelingt es innerhalb weniger Grade die Temperatur konstant zu erhalten. Bei der Verwendung, z. B. bei Krystallwasserbestimmungen, wird die im Schiffchen mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen abgewogene Substanz mitten auf die konkave Fläche des Trockenblockes gestellt und mit einem umgekehrten gläsernen Abdampfschälchen bedeckt. Die Temperaturangaben des Thermometers sind bis 150° hinreichend genau; bei höheren Temperaturen erreicht die zu trocknende Substanz nicht mehr die vom Thermometer angegebene Temperatur. Dieser Trockenblock leistet auch bei präparativen Arbeiten außerordentlich gute Dienste, z. B. wenn es sich darum handelt, kleine Mengen noch feuchter Kristallisationen rasch zu trocknen, um deren Schmelzpunkt sofort bestimmen zu können.

In besonderen Fällen hat das Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur zu erfolgen. Dies erreicht man am einfachsten im sogenannten Mikroexsiccator (Abb. 14). Er besteht aus einer 240 mm langen, 10 mm im äußeren Durchmesser messenden Röhre, deren Wandung in ihrer Längsmittle vor der Flamme so stark zusammengestaucht wurde, daß nur eine haarfeine Capillare als Lumen übrigbleibt. In deren eine Hälfte füllt man auf eine mehrfache Lage fest gepreßter Watte gekörntes Chlorcalcium in etwa 50 mm Höhe und hält dieses mit einer neuerlichen Lage gepreßter Watte fest.

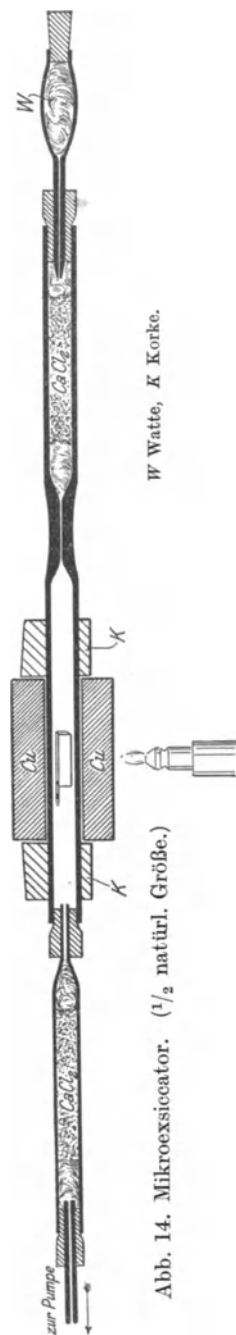


Abb. 14. Mikroexsiccator. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

Die offene Mündung dieser Röhrenhälfte verschließt man mit einem passenden Kautschukschlauch, durch den eine haarfeine Thermometercapillare hindurchgesteckt ist. An dieser befindet sich überdies noch eine olivenförmige Auftreibung, die mit festgestopfter Watte ausgefüllt wird. Die leer gebliebene Hälfte besagter Röhre dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu trocknenden Substanz. Ihr offenes Ende wird ebenfalls mit

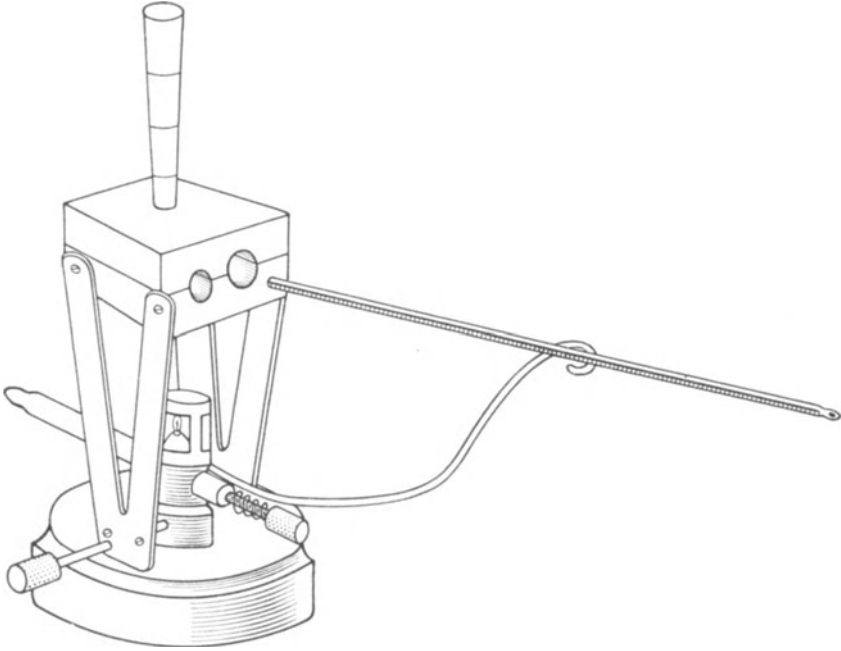


Abb. 15. Sog. Regenerierungsblock. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

einem Kautschukschlauchstück dicht verschlossen, durch den das eine Ende eines kleinen mit Chlorcalcium gefüllten Rohres gesteckt ist. Sein anderes Ende dient zum Anschluß an die Pumpe. Evakuiert man nun, so sinkt der Druck in dem Raume, in dem sich die zu trocknende Substanz im Schiffchen befindet, auf jenes Minimum, welches die verwendete Wasserstrahlpumpe überhaupt zu erzielen vermag, vorausgesetzt, daß die früher genannten Capillaren fein genug sind. Sie sollen ja nur eine minimale, aber beständige Bewegung im Trocknungsraume durch Eintritt kleinster Mengen getrockneter Luft gestatten. Das Erhitzen

der Substanz im Mikroexsiccator erfolgt durch dessen Einlegen in den Kupferblock (Regenerierungsblock), der auch zum Trocknen der Halogenröhrchen Verwendung findet und dort des näheren beschrieben ist (Abb. 15). Um daselbst ein Rollen um die Längsachse und damit ein Umfallen des Schiffchens zu verhindern, sind über der Röhrenhälfte mit der zu trocknenden Substanz zwei streng passende Korke angebracht, die durch festes Anpressen an den Kupferblock eine Drehung unmöglich machen. Überdies sind an beide Korke Flächen angefeilt, die es ermöglichen, den Mikroexsiccator samt Schiffchen und Substanz auf die Tischplatte zu legen, ohne daß er rollt.

Nach Anlegen eines Schraubenquetschhahnes an den Pumpenschlauch stellt man die Pumpe ab und wartet einige Minuten, um den Druckausgleich erfolgen zu lassen, bringt den noch warmen Mikroexsiccator zur Waage, entfernt das Chlorcalciumrohr mit dem Kautschukschlauch aus der Mündung, zieht das Platinschiffchen mit einem Platinhaken etwas vor, um es mit der Pinzette fassen zu können, überträgt es rasch in das schon bereitstehende offene Wäagegläschen und verschließt es dann sofort. Nach Ablauf einer entsprechenden Wartezeit von etwa 5 Minuten kann die endgültige Wägung erfolgen.

B. Flüssigkeiten.

Für die Verbrennung von Flüssigkeiten bereitet man sich durch Ausziehen von alten, gereinigten Reagensgläsern Capillaren, deren innerer Durchmesser etwa 1 mm beträgt. Ihre weitere Bearbeitung erfolgt über einer kleinen, fast leuchtenden Bunsenflamme. Während man eine solche Capillare an ihren beiden Enden in den Händen hält, schmilzt man entsprechend der beistehenden Zeichnung (Abb. 16) die Glasmasse in der Mitte zu einem Tropfen zusammen (*a*), zieht diesen zu einem massiven Stab von etwa 25 mm aus (*b*), den man in der Mitte durchschmilzt (*c*). Dadurch zerfällt das Ganze in zwei gleiche Hälften, deren jede aus einer einseitig offenen, mit einem massiven Handgriff versehenen Capillare besteht. Das Ende des Handgriffes schmilzt man zu einem runden Kügelchen zusammen. In die Capillare bringt man ein Kryställchen chlorsaures Kali bis an das geschlossene Ende derselben und fixiert es daselbst durch vorsichtiges Anschmelzen (*d*). Etwa 6 mm vom geschlossenen Ende entfernt erweicht man das Glas der

Capillare und zieht es außerhalb der Flamme rasch zu einer haarfeinen, etwa 10—15 mm langen Capillare aus, deren Ende man durch Abbrechen offen hält (*e*). Von dem wirklichen Vorhanden-

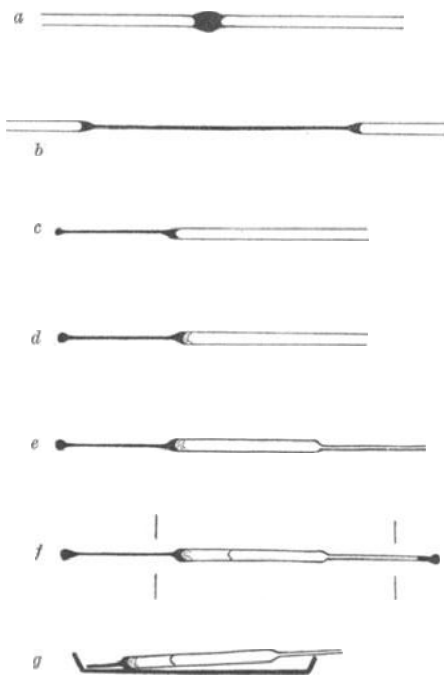


Abb. 16. Anfertigung der Capillare zum Abwägen der Flüssigkeiten. (Natürl. Größe.)

a) Bildung eines Glastropfens in der Mitte, *b*) dessen Ausziehen, *c*) eine Hälfte des in der Mitte durchgeschmolzenen Stückes, *d*) nachdem ein Krystall KClO₃ am Boden angeschmolzen und *e*) sein offenes Ende zu einer Capillare ausgezogen worden ist (I. Wägung), *f*) nach dem Einfüllen der Flüssigkeit und dem Zuschmelzen, *g*) die Capillare nach Abschneiden des Griffes und Abbrechen der Spitze auf dem Platinblech liegend, im Momente der Einführung in das Verbrennungsrohr.

sein eines Lumens hat man sich durch Beobachtung mit der Lupe zu überzeugen, bevor man an die erste Wägung schreitet. Nachdem diese mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen erfolgt ist, treibt man durch vorsichtiges Erwärmen des leeren Teiles der Capillare, wobei das chloresaure Kali nicht schmelzen darf, Luft aus und senkt ihre Spitze in die Flüssigkeit, welche nun beim allmählichen Abkühlen aufsteigt. Die eingetretene Flüssigkeitsmenge befördert man, indem man die Capillare zwischen Daumen und Zeigefinger, Spitze aufwärts, Griff abwärts, festhält und mit der Hand kurze Schläge auf das Knie führt, auf den Grund zum chloresauren Kali. Schon etwas leichter gelingt dies, wenn man die gefüllte Capillare mit den drei ersten Fingern der Hand so erfaßt, daß ihre

Spitze gegen die Hohlhand gerichtet ist, und sie bei gestrecktem Arme um das Schultergelenk als Drehpunkt zentrifugiert. Am allerbesten, einfachsten und raschesten erreicht man dies an der Handzentrifuge durch wenige Umdrehungen. Dabei bleiben aber einige restliche Flüssigkeitsanteile in der Capillare selbst sowie an den Wänden ihres Luftraumes haften. Diese müssen durch wiederholtes rasches Durchziehen der leeren Teile der Ca-

pillare durch die Flamme sorgfältig entfernt werden, weil sonst beim Öffnen Verluste unvermeidlich sind. Die feine Spitze schmilzt man zu einem kleinen Knöpfchen zu und bringt das Ganze zur Wägung (*f*). Die Differenz beider Wägungen gibt das Gewicht der eingeschmolzenen Flüssigkeit auf 3 Dezimalen genau an.

In der geschilderten Weise können Flüssigkeiten nicht nur für die Kohlenstoffbestimmung, sondern auch für die Stickstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmungen abgewogen werden. Bei den Halogenbestimmungen hat man statt des chlorsauren Kaliums Ammoniumnitrat zu verwenden. Bei allen Bestimmungen, mit Ausnahme der des Stickstoffes, geht man bei der Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr so vor, daß man in dessen Öffnung ein längeres, schmales, frisch ausgeglühtes Platinblech einführt und die Capillare, nachdem man ihr den Griff abgeschnitten und im letzten Moment die äußerste Spitze mit dem Daumen nagel abgeknipst hat, darauflegt (*g*) und bis an die entsprechende Stelle schiebt.

Für die Stickstoffbestimmung kommt die geöffnete Capillare in ein oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen zu liegen, wie später des genaueren beschrieben werden soll.

Vor einigen Jahren gelang es mir, im Vereine mit Dr. Georgios Petridis aus Alexandrien, auch auf diesem Gebiete insofern einen Fortschritt zu machen, als wir durch geringfügige Abänderungen auch von sehr flüchtigen und tiefsiedenden Flüssigkeiten korrekte Analysen erzielen konnten. Dabei hat es sich als notwendig erwiesen, sowohl dem Stiel als auch der Capillare eine Länge von je 50 mm zu geben. Die Füllung erfolgt bei nahezu horizontaler Lage der ganzen Capillare, indem man ihre Spitze in die betreffende Flüssigkeit eintaucht und nach Erwärmung ihres weiteren Antheiles mit den Fingern durch Auflage dieses auf eine über einem Uhrglas befindliche Kältemischung. Nun überträgt man die Capillare in ein mit Kältemischung gefülltes Zentrifugengefäß, zentrifugiert kurz und schmilzt, während sie sich noch in der Kältemischung befindet, ihre offene Spitze zu. Die Einführung der Capillare in das Verbrennungsrohr erfolgt hier jedoch mit geschlossener Spitze und erhaltenem Griff; jenes um jeglichen Verlust auch im letzten Moment des Einführens zu vermeiden, dies, um nach später eingetretener Eröffnung im geschlossenen Verbrennungsrohre ein Zurückrutschen der ganzen Capillare bis an den

Kautschukstöpsel infolge Rückstoßes der entweichenden Dämpfe zu vermeiden. Nachdem das Verbrennungsrohr mit dem Kautschukpfropfen verschlossen und der Sauerstoff korrekt in Gang gebracht worden ist, kühlt man die Stelle des Verbrennungsrohres, auf der sich die Flüssigkeit befindet, mit einer Kältemischung, und öffnet nach einiger Zeit die verschlossene Spitze der Capillare einfach dadurch, daß man die Flamme des Bunsenbrenners darunter stellt. Der in der Capillare vorhandene Innendruck genügt, um bei eingetretener Erweichung der Spitze diese sanft zu öffnen. Durch Entfernen der Kältemischung entleert sich die Capillare allmählich ihres Inhaltes. Zum Schluß erhitzt man noch kurz die Stelle, wo sich das Kaliumchlorat befindet, um auch die letzte Spur von Substanz der Verbrennung zuzuführen. Auf diese Weise ist es uns in lückenloser Reihe gelungen, Äther korrekt zu analysieren; die Durchführung der Analyse von Äthylchlorid ist auch stets gelungen, nur blieben die gefundenen Werte unter den theoretischen, was ich am ehesten auf eine Verunreinigung des verwendeten Präparates zurückzuführen geneigt bin.

Die Ausführung der Analyse.

Aus Zeitersparnis geht man am besten nach einem aus tausendfältiger Erfahrung abgeleiteten systematischen Gang vor, der die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen Tätigkeiten und Handgriffe des Analytikers in richtiger und zweckmäßiger Weise aneinanderreihet.

Man öffnet zuerst den Schieber und die Türen der Waage, um den Klimaausgleich zu bewirken, entzündet die drei Flammen unter dem Rohr, wobei man die Hohlgranate mit dem beweglichen Brenner bis zum ersten Beginn des Siedens vorheizt. Dann entfernt man den Kautschukpfropfen mit dem U-Rohr und Blasenähler, wischt und reibt die hintere Mündung des Rohres mit auf einem Zündholz aufgewickelter feuchter Watte gründlich aus. Um auch diese Stelle ausglühen zu können, schaltet man die Mariottesche Flasche an den Schnabel des Verbrennungsrohres und setzt den beweglichen Brenner unter die offene Mündung des Verbrennungsrohres, durch welche von seiten der Mariotteschen Flasche bei gesenktem Hebel Zimmerluft eingesaugt wird. Unter Benützung des kurzen Drahtnetzröllchens geht man mit dem beweglichen Brenner vor, bis dieser Art der ganze leere Teil des Ver-

brennungsrohres zum Glühen gebracht worden ist. Mittlerweile ist das offene Rohrende bereits ausgekühlt und man verschließt es mit dem Kautschukpfropfen und dem U-Rohr samt dem Blasen-zähler. Nach Abnehmen der Verbindung zur Mariotteschen Flasche vom Schnabel stellt man die beiden Druckregler auf Grund der schon lange zuvor gemachten Ermittlungen so ein, daß aus beiden 4 ccm Gas in 1 Minute durchzutreten vermögen. Während dieser Ermittlung darf die Stellung des beweglichen Brenners nicht geändert werden, weil dies selbstverständlich zu einer Ausdehnung oder Zusammenziehung der Gase im Inneren des Rohres und zu einer falschen Beurteilung der Gasbewegung führen würde. Nach dieser Ermittlung stellt man den Dreiwegehahn so, daß von da ab Sauerstoff in das Verbrennungsrohr eintritt.

Nun schreitet man an die Wägung der Substanz in der schon geschilderten Weise.

Danach werden die Absorptionsapparate in der bekannten Weise abgewischt und hingelegt¹. 5 Minuten nach dem Abwischen wird das Chlorcalciumrohr auf der Waage aufgehängt und die Waage geschlossen. In der 10. Minute erfolgt die entgeltige Feststellung des Gewichtes.

Nun wird das Chlorcalciumrohr entfernt und an dessen Stelle das Natronkalkrohr eingehängt, welches wieder bei verschlossener Waage 5 Minuten hängenbleibt und dann gewogen wird. Die Wägung erfolgt also in diesem Falle 15 Minuten nach beendetem Abwischen.

Die gewogenen Absorptionsapparate werden an der Waage selbst mit dem dazu bestimmten imprägnierten Schlauchstück aneinandergesfügt und außerdem über das noch freie Ansatzstück des Chlorcalciumrohres das für die Verbindung mit dem Schnabel bestimmte Schlauchstück zur Hälfte darüber geschoben, worauf man sich mit diesem und der im Exsiccator auf dem Kupferblock ruhenden Substanz zum Verbrennungsrohr begibt.

Dort fügt man zuerst das Chlorcalciumrohr 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 Kautschuk-schlauches befindlichen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhrchens.

¹ Vgl. S. 48 und 49.

Nun entfernt man den Kautschukpfropfen aus dem Verbrennungsrohre, schiebt, um freie Hand zu haben, das lange Stativ mit dem daran hängenden U-Rohr samt dem 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 20—30 mm übrigbleibt. Die Verschließung der Rohrmündung erfolgt am einfachsten dadurch, daß man den Kautschukpfropf von der verjüngten Capillare, 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 Capillare in die Kautschukbohrung einschiebt.

Jetzt kann man auch eine Prüfung des ganzen Systems auf gröbere Undichtigkeiten vornehmen, indem man den Dreiwegehahn unter 45° schräg stellt und den Hebel der Mariotteschen Flasche etwas senkt. Nach wenigen Augenblicken kann man beurteilen, ob noch immer Gasblasen in ihr Inneres 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 Capillare noch kein Beweis für einen im Sinne des Mikroanalytikers einwandfrei dichten Verschuß der Schlauchverbindungen ist.

Nun überzeugt man sich noch, ob der Druckregler mit Sauerstoff gefüllt ist 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 Chlorcalciumrohr 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 Substanzteilchen 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 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 seine Aufmerksamkeit außer auf das Verhalten der zu verbrennenden Substanz 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 durch Umstellen des Dreiwegehahnes ein. 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. Dazu sind etwa 10 Minuten erforderlich. Da bei einer Stromgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute für den Durchtritt von 100 ccm 25 Minuten erforderlich sind, bleiben dem Analytiker noch 15 Minuten übrig, die er am besten zum Einwiegen der Substanz in einem zweiten Schiffchen für die nächstfolgende Analyse benützt. Sind 100 ccm Wasser abgeflossen, so ist man dessen sicher, daß alles Kohlendioxyd und auch aller Wasserdampf in die Absorptionsapparate übergeführt sind. Nur bei sehr wasserstoffreichen Körpern (über 10 % H) empfiehlt es sich, die Absorptionsapparate 5 Minuten länger mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung zu belassen. Bei Verwendung von Bleisuperoxydasbest ist auch diese Vorsicht überflüssig geworden. Die Zeit, welche vom Anfange der Verbrennung bis zu diesem Zeitpunkt verflossen ist, beträgt im Mittel 35 Minuten.

Vor der Abnahme der Absorptionsapparate stellt man den Hebel der Mariotteschen Flasche hoch, nimmt ihre Kautschukverbindung vom letzten Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres ab, entfernt den heißen Kupferbügel vom Ansatzröhrchen des Chlorcalciumrohres, den Flanellappen vom Natronkalkrohr und zieht, das Verbrennungsrohr mit der einen Hand festhaltend, die Kautschukverbindung des Chlorcalciumrohres vom Schnabel ab. Die durch die mittlere Kautschukverbindung starr miteinander verbundenen Absorptionsapparate bringt man zur Waage, 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 zurückzuwiegen, oder um es sofort wieder in verdünnter Salpetersäure auszukochen. Der Dreiwegehahn wird wieder auf Sauerstoff gestellt, so daß für die nächste Analyse das Rohrinne schon mit Sauerstoff gefüllt ist.

Mittlerweile sind 5 Minuten seit dem Abwischen der Apparate bereits verstrichen, und es ist Zeit, das Chlorcalciumrohr in die Waage zu hängen. Nachdem es in der 10. Minute gewogen worden ist, kommt an dessen Stelle das Natronkalkrohr, das ebenfalls bis zur 15. Minute in der verschlossenen Waage hängenbleibt und dann gewogen wird.

Die endgültig gewogenen Absorptionsapparate und die vorher gewogene Substanz sind also schon für die nächste Analyse ebenso wie das Rohr bereit. In dieser Weise gelingt es, mit einer Apparatur eine Analyse an die andere anschließend, jede mit einer mittleren Zeitbeanspruchung von etwa 50—55 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 umkrystallisiert und durch rasches Abkühlen in ein feines Krystallmehl verwandelt sein. Man verwahre es stets im Exsiccator 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 wird.

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.

Explodierende oder besonders schwer verbrennliche Substanzen mischt man im Schiffchen mit vorher frisch ausgeglühtem, feinen Kupferoxyd, von dem man auf die soeben gewogene Substanz einige Messerspitzen voll darauf gibt und mit einem 1 cm langen, an beiden Enden zu kleinen Ösen umgebogenen Platindraht, der frisch ausgeglüht worden ist, ummischt. Diesen Platindraht legt man natürlich mit in das Schiffchen.

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 ausgeführt werden, wenn die Verbrennung sehr vorsichtig gemacht wird und es niemals zu einer Abscheidung metallischen Kupfers infolge Sauerstoffmangels kommt, 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 Verbrennung von quecksilberhaltigen Verbindungen erfordert keinerlei Vorsicht, denn es hat sich gezeigt, daß die sogenannte Universalfüllung des Verbrennungsrohres wider Erwarten alles Quecksilber quantitativ zurückhält und nur den Endprodukten der Verbrennung den Durchtritt gestattet¹.

Im Laufe der vielen Jahre hat sich nur bei einem einzigen Körper der Fall ergeben, daß die Gewinnung korrekter Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte sowohl bei der Mikro- als auch bei der Makroanalyse auf Schwierigkeiten stieß. Es ist das von Professor Zinke hergestellte Oktachlor-oktahydro-perylenchinon. Aber auch hier gelang die Gewinnung richtiger Analysenresultate, wenn der eingewogene Körper mit einer dazu eingewogenen, etwa gleich großen Menge von reinem Pyramidon verbrannt wurde. Es scheint sich in diesem Falle um die Bildung eines chlorhaltigen, schwer verbrennlichen Körpers zu handeln, dessen Entstehung durch gleichzeitig verbrennendes Pyramidon verhindert wird.

Die Berechnung einer ausgeführten C-H-Bestimmung erfolgt natürlich stets auf logarithmischem Wege. Ein einziges Beispiel soll dies erläutern und dem Anfänger auch vor Augen führen, was er in sein Analysenheft einzutragen hat und in welcher Anordnung, und was er nicht hinzuschreiben braucht, weil ihm schon der Ort, wo die betreffende Zahl steht, sagt, um was es sich handelt.

¹ Verdino: Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über C-H-Bestimmungen in solchen. Mikrochemie Jahrg. 6, S. 5. 1928.

Taren werden selbstverständlich nicht notiert. Die erste Differenzwägung ist die Substanz, die zweite ergibt das Wasser und die dritte das absorbierte Kohlendioxyd. Diese drei Subtraktionen befinden sich auf der linken Seite des Heftes untereinander. Rechts dagegen wird gleich die logarithmische Berechnung ausgeführt nach der allgemeinen Formel:

$$\log H \% = \log H_2O + \log \text{Faktor H} + (1 - \log \text{Substanz}) \text{ und}$$

$$\log C \% = \log CO_2 + \log \text{Faktor C} + (1 - \log \text{Substanz}).$$

Beispiel: Alizarin.

12. IV. 1929.

3,318		
0,123		
<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>		
3,195		
49,00	97313	3,36% H ber.
	04875	
48,06	49553	3,29% H gef.
<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
0,94	51741	-0,07
20,25	91381	69,98% C ber.
	43573	
12,05	49553	69,99% C gef.
<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
8,20	84507	+0,01

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 leider schon verstorbenen 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 erstmal den Kaliapparat passiert, völlig frei von Kohlendioxyd, und es wäre denkbar, daß die Beseitigung dieses Reaktionsproduktes in ganz besonderen Ausnahmefällen für die völlige Oxydation schwer verbrennlicher Gase günstiger ist als etwa eine Vergrößerung der Rohrfüllung allein. Aus diesem Grunde soll auch hier des Quecksilbergasometers (Abb. 17) und seiner Handhabung in Kürze gedacht werden.

Er besteht aus einem zylindrischen Glaskörper *G* von etwa 100—120 ccm Inhalt, dessen oben verjüngtes Ende einen Glashahn *oX* und über diesem ein rechtwinklig abgebogenes horizontales Ansatzröhrchen *hA* von am besten 3,5 mm Durchmesser trägt. Am rund abgeschmolzenen Boden dieses zylindrischen Hohlkörpers sind einerseits ein Glashahn *uX* zum Abtropfenlassen des Quecksilbers angesetzt und diesem gegenüber eine 7 mm weite, nach aufwärts gerichtete Röhre *St*

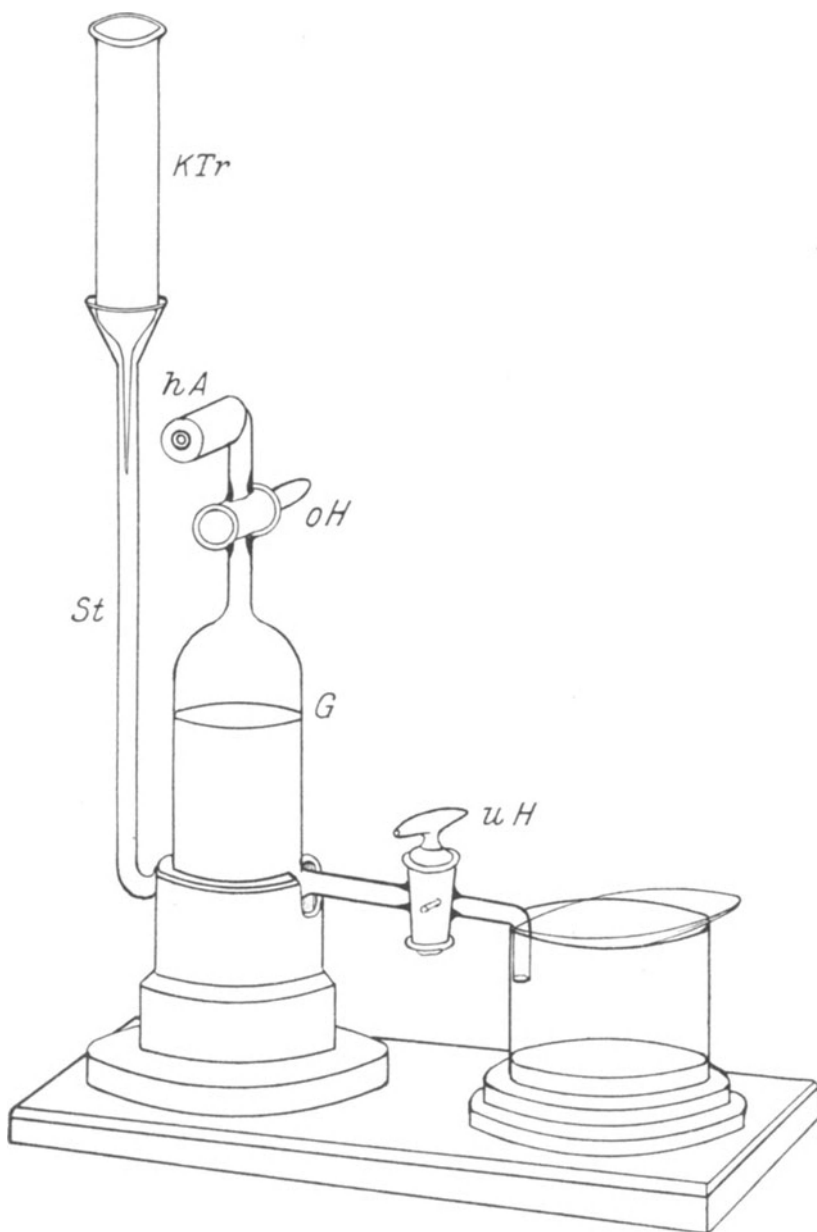


Abb. 17. Quecksilbergasometer. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)
G Gasometer, *oH* oberer, *uH* unterer Hahn, *St* Steigrohr, *hA* horizontales Ansatzröhrchen,
KTr Capillartrichter.

von 200 mm Länge, die oben trichterförmig erweitert ist. Dieses Glasgebilde ruht derart in seinem Holzunterteil, daß sich das obere horizontal gestellte Ansatzröhrchen in der Höhe des Schnabels des Verbrennungsrohres, also 215 mm über der Tischplatte befindet und daß das aus dem Hahn ablaufende Quecksilber in einer darunter befindlichen Glasschale mit Schnabel leicht aufgesammelt werden kann. Ein weiterer Zubehörteil ist ein Capillartrichter *KVr*: eine dickwandige Glasröhre von etwa 100 mm Länge und 20 mm Durchmesser, die unten so fein ausgezogen ist, daß die Füllung des Gasometers mit Quecksilber durch den auf das trichterförmig erweiterte Steigrohr aufgesetzten Capillartrichter mindestens die Zeit von 20 Minuten erfordert.

Die Verwendung dieses Quecksilbergasometers läßt sich nach dem über die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung bisher Gesagten mit wenig Worten schildern: Nach Einführen der Substanz in das Verbrennungsrohr, und nachdem die beiden Absorptionsapparate an dieses angesteckt worden sind, verbindet man den mit Quecksilber vollgefüllten Gasometer mit den Absorptionsapparaten, indem man das auf dem horizontalen Ansatzröhrchen des Gasometers befindliche Schlauchverbindungsstück zur Hälfte über das Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres schiebt. Bei geöffnetem oberem Hahn des Gasometers läßt man nun aus dem unteren Quecksilber tropfenweise ablaufen, jedoch so, daß nie mehr als 2 Tropfen in der Sekunde fallen. Das Steigrohr des Gasometers gestattet es, den in seinem Innern und dem der Absorptionsapparate herrschenden Druck jederzeit zu kontrollieren. Er darf nach dem schon früher ausführlich Besprochenen nie größer sein als der Atmosphärendruck, d. h. die Quecksilberkuppe im Steigrohr darf nie höher stehen als das Niveau im Gasometer selbst. Sie soll auch während der Verbrennung niemals tiefer als 5 mm sinken (dies entspricht ungefähr der Niveaudifferenz [60 mm Wasser], welche bei der Mariotteschen Flasche in der Regel in Anwendung kommt). In gewohnter Weise erfolgt die Verbrennung der Substanz. Zur Zeit der größten Kohlendioxidabsorption beginnt der Druck im Gasometer rapid zu sinken, und man ist genötigt, um einen übermäßig verminderten Innendruck zu vermeiden, den Auslaufhahn des Gasometers auf so lange zu schließen, bis wieder das Niveau im Steigrohr sich zu erheben beginnt, worauf man das Quecksilber wieder in einer Menge von 2 Tropfen in der Sekunde austreten läßt. Ist unterdessen die Substanz völlig verbrannt und der leere Teil des Verbrennungsrohres nochmals mit dem beweglichen Brenner durchgeglüht worden, so schließt man zuerst beide Hähne des Gasometers und zieht das U-Rohr mit dem Blasenähler samt dem darauf befindlichen Schlauchstück von der im Kautschukpfropf des Verbrennungsrohres steckenden Thermometercapillare ab. Hierauf löst man die Verbindung zwischen dem Ansatzröhrchen des Gasometers und des Natronkalkrohres durch Zurückschieben des Schlauchverbindungsstückes auf das Ansatzrohr des Gasometers. Die über Quecksilber abgesperrten Gase, die bisher schon die Absorptionsapparate einmal passiert haben, schiebt man ein zweites Mal durch das glühende Verbrennungsrohr, nachdem man den Gasometer auf die andere Seite desselben übertragen und ihn genau so wie früher mit dem Ansatzrohr des Natronkalkrohres hier durch Darüberziehen des Schlauchverbindungsstückes mit der konisch verjüngten Thermometercapillare verbunden hat.

Durch Aufsetzen des Capillartrichters, Öffnen des oberen Hahnes und Eingießen des abgetropften Quecksilbers in den Capillartrichter werden die aufgesammelten Verbrennungsgase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit in das glühende Verbrennungsrohr hineingetrieben. Wenn der Gasometer bis zum oberen Hahn mit Quecksilber vollgelaufen ist, stellt man wieder die ursprüngliche Anordnung her, d. h. man verbindet das U-Rohr samt dem Blasenähler mit der konischen

Capillare einerseits und den Gasometer mit dem Natronkalkrohr andererseits, worauf man nach Einschaltung von Luft an Stelle des früher benutzten Sauerstoffes den Quecksilbergasometer mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde völlig auslaufen läßt. Hernach können die Absorptionsapparate abgenommen und zur Wägung gebracht werden.

IV. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes in kleinsten Mengen organischer Substanzen (Mikro-Dumas).

In meiner schon wiederholt angeführten Abhandlung über die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen habe ich auch eine Stickstoffbestimmung ausführlich beschrieben, bei welcher ein Gasvolumen erhalten wird, dessen zehnten Teil wir stets abziehen mußten, um jenes Gasvolumen zu finden, welches den richtigen Stickstoffwert ergab. Die Ursache dieses Zuviel im abgelesenen Stickstoffvolumen bezog ich anfänglich allein auf die raumbeschränkende Wirkung der der Rohrwandung des Mikroazotometers anhaftenden 50proz. Kalilauge. Später ausgeführte direkte Bestimmungen haben nun ergeben, daß die raumbeschränkende Wirkung der 50proz. Kalilauge in Röhren gleicher Dimension, wie die Meßröhre des neuen Präzisionsmikroazotometers nur rund 2% (1,70%) des abgelesenen Volumens ausmacht.

Die Bestimmung dieses Wertes erfolgte in der Weise, daß solche an einem Ende verschlossene Röhren einmal aus einer Bürette, wie ich sie für die Ausführung des Mikro-Kjeldahl verwende, bis zu ihrer Mündung mit ebenem Niveau mit Wasser vollgefüllt wurden, das andere Mal nach dem Trocknen zuerst mit 50proz. Kalilauge, und nach Auslaufen dieser neuerlich aus derselben Bürette mit Wasser vollgefüllt wurden. Die Differenz beider Wasserwerte ergab im Mittel einen Wert von 1,70% des Rauminhaltes der Röhre.

Dr. W. Brunner¹, der meine Methoden bei mir in Innsbruck kennengelernt hat, widmete dieser Korrektur erhöhte Aufmerksamkeit und bestimmte auf gravimetrischem Wege die durch die 50proz. Kalilauge bedingte Raumbeschränkung mit 1,50% und zeigte, daß durch weitere Berücksichtigung ihrer Tension die von mir längst benützte Korrektur von 2% des abgelesenen Volumens praktisch vollkommen zutrifft.

Es entfallen daher bei der früher beschriebenen Stickstoffbestimmungsmethode 8% des entbundenen Gases auf andere Einflüsse, die ich unter den damaligen Umständen als „unvermeidlich“ ansehen mußte. Eine Anzahl von Erfahrungen haben allmählich diese Einflüsse, ihre stete Proportionalität mit der Stickstoffmenge und der Substanzmenge erkennen lassen und schließlich die Mittel an die Hand gegeben, sie vollständig auszuschalten und dadurch eine Methode zu schaffen, die völlig frei ist von einer empirischen Korrektur, wie ich sie früher anwenden mußte. Ich möchte aus diesem Grunde, den früher beschriebenen, bis zum Jahre 1912 geübten Mikro-Dumas als „empirische Schnellmethode“ bezeichnen und ihr die neu ausgearbeitete Form als „exakten Mikro-Dumas“ gegenüberstellen, wobei ich jedoch ausdrücklich bemerken möchte, daß die empirische Schnellmethode in der Hand von Geübten vollkommen exakte Resultate geliefert hat.

Bei dieser Schnellmethode liefern stickstofffreie Körper, sowie auch Zuckerkohle im Betrage von wenigen Milligrammen ein Gasvolumen, welches nicht in den Bereich der Mikroazotometerteilung hineinreichte. Wurde jedoch diese

¹ Brunner, W.: Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1914, S. 38—40.

Substanzmenge vergrößert und insbesondere die Verbrennung sehr rasch vorgenommen, so konnten beträchtliche Mengen eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases gewonnen werden, das verdünnter Blutlösung die Eigenschaften und Reaktionen einer Kohlenoxyd-Hämoglobinlösung erteilte. Damit war die Vermutung gegeben, daß bei der Schnellmethode dem Stickstoff auch Kohlenoxydgas beigemischt ist. Um dies zu erweisen, wurden stickstoffhaltige Körper genau nach den ermittelten Vorschriften der Schnellmethode verbrannt, die entbundenen Gase jedoch nicht, wie bei der Analyse, ins Mikroazotometer aufsteigen gelassen, sondern in verdünnte Blutlösung eingeleitet. Auch diese zeigte danach die Reaktionen des Kohlenoxyd-Hämoglobins, als deren brauchbarste stets die mit Schwefelwasserstoffwasser angewendet wurde. Da ich früher genötigt war, vom abgelesenen Gasvolumen 10% abzuziehen, um das wahre Stickstoffvolumen zu bekommen, und da weiters durch unmittelbare Messung der Einfluß der raumbeschränkenden Wirkung der adhärenenden Kalilauge auf rund 2% bestimmt worden ist, ergibt sich also, daß die bisher unaufgeklärten und unvermeidlich scheinenden 8% des Gasvolumens auf Kohlenoxydgas und vielleicht auch noch auf ein anderes beigemishtes Gas entfallen.

Weiters bin ich darauf aufmerksam geworden, daß außer der zu kurzen Berührungsdauer der brennbaren Gase und Dämpfe mit der glühenden Rohrfüllung die reduzierte Kupferspirale an der Vergrößerung des erhaltenen Gasvolumens manchmal ursächlich beteiligt ist, wie sich aus folgendem Versuche ergibt:

Man führt in eine kleine Verbrennungsröhre eine reduzierte Kupferspirale ein, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd aus dem Kippischen Apparat, erhitzt zur Vorsicht während des Durchleitens die Kupferspirale, um alle am Kupfer absorbierten Gase zu entfernen, und läßt sie auch im Kohlensäurestrom wieder erkalten. Fügt man nun das Mikroazotometer an das Verbrennungsrohr an, so wird man sehen, wie die aufsteigenden Kohlensäureblasen bis auf einen kaum mehr sichtbaren Gasrest verschwinden. Sobald man jedoch den Brenner wieder unter die Kupferspirale bringt, werden die aufsteigenden Blasen größer und man kann auf diese Weise bei entsprechend längerer Versuchsdauer immerhin meßbare Gasmengen auffangen. Es handelt sich bei dieser Erscheinung offenbar um eine dauernde Störung des Gleichgewichtes, welches zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxydgas und Sauerstoff andererseits durch die glühende Kupferspirale hervorgerufen wird. Nicht alle Kupferspiralen wirken in diesem Sinne gleich stark; es hat den Anschein, als ob diese Erscheinung hauptsächlich durch gewisse mehr oder weniger reichlich vorhandene Verunreinigungen des Kupfers, vielleicht durch Zink, verursacht werde.

Diese Störung des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxydgas und Sauerstoff andererseits bleibt unverändert bestehen, ob das Rohr mit metallischem Kupfer allein beschickt ist oder ob sich eine noch so große Quantität Kupferoxyd hinter der endständigen Kupferspirale, der Eintrittsstelle des Kohlendioxydstromes näher gelegen, befindet. Ganz anders fällt aber der Versuch aus, wenn man vor die metallische Kupfermasse eine größere Menge Kupferoxyd so vorlegt, daß der Austrittsstelle des Kohlendioxydstromes aus der Röhre benachbarte Anteil noch über die Heizflammen hinausreicht; dabei kommt es an dieser Stelle zu einem für die völlige Oxydation des entstan-

denen Kohlenoxydgases günstigen Temperaturgefälle: dann steigen im Präzisionsmikroazotometer, gleichgültig ob das Rohr erhitzt wird oder nicht, nur winzige Blasen auf, die auch bei halbstündiger Versuchsdauer kein meßbares Gasvolumen ergeben. Nimmt man nun an, daß der Durchmesser der aufsteigenden Gasblasen etwa 0,2 mm betrage — bei tadellos behandeltem Kipp-schen Apparat wird man mit Leichtigkeit noch weit kleinere Blasen erhalten —, so ergibt sich für eine solche Blase ein Volumen von rund 0,004 cmm, d. h. 250 solcher Blasen ergeben erst ein Volumen von 1 cmm = 0,001 cm, und wenn wir alle Sekunden eine solche Blase aufsteigen ließen, so ergäbe dies in einer vollen Stunde erst ein Volumen von 0,014 cm.

Aufmerksamen Beobachtern der früheren Zeit, wie Ernst Ludwig und Guido Goldschmiedt, waren diese Erscheinungen nicht vollkommen entgangen und sie und andere empfahlen schon, vor die reduzierte Kupferspirale bei der Ausführung der Dumasschen Bestimmung noch eine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle zu bringen. Sie berichten, daß diese bei jeder Bestimmung mehr oder weniger reduziert wurde und daß die gefundenen Werte weit schärfer ausfielen, weil die Beendigung der Analyse ohne jeden Willkürakt erkannt werden konnte, d. h. die Blasen wurden am Schlusse ebenso klein wie zu Beginn des Versuches.

Diese Erfahrungen waren der Anlaß, die endständige Kupferspirale endgültig aufzugeben und das reduzierte Kupfer ins Innere des Rohres zu verlegen, um so mehr als noch eine andere Überlegung dies dringend forderte. Es steht heute fest, daß es bei der Verbrennung organischer Substanzen nach den Grundsätzen von Dumas auch zur Bildung von Stickoxydulgas kommen kann. Für das analytische Ergebnis wäre dies an und für sich belanglos, weil das Stickoxydulgas dasselbe Volumen einnimmt wie der an seinem Aufbau beteiligte Stickstoff. Nun unterliegt das Stickoxydulgas bei sehr hohen Temperaturen der Dissoziation in Stickstoff und Sauerstoff und das Ergebnis wäre ein anderthalbmal so großes Gasvolumen als das, welches dem ursprünglichen Stickoxydul oder dem darin enthaltenen Stickstoff entspricht (denn zu diesem addiert sich, den Überlegungen von Avogadro entsprechend, ein halb so großes Sauerstoffvolumen). Es ist klar, daß diese Dissoziation im heißesten Teile des Verbrennungsrohres am stärksten sein wird, und daß bei dieser Temperatur metallisches

Kupfer am wirksamsten den entstandenen Sauerstoff absorbieren wird. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liegt einerseits darin, daß ich mich in zahllosen, anfänglich unabsichtlichen, später, nach gewonnener Einsicht, absichtlich unternommenen Versuchen davon überzeugen konnte, daß bei Anwendung zu geringer, sowie zu wenig hoch erhitzter Mengen von metallischem Kupfer, also bei zu kurzer Berührungsdauer der durchströmenden Gase mit diesem, bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung für verschiedene Substanzen, namentlich für Azobenzol, fälschlich bis zu 1% über der Theorie liegende Stickstoffwerte erhalten werden, während sich bei Anwendung entsprechend großer Kupfermengen an der heißesten Stelle des Verbrennungsrohres sofort die korrekten Stickstoffwerte nach Subtraktion von 2 Volumprozenten ergeben. Einen noch zwingenderen Beweis dafür, daß es am richtigsten ist, eine verhältnismäßig große Masse von metallischem Kupfer an die heißeste Stelle der Verbrennungsröhre mitten zwischen zwei längere Schichten von Kupferoxyd zu verlegen, erhalten wir bei der Stickstoffbestimmung in schwer verbrennlichen Körpern, die, um auch die abgeschiedene Stickstoffkohle völlig zu zerstören, mit einer beträchtlichen Menge von Kaliumchlorat gemischt, verbrannt werden und trotz der großen Mengen von elementarem Sauerstoff, die dabei entbunden werden, korrekte Stickstoffwerte liefern, weil die stark glühende, große Masse von metallischem Kupfer für den Sauerstoff eine unüberschreitbare Grenze bildet.

An dieser Stelle soll aber auch gleichzeitig hervorgehoben werden, daß dieselben Erscheinungen, wie die eben geschilderten, auch dann zustande kommen, wenn ein mit Kupferoxyd allein gefülltes Rohr abwechselnd stark erhitzt und abgekühlt wird. In diesem Falle wird man immer nach dem Erhitzen etwas größere Gasblasen im Azotometer aufsteigen sehen, während sie nach erfolgter Abkühlung klein werden und bis auf einen kaum sichtbaren Gasrest in der Kalilauge verschwinden. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß beim Erhitzen doch immerhin eine eben merkbare Dissoziation des Kohlendioxydes in Kohlenoxydgas und Sauerstoff stattfindet und bei der herrschenden Gasgeschwindigkeit (Blasenfolge) die Wiedervereinigung ausbleibt, weil die Abkühlung zu rasch erfolgt.

Ähnliche Erfahrungen haben übrigens sorgfältige Beobachter früherer Zeit auch schon lange mit dem von Dumas ursprünglich angegebenen Verfahren gemacht. Es ist bekannt, daß durch übermäßig starkes Glühen der Röhren nach der alten Methode von Dumas sogar im blinden Versuch in entsprechend langen Zeiten und bei größerer Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes eigentlich jede beliebige Gasmenge gewonnen werden kann.

Diese letztgenannten Erfahrungen führten zu der Vorschrift, den mit Kupferoxyd gefüllten Teil der Verbrennungsröhre einige Zentimeter über die Flammenreihe hinausragen zu lassen, um dadurch den darüberstreichenden Gasen ein allmähliches Temperaturgefälle und damit die Möglichkeit der Oxydation von etwa vorhandenem Kohlenoxydgas zu Kohlendioxydgas zu geben.

Aus allen den angeführten Beobachtungen ergaben sich die beim Füllen und Erhitzen der Röhren zu beobachtenden Grundsätze, die es ermöglichten, den in einer organischen Substanz enthaltenen Stickstoff ohne fremde Gasbeimengungen zu entbinden und diese Entbindung ohne jeden empirisch ermittelten Willkürakt zu beendigen. Es ist höchst bemerkenswert, daß sich eine Reihe von Fehlerquellen erst bei der Ausarbeitung der mikroanalytischen Methoden kategorisch geltend gemacht haben, während sie bei der Makroanalyse nur von wenigen beachtet worden waren. Auch dort wurden nachher diese Grundsätze versuchsweise mit bestem Erfolge angewendet.

Außer der Füllung des Rohres spielt eine wichtige Rolle das Tempo, in welchem die Blasen in dem Azotometer aufsteigen. Wird die Entwicklung des Stickstoffes so vorgenommen, daß höchstens alle zwei Sekunden eine Blase aufsteigt, so erhält man korrekte Stickstoffwerte, d. h. das schließlich erhaltene Gasvolumen stellt nach Abzug von 2% seines Wertes, welche lediglich durch die raumbeschränkende Wirkung der inneren Rohrwand anhaftenden 50proz. Kalilauge bedingt sind, das Volumen des durch die Verbrennung der organischen Substanz entwickelten Stickstoffes dar. Steigt aber die Frequenz des Blasenauftieges über das genannte Maß, d. h. steigen viel mehr als eine Blase alle zwei Sekunden auf, so erhält man auch bei richtiger Rohrfüllung etwas zu hohe Stickstoffwerte, d. h. wir erhalten auch nach Abzug von 2 Volumprozenten des abgelesenen Volumens ein Gasvolumen, das nicht nur den in der verbrannten Substanz ent-

halten gewesenem Stickstoff darstellt, sondern auch noch ein anderes Gas beigemischt enthält; offenbar Kohlenoxydgas, welches bei der Raschheit des Gasstromes, also infolge zu kurzer Berührungsdauer der Gase mit der glühenden Rohrfüllung, zur Oxydation nicht genügend Zeit gefunden hat. Dieser Fehler wäre, wie nach dem früher Gesagten begreiflich, noch größer, wenn das metallische Kupfer als endständige Spirale zur Anwendung gekommen wäre.

Danach sind wir in der Lage, uns eine Erklärung für die Proportionalität der seinerzeit empirisch festgestellten Korrektur von 10 Volumprozenten bei der alten Schnellmethode zu bilden: die fremden Gasbeimengungen, die dort erhalten werden, hängen erstens von den Bildungsbedingungen ab, welche durch die endständige Kupferspirale besonders günstig sind, und zweitens von der Dauer der innigen Berührung der Verbrennungsprodukte mit der glühenden Rohrfüllung überhaupt. Diese Dauer hängt aber außer von der Länge und dem Querschnitte des Rohres insbesondere von der Geschwindigkeit der Gasentwicklung ab. Diese ist wieder lediglich durch die absolute Stickstoffmenge bedingt, welche in der zu verbrennenden Substanz in das Rohr eingeführt worden ist, denn die Geschwindigkeit der Gasentbindung wurde dort nach der Frequenz der aufsteigenden Blasen, welche schon von Kohlendioxyd befreit sind, beurteilt. Daraus erklärt sich die eingangs erwähnte, seinerzeit empirisch festgestellte Korrektur von 10 Volumprozenten bei der alten Schnellmethode und die strenge Proportionalität dieser Korrektur für die Stickstoffmengen bei allen untersuchten Körpern und ihrer verschiedensten Mengen bei Einhaltung der damaligen Versuchsbedingungen.

Im vorstehenden wurde schon einmal betont, daß bei der alten Dumasschen Methode sogar im blinden Versuch durch starkes Glühen und entsprechende Steigerung der Blasenfolge, also „des Tempos“, in entsprechend langen Zeiten jede beliebige Gasmenge gewonnen werden kann. Die Erklärung, warum trotz prinzipiell ungünstiger Rohrfüllung bei der alten Dumasschen Stickstoffbestimmung doch ohne besondere Aufmerksamkeit im allgemeinen befriedigende Stickstoffwerte erhalten wurden, während erst meine geschilderten mikroanalytischen Versuche die prinzipielle Wichtigkeit einer richtigen Rohrfüllung einerseits und der erforderlichen Berührungsdauer der durchströmenden Gase mit dem Rohrinhalte andererseits zutage gefördert haben, scheint mir

einzig und allein im Unterschiede des Fassungsraumes des alten Verbrennungsrohres und des mikroanalytischen Verbrennungsrohres gelegen zu sein: Bei der alten Verbrennungsröhre ist eine längere Berührungsdauer der gasförmigen Verbrennungsprodukte mit dem Rohrinhalte ohne weiteres gewährleistet. Dabei kommt aber noch in Betracht, daß nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie die Moleküle eines Gases mit niedrigerem Molekulargewicht eine ungleich raschere Diffusionsgeschwindigkeit besitzen als die Moleküle eines Gases mit höherem Molekulargewicht. Es wird also in unserem Falle das Kohlenoxydgas mit dem Stickstoff zugleich dem Kohlendioxydgas unter allen Umständen vorausziehen können und, wenn die Stromgeschwindigkeit über eine obere Grenze hinausgeht, wird es unvermeidlich sein, daß unverbranntes Kohlenoxydgas entweicht. Es ist nun klar, daß sich diese Erscheinung in dem kurzen mikroanalytischen Verbrennungsrohr von geringem Fassungsraum viel stärker geltend machen muß als in dem langen geräumigen Rohr, wie es bei der Makroanalyse Verwendung findet.

Auf diesen Wegen war es bis zum Schluß des Jahres 1912 gelungen, alle Umstände, welche das aus einer organischen Substanz durch Verbrennung isolierbare Stickstoffvolumen fehlerhaft zu beeinflussen imstande sind, zu erkennen und zu vermeiden. Durch Anwendung einer die Entstehung fremder Gasbeimengungen sicher vermeidenden Rohrfüllung, sowie durch strenge Beachtung der Notwendigkeit einer gewissen minimalen Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe organischer Substanzen mit der glühenden Rohrfüllung wurde eine Methode geschaffen, die außerhalb des Bereiches etwa sich kompensierender Fehler einzig und allein den elementaren Stickstoff aus organischen Substanzen entbindet und zur Messung bringt. Als Beleg dafür dürfte hier vielleicht der Umstand angeführt werden, daß sich seit dem früher genannten Zeitpunkt von mir eine große Reihe von Fachgenossen dieses Verfahren angeeignet und bei den verschiedensten Körperklassen als einwandfrei und befriedigend befunden hat. Als Beweis seiner allgemeinen Anwendbarkeit möge auch der Umstand dienen, daß sich seit Schluß des Jahres 1912 bis zum heutigen Tage trotz tausendfältiger Anwendung bei uns weder der Wunsch, geschweige denn auch nur das geringste Bedürfnis nach einer Abänderung dieses Verfahrens geltend gemacht hat.

Nur Dubsky hat das Bedürfnis empfunden, meinen mühsam erkannten Sicherheitsmaßregeln aus dem Wege zu gehen und zur endständigen Kupferspirale zurückzukehren, um durch Vergrößerung der Substanzmenge eine „vereinfachte oder Halb-Mikroelementaranalyse“ zu begründen. Über meine ausführlichen Darlegungen glaubt er mit der Frage¹: „Kann man minimale Bläschen zum Schluß der Verbrennung erhalten, falls die reduzierte Spirale die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zerlegt?“ hinwegzukommen. Dabei übersieht er aber, daß die Verhältnisse während der ganzen Verbrennung für das korrekte Ergebnis wichtiger sind als jene am Schluß der Analyse. Ich überlasse es daher gerne geschulten Fachgenossen; darüber zu entscheiden, ob meine Sicherungsvorkehrungen überflüssig sind oder ob Dubskys Abänderungen nicht etwa einen Rückschritt bedeuten.

A. Schoeller urteilt z. B. folgendermaßen: „Auch bei der Stickstoffbestimmung gilt für die Dubskyschen ‚Vereinfachungen‘: größere Substanzmenge und endständige Kupferspirale das vorhin Gesagte“, ferner: „— nur scheint es mir zweifelhaft, ob das Arbeiten tatsächlich einfacher und leichter ist als nach den bewährten Preglschen Vorschriften —“.

In der Frage, ob es besser ist, die Kupferspirale endständig oder mittelständig, so wie ich es empfohlen, anzubringen, verweise ich auf die Untersuchungen von Hans Fischer: Notiz zur Preglschen Mikro-Stickstoffbestimmung², worin er meine Methode mit dem Verfahren von Dubsky systematisch in Vergleich setzt und sich entschieden zugunsten der mittelständigen Kupfermasse ausspricht. In neuerer Zeit haben Böck und Beaucourt³ diese Frage gründlich studiert und experimentell geprüft und kommen zu dem Ergebnis, daß die Rohrfüllung mit mittelständiger Kupferschicht und endständiger Kupferoxydschicht als eine Sicherungsvorkehrung berechtigt erscheint. Halla⁴ kommt auf Grund physikalisch-chemischer Betrachtungsweise zu dem Ergebnis, daß meine Rohrfüllung keine unbedingt erforderliche Sicherheitsmaßnahme darstellt. Und schließlich möchte ich darauf hinweisen, daß bis zum heutigen Tage mit meiner Rohrfüllung zur Zufriedenheit aller in den verschiedensten wissenschaftlichen Laboratorien gearbeitet wird, vor allem aber, daß die analytischen Laboratorien der Großindustrie⁵ keinen Anlaß gefunden haben, von meiner Rohrfüllung abzugehen, und Hernler⁶ teilt sogar mit, daß sich die versuchsweise Verlegung der reduzierten Kupferspirale in die Spitze des Verbrennungsrohres auf die Analyseergebnisse ungünstig ausgewirkt hat.

Und zum Schlusse möchte ich noch ein wichtiges Argument ins Treffen führen, welches bisher unberücksichtigt geblieben ist, nämlich daß bei Verwendung der endständigen Kupferspirale eine Verbrennung schwer verbrennlicher Substanzen mit chlorsaurem Kalium vielleicht kaum möglich wäre.

Für die Beschreibung dieses Verfahrens will ich, der Richtung des Kohlendioxydstromes folgend, die einzelnen Erfordernisse besprechen. Demgemäß soll die Entwicklung reinen luftfreien

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. Bd. 50, S. 1710. 1917.

² Ber. dtsch. chem. Ges. Bd. 51, S. 1322. 1918.

³ Böck u. Beaucourt: Mikrochemie, Jahrg. 6, S. 69. 1928.

⁴ Halla: Mikrochemie, Neue Folge, Jahrg. 7, S. 202. 1929.

⁵ Meixner, A. u. F. Kröcker: Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabriksbetriebe. Mikrochemie, Jahrg. 5, S. 120. 1927 und Lucas, R. u. Fr. Grassner: Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik. Mikrochemie, Jahrg. 6, S. 116. 1928.

⁶ Hernler: Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 143. 1929.

Kohlendioxydes, die Zuleitung bis zum Verbrennungsrohr und danach die Aufsammlung und Messung des gewonnenen Stickstoffvolumens im Präzisions-Mikroazotometer besprochen werden. Darauf folgt zum Schlusse die Beschreibung der Ausführung einer Analyse.

Der Kippsche Apparat zur Entwicklung des Kohlendioxydes.

Da das bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung benötigte Kohlendioxyd besonders rein, d. h. ein Gas sein muß, welches bis auf einen kaum sichtbaren Rest (Mikroblasen) durch 50proz. Kalilauge absorbiert wird, ist dem Kippschen Apparate sowohl bei der Füllung als auch später bei seiner Benutzung besondere Aufmerksamkeit zu schenken (Abb. 18).

Um schon im Anfange der Inbetriebsetzung die Luftbestandteile möglichst rasch aus dem Apparate entfernen zu können, bringt man an das innere Ende des Glashahnes, der mittels Kautschukpfropfens in die Tubulatur der mittleren Kugel befestigt wird, ein hakenförmig gebogenes Glasrohr h mit einem kurzen Schlauchstück an, so daß die Gase beim Ausströmen vom höchsten Punkt der mittleren Kugel zuerst entfernt werden. Die mittlere Kugel des Apparates füllt man ganz voll mit mittelgroßen Stücken von weißem Marmor, die zuvor sorgfältig mit etwas Salzsäure angeätzt und unter der Wasserleitung gewaschen worden sind. Als Trennung gegenüber der unteren Kugel des Apparates sind Glasscherben, kurz geschnittene Glasstäbe und Ähnliches gegenüber einer Leder- oder Kautschukscheibe zu bevorzugen. Reine rauchende Salzsäure mit dem gleichen Volumen Leitungswasser verdünnt, wird zur Füllung des Apparates von der oberen Kugel aus so weit eingefüllt, daß außer der unteren Kugel noch etwa die Hälfte oder ein Drittel der oberen Kugel davon erfüllt wird. Öffnet man nun den Hahn H , so entweicht Luft aus der mittleren Kugel und die Entwicklung von Kohlendioxyd kommt durch das Nachrücken der Säure in Gang. Das Gas, welches nun von dem Apparate zu erhalten ist, entspricht noch bei weitem nicht den hohen Anforderungen, die bei der Stickstoffbestimmung gemacht werden müssen; denn die Salzsäure enthält noch eine große Menge von Luftbestandteilen gelöst, welche sich dem entwickelten Kohlendioxyd beimengen. Daher läßt man 2 oder 3 haselnußgroße Marmorstücke von der oberen Kugel aus hineinfallen, die in dem Schafte steckenbleiben und reichlich

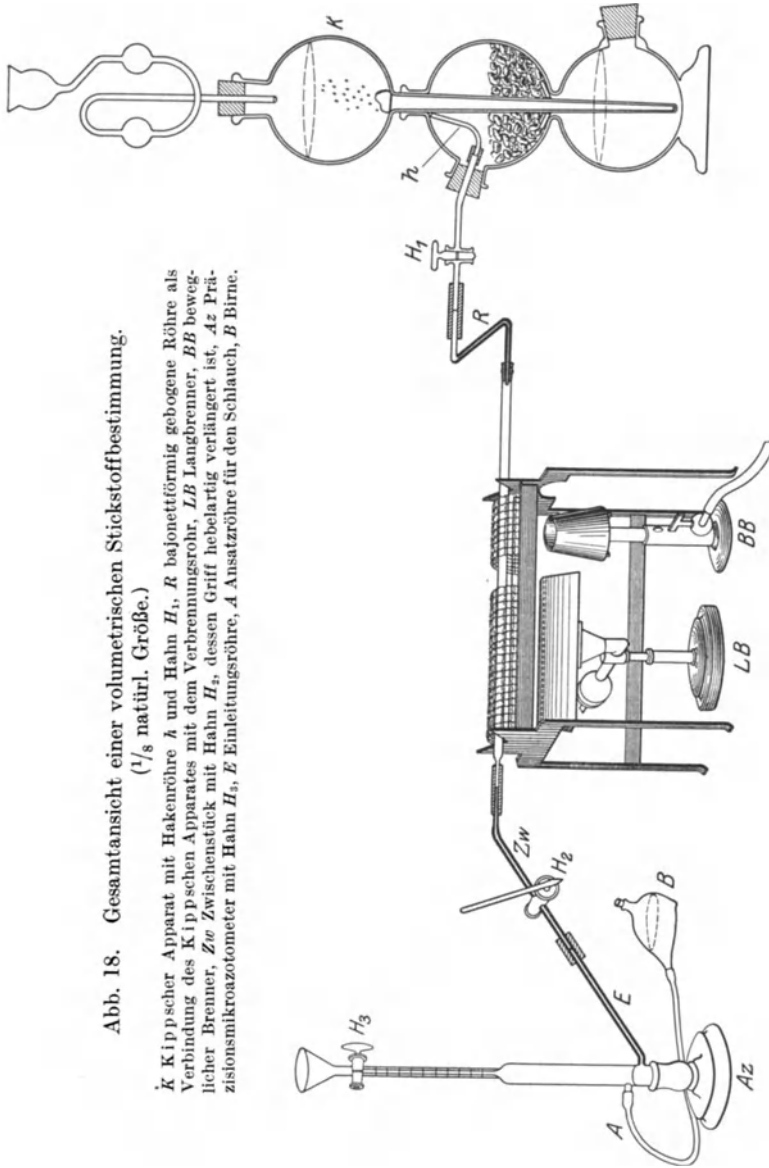


Abb. 18. Gesamtansicht einer volumetrischen Stickstoffbestimmung.
($\frac{1}{8}$ natürl. Größe.)

K Kipp'scher Apparat mit Hakenröhre *A* und Hahn *H₁*, *R* bajonettförmig gebogene Röhre als Verbindung des Kipp'schen Apparates mit dem Verbrennungsrohr, *LB* Langrenner, *BB* beweglicher Brenner, *Zw* Zwischenstück mit Hahn *H₂*, dessen Griff hebelartig verlängert ist, *Az* Präzisionsmikroazotometer mit Hahn *H₃*, *E* Einleitungsröhre, *A* Ansatzröhre für den Schlauch, *B* Birne.

Kohlendioxyd entwickeln. Durch dieses werden die in der Salzsäure gelösten Anteile der Luft namentlich dann vollständig entfernt, wenn man durch wiederholtes Öffnen und Schließen des Hahnes immer neue Mengen davon in die obere Kugel steigen läßt. Vollkommen neu hergerichtete Kipp'sche Apparate, welche

in der geschilderten Weise behandelt worden sind, geben in der Regel ein Gas, welches noch nicht den höchsten Anforderungen entspricht; es ist daher am besten, sie 2 oder 3 Tage unbenutzt stehen zu lassen, um nach dieser Zeit durch neuerliches Hineinwerfen eines haselnußgroßen Marmorstückes von der oberen Öffnung aus die Entlüftung zu wiederholen. Neue Apparate enthalten offenbar große Mengen von Luftbestandteilen sowohl an ihren inneren Glasoberfläche, wie insbesondere in der Substanz der verwendeten Kautschukpfropfen adsorbiert, die erst nach tagelanger Umspülung mit einer Kohlendioxydatmosphäre abgegeben werden; bei Apparaten, welche schon in Benutzung gestanden sind und nach völliger Reinigung sofort wieder gefüllt und in Betrieb gesetzt werden, ist diese Wartezeit von mehreren Tagen nicht erforderlich. Erst nach Ablauf dieser Zeit wird man finden, daß das Kohlendioxyd fast vollständig von der Kalilauge absorbiert wird, d. h. die eintretenden Blasen verschwinden bis auf einen kaum noch sichtbaren Rest. Wenn man den Durchmesser dieser Mikroblasen schätzungsweise auf ein zehntel Millimeter veranschlagt, so ergibt eine einfache Rechnung, daß erst 2000 solcher Blasen das Volumen 0,001 ccm ausmachen. Unter der Voraussetzung eines Durchmessers von 0,2 mm ergeben erst 250 Blasen das Volumen von 0,001 ccm. Ist die Säure des Apparates nach längerem Gebrauch schwach geworden, so empfiehlt es sich, den Apparat derart zu entleeren, daß keine Luft in die mittlere Kugel eintritt. Dies geschieht entweder durch Aushebern der oberen Kugel des Apparates, nachdem man die Säure hat hochsteigen lassen, oder durch Ablassen der Säure aus einem Glashahn, der in der Tubulatur der unteren Kugel steckt. Die abgelassene Säure ersetzt man durch Zugießen der gleichen Menge konzentrierter reiner Salzsäure, zu deren Verdünnung der zurückgebliebene Rest der unwirksam gewordenen dient. Ihr hoher Gehalt an Chlorcalcium bietet den großen Vorteil, daß der Absorptionskoeffizient dieses Gemisches für die Bestandteile der Luft gegenüber dem einer mit reinem Wasser verdünnten Säure wesentlich herabgesetzt ist.

Die Zuleitung des Kohlendioxyds zum Verbrennungsrohr erfolgt durch ein gläsernes Verbindungsstück, welches aus einer Thermometerröhre *R* besteht, an deren einem Ende eine Glasröhre von der gleichen Dimension angesetzt ist, wie die der Röhre

am Hahn des Kippschen Apparates, und an dessen anderes Ende, wegen der leichteren Handlichkeit und geringeren Zerbrechlichkeit des Ganzen mittels eines gut sitzenden Kautschukschlauches eine sich verjüngende Thermometercapillare angesteckt wird. Diese besorgt den Anschluß an das Verbrennungsrohr, indem sie in die Bohrung des darin steckenden Kautschukpfropfens hineingeschoben wird. Die Thermometerröhre selbst ist je nach dem verfügbaren Platz entweder bajonettförmig gebogen, so daß der Kippsche Apparat nicht nur vom Experimentator und vom Tischrande weiter nach rückwärts, sondern auch weiter seitlich zu stehen kommt, oder die Thermometerröhre wird zweimal rechtwinkelig nach derselben Seite hin gebogen, so daß der Kippsche Apparat unmittelbar hinter dem Verbrennungsgestell Platz findet, d. h. die ganze Aufstellung erfordert dann noch weniger an Tischlänge wie die früher genannte. Der erweiterte Glasansatz der Thermometerröhre wird mit einem gut passenden, innen mit Glycerin befeuchteten Kautschukschlauch an den horizontal verlaufenden Glashahn des Kippschen Apparates so angefügt, daß sich Glas an Glas in unmittelbarer Berührung befindet, mit mehreren Lagen eines starken Papierstreifens umwickelt und festgebunden, um Knickungen des Schlauchstückes zu vermeiden. Das andere Ende der Thermometerröhre, an welches die konisch verjüngte Capillare angesteckt ist, stattet man, um nachträgliche Verbiegungen des Verbrennungsrohres zu vermeiden, mit einer an ein umgekehrtes V erinnernden Stütze aus Draht aus, die ihr eine bleibende Höhenlage von 21 cm über der Tischplatte sichert.

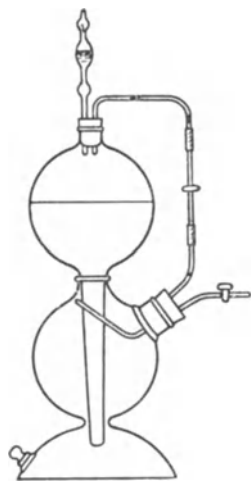


Abb. 19. Kippscher Apparat nach Hein mit Glasfrittenventil.

Die ständige Berührung der Salzsäure in der oberen Kugel mit der Atmosphäre ist die Quelle für den Eintritt von Luftbestandteilen, namentlich Stickstoff in einen bereits völlig entlüfteten Kippschen Apparat. Dies macht es notwendig, ihn vor neuerlichem Gebrauch mindestens am Morgen wieder in der vorher beschriebenen Weise zu entlüften. Eine von Professor Dr. Fr. Hein¹ in Leipzig angegebene Anordnung sucht die ständige Berührung mit der atmosphärischen Luft durch Einschaltung von Quecksilber-Frittenventilen zu umgehen, indem er (s. Abb. 19) einerseits den Gasraum der oberen Kugel gegenüber der

¹ Hein, Fr.: Absolut sicher wirkende Rückschlag- und Sicherheitsventile. Z. angew. Chem. Jahrg. 40, Nr. 30, S. 864 u. 865. 1927.

Zimmerluft durch ein Quecksilberventil abschließt und anderseits den Gasraum der mittleren Kugel mit dem der oberen Kugel durch eine Rohrleitung, in die ebenfalls ein Frittenventil und ein Glashahn eingebaut ist, verbindet. Es ist nicht zu leugnen, daß man bei sachgemäßer Bedienung viel rascher zu luftfreier Kohlensäure kommt, ja, solche gewissermaßen auf Vorrat hat. Dies gilt aber nur für den Umsichtigen und Erfahrenen; für den Anfänger bildet aber die Bedienung zweier Hähne doch eine derartige Mehrbelastung seiner Aufmerksamkeit, daß wir von dem Gebrauch dieses Apparates im Schülerlaboratorium Abstand genommen haben.

Das Kupferoxyd und das metallische Kupfer.

Für die Füllung des Verbrennungsrohres braucht man zwei Formen von Kupferoxyd: 1. drahtförmiges Kupferoxyd von Merck, welches vor dem Gebrauch in der Reibschale zerdrückt wird, um allzulange Stücke zu kürzen und 2. feines Kupferoxyd, das man sich am besten durch Zerreiben in der Reibschale und Absieben des drahtförmigen Kupferoxydes herstellt. Feinpulvriges oder gar gefälltes Kupferoxyd ist unbrauchbar, weil es dem Gasstrom ein zu großes Hindernis in den Weg legt. Das metallische Kupfer kann man sich entweder, wie später beschrieben, jeweils bei der Füllung des Rohres durch Reduktion mit Wasserstoff herstellen; bei großem Bedarf, wie in meinem Institute, empfiehlt es sich, ein für allemal eine große Menge von drahtförmigem Kupferoxyd völlig mit Wasserstoff in einem großen Verbrennungsrohr zu reduzieren und für die Füllungen vorrätig zu halten.

Sehr wichtig ist, daß die nach jeder Analyse aus dem Rohr zu entfernende Füllung gesiebt und sowohl der gröbere wie auch der feinere Anteil getrennt voneinander, am besten in einer Nickelschale, durch Glühen für die nächste Verwendung bereit gestellt wird. Schon hier soll erwähnt werden, daß Verunreinigungen des Kupferoxydes mit Lauge zur Folge haben, daß die Resultate zu niedrig ausfallen. Es empfiehlt sich daher, die bei der Analyse gewechselte Kupferoxydmenge von Zeit zu Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure auszukochen und nach dem Absaugen und Trocknen für die Wiederverwendung zu glühen.

Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres für die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung.

In ein mit Schnabel versehenes Verbrennungsrohr von 400 mm Länge, wie es schon bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ausführlich beschrieben worden ist, schiebt man mit dem Glasstab von der weiten Öffnung aus ein ausgeglühtes Asbestbüsch-

chen bis zum Schnabel vor und drückt es dort mäßig zusammen. Darauf bringt man Kupferoxyd in Drahtform, in einer Länge von 130 mm und darauf, um diese „bleibende Füllung“ in ihrer Lage zu erhalten, wieder einen mäßig gestopften Asbestpfropf. Nun schiebt man die kürzere (40 mm) Drahtnetzrolle über die so gefüllte Röhre, legt sie auf ein Verbrennungsgestell, reduziert, beim letzterwähnten Asbestpfropf anfangend und mit dem Brenner langsam fortschreitend, eine Strecke von etwa 40 mm mit Hilfe eines durch die weite Öffnung des Verbrennungsrohres eintretenden, zuvor mit saurer Permanganatlösung gewaschenen Wasserstoffstromes und läßt sie darin erkalten. Es empfiehlt sich nun, das Rohr mit seiner „bleibenden Füllung“ vor seiner ersten Verwendung in seiner ganzen Ausdehnung einmal im reinen Kohlendioxydstrom auszuglühen und darin erkalten zu lassen. Man läßt es auch bei Nichtgebrauch stets im Verbrennungsgestell liegend und in Verbindung mit dem Kippschen Apparat und mit dem Verbindungsstück zum Azotometer verschlossen unter CO_2 -Druck stehen. Bei Beachtung dieser Vorsicht wird man es erst nach einigen Hunderten von Analysen wieder notwendig haben, die reduzierte Strecke frisch zu reduzieren. Die gefüllte Verbrennungsröhre stets unter CO_2 -Druck stehenzulassen, hat den weiteren Vorteil, daß die Luftverdrängung bei der Analyse rascher und vollständiger erfolgt; dies ist der Grund, warum ich der Entwicklung des Kohlendioxyds im Kippschen Apparat gegenüber jener aus Bicarbonat durch Erhitzen unbedingt den Vorzug gebe, abgesehen davon, daß flüchtige Körper beim Darüberleiten von warmer Kohlensäure sehr merkliche Verluste erleiden.

Auf die „bleibende Füllung“ folgt die bei jeder Bestimmung neu anzufertigende Füllung, indem man aus dem Vorratsgefäß drahtförmiges Kupferoxyd durch schöpfende Bewegungen mit dem offenen Ende des Verbrennungsrohres in dieses in einer Länge von etwa 90—100 mm einfüllt. Das sorgfältig ausgeglühte drahtförmige Kupferoxyd bewahrt man am besten in einem dickwandigen, 30 mm im Durchmesser messenden Reagensglas auf, das mit einem tadellosen Kork verschlossen wird. In einem zweiten solchen Gefäß hält man sich ausgeglühtes feines Kupferoxyd bereit. Von diesem bringt man auf die soeben hergestellte Füllung mit groben Kupferoxyd eine kleine Menge in der Länge von einigen Millimetern, nur um zu verhindern, daß Teilchen der später ein-

zuführenden Substanz in die grobe Füllung hineinfallen und dort vorzeitig verbrennen. Die Überführung der abgewogenen Substanz, die sich mit Kupferoxyd bedeckt und innig gemischt im wohlverkorkten „Mischröhrchen“ befindet, erfolgt mit Hilfe eines Einfülltrichters (Abb. 20). Diesen bereitet man sich durch Ausziehen eines gewöhnlichen Reagensglases in seiner Mitte bis auf einen Durchmesser von 5 mm in einer Länge von etwa 60 mm. Durch den auf das Verbrennungsrohr aufgesetzten Fülltrichter läßt man die in dem Mischröhrchen mit feinem Kupferoxyd



Abb. 20.
Einfüll-
trichter.
(Natürl.
Größe.)

sorgfältig durchgeschüttelte Substanz in das Verbrennungsrohr hineingleiten, nachdem man dessen Kork unter langsamem Drehen und fortwährendem Klopfen daraus entfernt hat. Dadurch vermeidet man das Haftenbleiben von Substanzteilchen am Kork. Um auch die letzten Reste der Substanz aus dem Mischröhrchen zu entfernen, schöpfe man mit dessen offenem Ende aus dem Vorratsgefäß etwa die Hälfte der früher angewendeten Menge feinen Kupferoxyds, verschließe es neuerlich mit dem Kork und schüttele heftig, so daß alles etwa noch Anhaftende in innige Mischung gebracht wird. Nach Überführung des Mischröhrcheninhaltes in das Verbrennungsrohr ist dieser Vorgang noch zweimal zu wiederholen. Nach dem geschilderten Vorgang befindet sich nun im Verbrennungsrohr eine Füllung mit feinem Kupferoxyd in der Länge von insgesamt etwa 40 mm. Nach Entfernung des Fülltrichters bringt man darauf noch eine Schicht von etwa 40—50 mm groben Kupferoxyds. Nachdem die Verbrennungsröhre schnabelwärts mit einer passenden Drahtnetz-

rolle von etwa 150 mm Länge und an dem Ende ihrer offenen Mündung mit einer solchen von etwa 40 mm ausgestattet worden ist, legt man sie in das Verbrennungsgestell, verbindet ihr offenes Ende mittels eines durchbohrten Kautschukpfropfens mit dem Zuleitungsrohr des Kippischen Apparates und ihr Schnabelende mit dem Zwischenstück des Präzisions-Mikroazotometers durch Darüberziehen eines dickwandigen, tadellosen Gummischlauchstückes.

Das Präzisions-Mikroazotometer.

Als wesentlicher Fortschritt gegenüber der früheren Ausführung ist die Einrichtung der Meßröhre unter dem Hahn H_3 des

Azotometers zu bezeichnen. Ihre Dimension ist so gewählt, daß der Raum eines Kubikzentimeters zwischen 100 und 110 mm Länge beansprucht. Ein Drittel des Umfanges ihrer Wand trägt einen eingeschmolzenen Mattglasstreifen, der es als Hintergrund ermöglicht, die Ablesungen an der Teilung außerordentlich scharf vorzunehmen. Der Nullpunkt der Teilung liegt am Hahn. Sie beginnt mit etwa 0,03—0,05 ccm und setzt sich nach unten bis etwa 1,2 ccm fort. Einige Azotometer sind auch bis 1,5 ccm geteilt worden. Natürlich besitzen diese eine längere Meßröhre und sind infolgedessen weniger handlich. Der Raum zwischen zwei Teilstrichen beträgt ein hundertstel Kubikzentimeter, und man kann, namentlich mit Benutzung einer Ableselupe von Köhler, Leipzig, den zehnten Teil davon, also ein tausendstel Kubikzentimeter = 1 cmm, mit Leichtigkeit abschätzen. Die einzelnen Teilstriche sind auf der Meßröhre derart angebracht, daß sie drei Viertel des Röhrenumfanges umfassen. Diese Einrichtung ermöglicht es, die Ablesung stets ohne parallaktischen Fehler vorzunehmen; denn man muß bei der Ablesung Auge und Lupe so halten, daß die Teilstriche im Bereiche der abgelesenen Strecke mit ihren hinteren Enden zur Deckung kommen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Anfertigung der Teilung. Dabei werden bekannte Quecksilbervolumina, und zwar 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1,1, 1,2 ccm bei umgekehrtem Azotometer und geschlossenem Hahn in die Meßröhre eingefüllt und die höchste Kuppe des konvexen Quecksilbermeniscus markiert. Dieser Art der Herstellung der Teilung liegt die zwar theoretisch nicht einwandfreie, praktisch aber zulässige Annahme zugrunde, daß der konvexe Quecksilbermeniscus im umgekehrt stehenden Azotometer und der nach oben konkave Meniscus der die Glaswand benetzenden 50proz. Kalilauge im aufrecht stehenden Azotometer kongruent seien. Es sei schon hier erwähnt, daß die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg in der Lage war, auch diesen kleinen Fehler zu zirka 0,001 ccm zu bestimmen, so daß das gesuchte Volumen um diesen Betrag kleiner ist, als das bei der Justierung mit Quecksilber gefundene Volumen.

Azotometer, die die Marke Hg eingätzt tragen, sind zurückzuweisen und von der Benutzung auszuschließen. Die ausgezeichnet hergestellten Mikroazotometer der Firma Paul Haack tragen überdies das eingätzte Zeichen KOH.

In der geschilderten Weise wird auf mein Verlangen jedes Instrument im Eichamt an den früher erwähnten Teilstrichen geprüft, gezeichnet und mit Prüfungsschein versehen. Die Technik der Herstellung der Präzisions-Mikroazotometer hat sich heute so vervollkommnet, daß eine große Reihe von Apparaten, wie mir die Durchsicht der entsprechenden Prüfungsscheine ergeben hat, entweder ganz fehlerfrei ist oder höchstens an vereinzelt Stellen Abweichungen von 1—2 mm zeigt.

Zu jedem Präzisions-Mikroazotometer wird heute (außer dem Eichschein) ein dazu passender Holzfuß und eine unter dem Trichter angeschraubte Metallgabel geliefert, die es ermöglicht, die Birne dauernd in Hochstellung zu erhalten. Ein weiteres, wichtiges Zubehör ist das Zwischenstück *Zw* mit dem Hahn H_2 , welches den Anschluß an den Schnabel des Verbrennungsrohres vermittelt. Es sei schon hier bemerkt, daß es sich empfiehlt, in die Hahnspindel mit dem Glasmesser seichte Rillen einzuritzen, die von den beiden Enden der Bohrung etwa 4 mm weit in die Peripherie reichen.

Von einer Verlegung des Hahnes in das Gaseinleitungsrohr des Azotometers wurde, obwohl damit eine Kautschukverbindung vermieden worden wäre, Abstand genommen, weil der Apparat dann zu zerbrechlich ausgefallen wäre, namentlich, seitdem der Hahn H_2 zwecks leichteren Regulierens einen längeren Hebelarm als Griff erhalten hat.

Vor der Füllung reinigt man das Präzisions-Mikroazotometer durch wiederholtes Ausspülen mit Schwefelchromsäure und Wasser und läßt es umgekehrt hängend abtropfen. Dann erst verbindet man die ebenfalls gewaschene, getrocknete Birne *B* mittels des Kautschukschlauches mit dem seitlichen Ansatz des Azotometers. Es ist empfehlenswert, über den beiden Schlauchenden Ligaturen anzubringen. Von der Birne aus füllt man Quecksilber ein, bis dessen Niveau in die Mitte zwischen dem Einleitungsrohr *E* und dem höher gelegenen seitlichen Ansatz für den Schlauch *A* reicht. Vor dem Einfüllen der 50proz. Kalilauge wird der Hahn H_3 sorgfältig mit wenig Vaseline gleitend gemacht. Die Verwendung irgendeines anderen Schmiermittels verbietet sich aus dem Grunde, weil dann nach kurzer Zeit die 50proz. Kalilauge zu schäumen beginnt. Ihre Menge bemißt man derart, daß bei Vollfüllung des Mikroazotometers gleichzeitig auch etwa ein Drittel der Birne davon erfüllt ist.

Bei Azotometern, die mit tadellos reinem Quecksilber und reiner 50proz. Kalilauge frisch gefüllt sind, kommt es im Anfange des Gebrauches vor, daß die aufsteigenden Gasblasen an der Grenze zwischen Quecksilber und Lauge hängenbleiben und erst nach mühsamem Schütteln zum weiteren Aufsteigen veranlaßt werden. Diese Erscheinung hört aber nach den ersten Bestimmungen auf, sobald sich an der erwähnten Trennungsfläche feinsten Kupferoxydstaub angesammelt hat.

Man sollte nun meinen, daß die vorhin gegebene Schilderung der Einrichtung des Präzisionsmikroazotometers und dessen Kalibrierung, Teilung und spätere Verwendung beim Abmessen von Gasen für ein staatliches Prüfungsamt ausreicht, um diese Prüfung richtig, d. h. wie oben geschildert, auszuführen. Schon mir war es aufgefallen, daß es mir nur in Innsbruck, also vor dem Jahre 1914, mit dem von mir selbst geeichten Azotometer möglich war, korrekte Stickstoffbestimmungen mit absichtlich sehr klein gewählten Substanzmengen (0,3 mg Veronal) zu erhalten. In späteren Jahren wurden an sehr kleinen Substanzmengen immer zu hohe Werte gefunden, ohne daß man sich über den Grund sichere Rechenschaft geben konnte, bis mich der Inhaber der Firma Paul Haack in Wien in einem Schreiben vom 6. März 1925 darauf aufmerksam machte, daß die Nachprüfung der Teilung in Thüringen geeichter Azotometer durchweg ergeben hat, daß ihre Angaben um rund 7 mm zu hoch sind und daß dies nicht etwa auf eine ungenaue Eichung, sondern auf eine Eichung unter unzutreffenden Bedingungen und Voraussetzungen zurückzuführen sei; beweist ja doch die auf den Apparaten eingätzte Marke Hg, daß das thüringische Eichamt von der falschen Voraussetzung ausgeht, als würde das Gas über Quecksilber und nicht über Kalilauge als Sperrflüssigkeit gemessen werden. Bald darauf hat Herr Dipl.-Ing. Friedrichs von der Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach in Thüringen, der meine Beschreibung des Mikroazotometers im vorliegenden Buche gelesen hat, gegen die Aufschrift Hg und gegen die Prüfung des Mikroazotometers für Quecksilber als Absperrflüssigkeit im Thüringischen Landesamt für Maß und Gewicht Bedenken geäußert, worauf sich dieses an die Reichsanstalt wandte, wo zu derselben Zeit (Herbst 1926) zufällig zum ersten Male Mikroazotometer eingegangen waren und zur Prüfung bereit lagen. Diese beiden Beobachter haben unabhängig voneinander als erste festgestellt, daß die im Handel befindlichen und vom Thüringischen Landesamte geeichten Azotometer eine Teilung besaßen, welche die falsche Voraussetzung hatte, als ob die künftige Messung des aufgefangenen Stickstoffs nicht über 50proz. Kalilauge, sondern über Quecksilber erfolgen würde. Derartige Teilungen zeigen daher an jeder Stelle einen fehlerhaften Mehrbetrag des Volums von etwa 0,007 ccm im Mittel und sind durch das eingätzte Zeichen Hg gekennzeichnet und gebrandmarkt. Denn ein mit dem Zeichen Hg gekennzeichnetes Mikroazotometer wird keineswegs dadurch zuverlässig, daß man von seinen Angaben 0,007 ccm abzieht, denn es wurde noch in anderer Weise verdorben. Die Aufschrift Hg hat nämlich das Prüfamt zwar veranlaßt, das Volumen des Instrumentes so zu bestimmen, als ob das Stickstoffvolumen über Quecksilber gemessen werden sollte, aber unbegrifflicher Weise hat es das Amt nicht für erforderlich gehalten, die Prüfung auch mit Quecksilber auszuführen. Es hat vielmehr zum Ausmessen Wasser benutzt, eine Prüfungsmethode, die viel gröber als die Justiermethode des Glasbläfers ist und die dem Mikroazotometer seinen Charakter als Präzisionsinstrument unbedingt nehmen muß. Eine von dem Amt selbstverständlich vor-

genommene Umrechnung des mit Wasser ausgemessenen Volumens auf ein über Quecksilber befindliches Volumen kann den in der Methode liegenden Fehler keinesfalls wieder gut machen, auch dann nicht, wenn die Umrechnung fehlerfrei erfolgt wäre. Schließlich muß auch noch darauf hingewiesen werden, daß man Mikroazotometer auch mit Schellbachstreifen hergestellt und geeicht hat, obwohl der Schellbachstreifen beim Ablesen des Mikroazotometers, da dessen Nullpunkt in den Hahn fällt, eine Fehlerquelle bildet.

Dank dem Entgegenkommen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg ist nun diese eichämtliche Frage derart geregelt worden, daß die Teilung und Eichung der Instrumente so erfolgt, wie ich sie im vorstehenden ausführlich beschrieben und gefordert habe, daß also die mit Quecksilber im umgekehrten Azotometer bestimmten Volumina, vom oberen Hahn an gerechnet, ohne Rücksicht auf die später zu besprechende, raumbeschränkende Wirkung der 50proz. Kalilauge angegeben werden. Da aber weiters nach den Vorschriften der Eichordnung für das Deutsche Reich der Abstand zweier Teilstriche an einer Meßröhre nicht weniger betragen darf als 1 mm, so wird von nun ab die Dimension der Meßröhre so gewählt, daß 1 ccm einen Raum von 100—110 mm ihrer Länge beansprucht.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg war in der Lage, im Zuge von Beobachtungen allgemeiner Art auch den kleinen Fehler, der infolge der Annahme entsteht, der Meniscus des Quecksilbers bei der Justierung sei dem umgekehrten, weniger flachen Meniscus der Kalilauge kongruent, zu ca. 0,001 ccm zu bestimmen, so daß das gesuchte Volumen um ca. 0,001 ccm kleiner ist, als das bei der Justierung mit Quecksilber gefundene Volumen. Mit Beschluß der Vollversammlung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Abteilung I für Maß und Gewicht vom 9. November 1927 und in der Ausführungsbestimmung dazu wurde die Prüfung des Mikroazotometers mit Quecksilber ohne Berücksichtigung des Benetzungsrückstandes der Kalilauge angeordnet. Am 21. Dezember 1927 hat dies Gesetzeskraft erlangt. Zugleich wurde in der Ausführungsbestimmung die Anweisung zur Abfassung des Beglaubigungsscheines für Mikroazotometer geregelt und folgender Satz vorgeschrieben: „Nach Professor Pregl beträgt der Raumgehalt des Benetzungsrückstandes bei Einhaltung seiner für den Gebrauch des Instrumentes gegebenen Anweisung — vgl. Pregl: Die Quantitative Organische Mikroanalyse, Berlin 1923 — 2% des abgelegenen Raumgehaltes.“

Die Ausführungsbestimmung der Reichsanstalt schreibt ferner vor, daß das Eichamt bei Angabe des Fehlers eines Mikroazotometer Volumens die oben besprochene Inkongruenz der beiden Menisken berücksichtige, nämlich, daß das durch Justierung mit Quecksilber bestimmte Volumen um 0,001 ccm zu verkleinern ist. Die thüringischen Fabrikanten bemühen sich, die Korrektur von 0,001 ccm bei der Herstellung der Teilung zu berücksichtigen.

Die nichtschäumende 50proz. Kalilauge.

Die Messung kleiner Gasvolumina fordert unbedingt, daß das Niveau der 50proz. Kalilauge, dessen Stand im Präzisions-Mikroazotometer abgelesen wird, absolut schaumfrei ist. Da auch aus den besten Handelssorten bereitete Laugen diesen Anforderungen nicht entsprechen, war es von Wichtigkeit, ein Verfahren zu finden, nach welchem eine Lauge von den erforderlichen Eigenschaften gewonnen werden kann.

200 g Kaliumhydroxyd in Stangen (von Merck) werden in 200 ccm Wasser zur Lösung gebracht und hierauf 5 g feingepulvertes Bariumhydroxyd zugesetzt. Nach dem Umschütteln läßt man $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Bariumcarbonates sich absetzen zu lassen, und saugt hierauf auf einer Nutsche ab, deren Siebplatte man mit Gooch-Tiegel-Asbest gedeckt hat, indem man die zuerst abgelaufenen Portionen so lange wieder aufgießt, bis man ein vollkommen wasserklares Filtrat erhält. Mindest ebensoschnell und dabei einfacher ist es, die Lauge durch ein Papierfilter guter Qualität zu filtrieren. Man hüte sich aber, etwa mit Wasser nachzuwaschen, weil die verdünnte Lauge das Papier sofort löst. Die so erhaltene Kalilauge wird in Flaschen aufbewahrt, die mit Gummistopfen verschlossen sind.

Vorbereitung der Substanz für die volumetrische Stickstoffbestimmung.

Das Abwägen der Substanz für die Stickstoffbestimmung nimmt man am besten in Wägeröhrchen (Abb. 21a) vor, die man sich vor der Flamme aus Reagensgläsern zieht. Sie haben eine Länge von 30—35 mm und verlaufen etwas konisch. Ihr offenes Ende hat einen Durchmesser von etwa 4 mm, das geschlossene einen solchen von etwa 2—3 mm. Für hygroskopische Körper bereitet man sich aus dem benachbarten Stück der gezogenen Capillare einen in die konische Mündung des Wäagegläschens passenden Stopfen, der einerseits abgeschmolzen, anderseits zu einem dünnen Griff ausgezogen ist. Um das Röhrchen ohne wesentliches Erwärmen anfassen zu können, steckt man es am besten in eine Spirale von dünnem Aluminiumdraht, deren freies, seitlich vorragendes Ende zu einer größeren Öse als Griff umgebogen ist.



Abb. 21a.
Wägeröhrchen.

Am besten fertigt man sich diesen Griff in der Weise an, daß man dünnen Aluminiumdraht 2—3 mal um einen etwa 2 mm dicken Glasstab so wickelt, daß seine ungleichen Enden nach der letzten Überkreuzung einen rechten Winkel bilden. In einer Entfernung von etwa 4 mm biegt man den längeren Schenkel rechtwinklig nach aufwärts. Die Länge des kürzeren Schenkels und die Umbiegungsstelle sind so gewählt, daß das durch die dreifache Öse

gesteckte Wägeröhrchen nur mit drei Punkten, dem zugeschmolzenen Ende, der Spitze des kürzeren und der Umbiegungsstelle des längeren Drahtschenkels auf der Unterlage aufruh.

Eine zweite empfehlenswerte Form des Wägegläschens ist auch die, das geschlossene Ende zu einem massiven Glasgriff von 15 mm Länge axial auszuziehen. Bei der Wägung ist man dann allerdings genötigt, ein kleines Aluminiumbänkchen als Unterlage zu benutzen, erkaufte sich aber damit den Vorteil, bei der Einführung der Substanz durch die abstehenden Aluminiumdrähte nicht behindert zu sein¹.



Abb. 21b.
Wägegläschen mit
Glaspfropf
und Aluminiumgriff.
(Natürl.
Größe.)

Es ist gut, sich ein für allemal das Gewicht der Wägeröhrchen zu notieren, um dann schätzungsweise die Menge der eingefüllten Substanz an der Waage sofort beurteilen zu können.

Weit besser ist es aber, die Wägegläschen samt Zubehör so herzustellen, daß sie wenig mehr als 200 oder 300 mg wiegen, wodurch man der Aufgabe enthoben ist, sich besondere Taren dafür herzustellen.

In der Regel wägt man für eine Stickstoffbestimmung etwa 2—4 mg ab. Es sei aber hier gleich betont, daß man mit noch weit kleineren Mengen vollkommen exakte Resultate zu erhalten vermag. Die geringste Menge, die von mir verwendet worden ist, war 0,8 mg Veronal, mit einem vollkommen richtigen Resultate. Man wägt das mit der Substanz gefüllte Röhrchen mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen, entfernt es von der Waage mit der linken Hand, die es mit zwei Fingern am Griffe faßt, um es dann mit der rechten, die mit einem reinen Gazeläppchen geschützt ist, anzufassen. Nun erfolgt das Abfüllen der Substanz aus dem Wägegläschen in das „Mischröhrchen“, ein kleines Reagensglas von etwa 70 mm Länge und 10 mm Durchmesser, das schräg mit der Mündung nach oben von der Linken gehalten wird, während die Rechte das mit dem Gazeläppchen gehaltene Wägegläschen so über die Horizontale neigt, daß dessen Mündung in die Mündung des Reagensgläschens

¹ Hernler beschreibt ein von Professor K. Brunner angegebene Wägeschiffchen aus Blech, das sich für nichthyroskopische Körper seiner Bequemlichkeit wegen besonders gut bewährt. Mikrochemie, Pregel-Festschrift, S. 141. 1929.

hineinragt. Durch sanftes Klopfen führt man dessen Inhalt in das Reagensglas über, bringt das Wägegläschen wieder in die Vertikale und, es am Griffe fassend, mit der Linken auf die Waage, worauf die zweite Wägung wieder mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen erfolgt. Hat das Umfüllen länger gedauert, so ist es gut, das Wägegläschen einige Minuten auf der Waage auskühlen zu lassen; denn bei der großen Wärmekapazität des Glases ist es auch trotz des schützenden Gazeläppchens oft nicht zu vermeiden, daß eine Erwärmung des Glases stattfindet. In dem Mischröhrchen befindet sich nun die Substanz in einer Gewichtsmenge, welche durch die Differenz der beiden Wägungen ermittelt ist. Hierauf wird der Körper mit feinem Kupferoxyd bis etwa zu einer Höhe von 10 mm bedeckt und dann das Röhrchen mit einem porenlosen, allseits genau schließenden Kork verschlossen und geschüttelt. Schon hier sei bemerkt, daß diese Mischröhrchen nie außer mit feinem Kupferoxyd ausgewaschen werden, daß sie also nach richtig erfolgter Verwendung sofort wieder für die nächste Bestimmung zu gebrauchen sind.

Hinzufügen möchte ich noch, daß man, um richtige Werte zu erhalten, nichtschmelzende, sehr schwer verbrennliche Körper für die Analyse zuvor fein pulvern und mit viel feinem Kupferoxyd mischen muß, wenn man es nicht vorzieht, sich der später zu beschreibenden Methode der Verbrennung mit Kaliumchlorat zu bedienen.

Die Ausführung der Verbrennung

der eingefüllten Substanz wird damit eingeleitet, daß man die Hahnspindel (Abb. 18) H_2 , vollkommen öffnet und den Kohlendioxydstrom einige Minuten durch das Rohr in das leere Azotometer bei gesenkter Birne hindurchstreichen läßt. Früher pflegten wir die Hahnspindel aus dem Verbindungsstück völlig zu entfernen, so daß der Kohlendioxydstrom aus diesem Hahn unmittelbar in die Zimmerluft entweichen konnte. Wir sind aber davon abgekommen, weil das Wiedereinsetzen der Hahnspindel sehr leicht zu einer Verlegung der beiden Rillen und dadurch zur Beseitigung der Vorteile führt, die diese Rillen bieten. Gleichzeitig beginnt man den mit der langen Drahtnetzrolle umwickelten vorderen Teil des Verbrennungsrohres vorsichtig mit kleinen Flammen des Langbrenners zu erhitzen und steigert die Temperatur bis zur

deutlichen Rotglut. Unter der Voraussetzung, daß der Kippsche Apparat tadellos vorbehandelt ist, wird man jetzt schon bei der ersten Prüfung des durchstreichenden Gases nach 2 Minuten kleinste Blasen (Mikroblasen) erhalten. Zu diesem Zwecke führt man die Hahnspindel H_2 , wenn sie entfernt worden sein sollte, wieder ein und stellt sie so, daß alle Sekunden etwa 1 oder 2 Blasen durchstreichen. Durch Heben der Birne B bis über die Höhe des offenen Azotometerhahnes H_3 füllt man diese bis in den Trichter mit Lauge und schließt den Hahn. Bei gesenkter Birne steigen dann die Blasen der Reihe nach auf und zeigen auch bei der Betrachtung mit der Lupe einen Durchmesser, der 0,2 Teilstriche der Teilung nicht übersteigen darf.

Längeres Durchleiten von Kohlendioxyd hat gar keinen Vorteil und verbietet sich sogar bei Substanzen, welche in irgendwie nennenswerter Weise flüchtig sind, weil es sonst zur vorzeitigen Verbrennung der dampfförmig mitgerissenen Anteile kommt und die schließlich erhaltenen Stickstoffwerte zu niedrig ausfallen. Solche Beobachtungen konnten wir wiederholt bei der Stickstoffbestimmung im Nitrosodimethylanilin und in Dinitro-Trichlorbenzol machen. Von diesen Präparaten wurden erst dann regelmäßig korrekte Werte erhalten, sobald die Entlüftung des Rohres im Kohlendioxydstrom nicht länger dauerte, als bis die erforderliche Kleinheit der aufsteigenden Blasen eben schon erreicht war.

Als ein Kennzeichen einwandfreier Mikroblasen mag außer der messenden Betrachtung unter der Lupe auch ihre Eigentümlichkeit verwertet werden, daß sie infolge ihres weit langsameren Aufsteigens im Vergleiche zu größeren Blasen einander im Meßbereich des Azotometers einholen und sich in kurzen Abständen voneinander zeilenweise langsam erheben, eine Eigentümlichkeit, die der Erfahrene mit unbewaffnetem Auge zu ihrer Beurteilung verwendet.

Hat man sich in dieser Weise die Überzeugung verschafft, daß die Röhre und das angewendete Gas frei von Luftbestandteilen sind, so schließt man den Hahn des Kippschen Apparates H_1 und stellt den Hahn des Zwischenstückes H_2 auf volle Öffnung. Das kleine Drahtnetzröllchen EK bringt man an die Stelle, wo der leergebliebene Teil des Rohres an die Füllung mit drahtförmigem Kupferoxyd angrenzt und stellt den beweglichen Bunsenbrenner so darunter, daß der von dem kurzen Röllchen geschützte Rohr-

anteil in den Bereich der voll aufgedrehten, eben entleuchteten Flamme hineinragt. Wegen des leichten Flackerns solcher Flammen ist dieser bewegliche Brenner stets mit Schornstein zu benutzen. Die beginnende Erhitzung gibt sich sofort in einem neuerlichen Aufsteigen von Gasblasen im Azotometer kund und erlahmt nach einiger Zeit, wenn die Stellung des Brenners nicht geändert worden ist. Diesen Zeitpunkt benutzt man, um bei hochgehobener Birne *B* den Hahn des Azotometers H_3 nochmals zu öffnen, wobei durch die aufsteigenden Mikroblasen mitgerissene Trübungen der Kalilauge und Schaum endgültig entfernt werden. Nach Schließen des Hahnes und Hinlegen der Birne *B* auf die Tischplatte verschiebt man den beweglichen Brenner *BB* um ein kleines Stück in der Richtung gegen die Füllung mit feinem Kupferoxyd und beläßt ihn an dieser Stelle so lange, bis die Blasenentwicklung zu erlahmen beginnt. Erst dann rückt man mit Röllchen *EK* und Brenner wieder vor und achtet stets darauf, daß die in das Azotometer eintretenden Blasen niemals rascher als höchstens zwei in drei Sekunden aufsteigen. Ein Fehler gegen das Erfordernis, daß diese maximale Frequenz nicht überschritten werden darf, wird unter allen Umständen dann leicht zu vermeiden sein, wenn erstens im Bereiche der Substanzfüllung das Vorrücken mit dem Brenner niemals um mehr als um wenige Millimeter vorgenommen wird, und zweitens, wenn dieses Vorrücken immer erst dann erfolgt, wenn die Frequenz der aufsteigenden Blasen schon weit unter ihr höchst zulässiges Maß gesunken ist. Ist in der geschilderten Weise das ganze Bereich der Substanzfüllung schon im Glühen gewesen und beginnt bei weiteren Vorrückungen mit dem beweglichen Brenner die Blasenfrequenz abzunehmen, so kann man den beweglichen Brenner um größere Streckenbeträge verschieben, bis er endlich unmittelbar neben den Langbrenner *LB* zu stehen kommt.

Jetzt schließt man den Hahn des Zwischenstückes H_2 , indem man zur Sicherheit dessen Spindel sanft in denselben hineinrückt, öffnet anderseits den Hahn H_1 am Kippschen Apparat und stellt hernach den Hahn des Zwischenstückes H_2 , wobei man sich mit Vorteil des langen Hebelarmes am Griffe der Spindel bedient, mit größter Vorsicht so ein, daß höchstens zwei Blasen in drei Sekunden und niemals mehr, eher weniger hindurchstreichen können.

Wesentlich erleichtert man sich diese Einstellung, wenn man mit einem Glasmesser seichte Rillen in die Hahnspindel einritz,

die von den beiden Enden der Bohrung etwa 4 mm weit in die Peripherie reichen. Man hat dann allerdings darauf zu achten, daß zum Schmieren des Hahnes möglichst wenig Hahnspeise verwendet wird, um diese Rillen nicht zu verlegen. Nach mehreren Verbrennungen, namentlich wasserstoffreicher Verbindungen, ist das ganze Zwischenstück samt Hahn zu reinigen, mit Alkohol durchzuspülen und an der Pumpe zu trocknen, um einer Verlegung der Rillen durch das bei der Verbrennung entstandene Wasser vorzubeugen. Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, an diesem Hahn eine automatische Einstellung anzubringen. Keine hat sich so bewährt wie die hier angegebenen Rillen.

Dieses Einstellen des Hahnes ist vielleicht die einzige Leistung, die bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung etwas Übung erfordert, denn sie ist so vorzunehmen, daß auch nicht während der Dauer weniger Sekunden ein Verstoß gegen die früher genannte Stromgeschwindigkeitsregel vorkommt. In einem solchen Falle ist zu befürchten, daß man etwas höhere Stickstoffwerte erhält, als die Theorie sie fordert. Die Zeit dieser Austreibungsperiode verwendet man dazu, um nochmals das ganze Rohr mit dem beweglichen Brenner durchzuglühen. Dabei ist es selbstverständlich hinreichend, dem Brenner innerhalb der durchzuglühenden Strecke von der der Eintrittsstelle des Kohlendioxidstromes näher gelegenen Füllung angefangen bis zum Langbrenner etwa vier verschiedene Stellungen zu geben.

Nach einiger Zeit wird man merken, daß die in das Azotometer eintretenden Gasblasen plötzlich kleiner zu werden beginnen, um dann allmählich wieder jene Kleinheit zu erreichen, die wir zu Beginn des Versuches schon als „Mikroblasen“ angesprochen haben. Es ist völlig gleichgültig, ob man, wenn dieser Zustand eingetreten ist, den Versuch sofort oder erst nach einigen Minuten beendigt, denn das Volumen der Mikroblasen ist, wie die Rechnung gezeigt hat, so gering, daß auch bei längerer Austreibungsdauer kein das Resultat fehlerhaft beeinflussendes Gasvolumen auf diesem Wege in das Azotometer eintritt.

Die Austreibungsperiode kann man einigermaßen abkürzen, wenn man, sobald die in das Azotometer eintretenden Gasblasen kleiner zu werden beginnen, beide Brenner auslöscht.

Seit Beginn der Verbrennung sind je nach dem Stickstoffgehalt der Substanz etwa 20—30 Minuten verflossen; um nun die Ana-

lyse zu beendigen, hängt man die Birne in die Metallgabel beim Trichter, um das Eindringen von Luft in das Azotometer zu verhindern, und zieht mit der anderen Hand die Kautschukverbindung des Zwischenstückes vom Einleitungsrohr des Azotometers ab und schließt nun erst den Hahn H_2 des Zwischenstückes. Das derart abgenommene Azotometer stellt man an einen sicheren Ort und legt oder hängt ein Thermometer so dazu, daß es womöglich die Meßröhre des Azotometers berührt. Sollten sich störende Mengen von Schaum am Niveau angesammelt haben, so verschließt man am besten mit einer Schlauchkappe oder mit dem Finger das Einleitungsrohr, klemmt den zur Birne führenden Kautschukschlauch in der Mitte ab und führt kurze Schläge auf die zum Azotometer führende Hälfte aus, wodurch die Kalilauge in den Gasraum emporgeschleudert und die Schaumblasen zum Springen gebracht werden.

Nach 10—15 Minuten ist der Temperatúrausgleich endgültig und man schreitet zur Ablesung der Temperatur mit einer Genauigkeit von höchstens $0,5^\circ$, des Barometerstandes und des Gasvolumens am Azotometer. Zu diesem Zwecke schiebt man die Lupe annähernd in die Höhe des Kalilaugemeniscus, erfaßt das Azotometer am Trichter mit der rechten Hand, während die linke die Birne mit ihrem Niveau in die Höhe des Meniscus bringt und hebt beides so weit, daß man am vertikal freihängenden Azotometer die Ablesung mit der Lupe vornehmen kann. Manchem wird es vielleicht leichter fallen, die Ablesung vorzunehmen, während das Azotometer mit seinem Holzfuß auf dem Tische stehenbleibt. Bei der Ablesung ist zu beachten, daß man zum Zwecke der Vermeidung der Parallaxe erst dann abliest, wenn die Lupe jene Stellung erhalten hat, bei der sich die dem Meniscus benachbarten Teilstriche mit ihren hinteren linksseitigen Enden decken, ferner, daß der tiefste Punkt des Flüssigkeitsmeniscus in seiner Lage gegenüber den Skalenteilstrichen noch durch Schätzung von Zehnteln von Skalenintervallen festgestellt wird, d. h. die Ablesung hat mit der Genauigkeit von $0,001$ ccm zu erfolgen. Endlich vermeide man es, während der Ablesung die Meßröhre anzugreifen oder gar einer Lichtquelle zu nahe zu kommen, denn die Erwärmung kann schon in verhältnismäßig kurzer Zeit zur Ausdehnung des Gases führen.

An dieser Stelle sei noch hervorgehoben, daß es manchmal nach oftmaligem Gebrauch wegen mangelhaften Schmierens des

Azotometerhahnes mit Vaseline zum Durchsickern von Kalilauge durch den geschlossenen Hahn in den obersten Anteil der Meßröhre kommt. Dort wird die Lauge festgehalten, und die Ablesung ergibt infolgedessen ein sogar um mehrere hundertstel Kubikzentimeter fälschlich zu hohes Resultat. Durch Hochhalten der Birne über das Niveau der Lauge im Trichter und vorsichtiges Öffnen des Hahnes gelingt es, die eingetretene Lauge ohne den geringsten Gasverlust wieder in den Trichter zu drücken.

Der Anfänger verabsäume es nicht, bei einigen Analysen, um sich von der Konstanz der Ergebnisse zu überzeugen, das einmal schon abgelesene Gasvolumen nach Ablauf von mehreren Stunden oder nach Ablauf einer Nacht wieder abzulesen und unter den geänderten Druck- und Temperaturverhältnissen die Berechnung des Stickstoffgehaltes vorzunehmen. Er wird erstaunt sein, zu sehen, daß das Resultat in den meisten Fällen bis auf einige hundertstel Prozent das gleiche sein wird.

Für die Berechnung des Stickstoffgehaltes müssen mit Rücksicht auf die raumbeschränkende Wirkung der 50proz. Kalilauge, wie das früher schon auseinander gesetzt wurde, 2 Volumprocente des abgelesenen Gasvolumens in Abzug gebracht werden. Man geht zu diesem Zwecke am einfachsten so vor, daß man unter das notierte abgelesene Gasvolumen seinen mit zwei multiplizierten Wert um zwei Stellenwerte nach rechts verschoben darunter schreibt und die Differenz mit einer Genauigkeit von drei Dezimalstellen ermittelt. Dabei sind die bei abgekürztem Rechnungsverfahren geltenden Korrekturregeln zu beachten. Die so ermittelte Differenz stellt das wahre gefundene Stickstoffvolumen dar.

Ein Beispiel soll dies erläutern:

Berechnung der Analyse.

Aus der Gasreduktionstabelle VII in Küsters logarithmischen Rechnungstabellen entnimmt man den Logarithmus des Gewichtes von 1 ccm Stickstoff bei der abgelesenen Temperatur t und dem herrschenden Barometerstande p . Darauf ergibt sich der gefundene Stickstoffgehalt, in Prozenten der Substanzmenge s für das gefundene Stickstoffvolumen v durch nachstehende einfache logarithmische Rechnung:

$$\log N \% = \log v + \log (\text{aus Tabelle VII}) + (1 - \log s).$$

Ein Beispiel soll all dieses, auch der Form nach, wiedergeben:

Nitrobenzol		
	23,448	b = 712,
	21,168	t = 22°
	2,280 mg	
0,246	38202	11,41 % N ber.
2% 4,92	03504	11,46 % N gef.
0,241 cm	64207	$\Delta = + 0,05\%$
	05734	

In seltenen Fällen begegnet man Körpern, die beim Erhitzen mit Kupferoxyd im Kohlendioxidstrom eine fast unverbrennliche stickstoffhaltige Kohle abscheiden. Nach vielfältigen Versuchen unter Anlehnung an die schon bekannten Erfahrungen bei der Makroanalyse wurde schließlich ein Verfahren gefunden, nach dem es völlig mühelos gelingt, bei der Stickstoffbestimmung in diesen Körpern korrekte Resultate zu erzielen. Es besteht darin, daß man zu der in das Mischröhrchen gebrachten auf die dritte Dezimale genau abgewogenen organischen Substanz zwei oder drei kleine Messerspitzen feinst gepulverten Kaliumchlorates und dann wie gewöhnlich feines Kupferoxyd in der erforderlichen Menge dazu bringt und mischt. Die Füllung des Rohres und die nachfolgende Verbrennung erfolgen dann genau so wie sonst. Unter der Einwirkung des sich entwickelnden Sauerstoffes verbrennt die schwer verbrennliche Stickstoffkohle vollständig, und dabei wird auch jene Stickstoffmenge in Freiheit gesetzt und gemessen, die sonst, also ohne Anwendung von Kaliumchlorat, einen steten Fehlbetrag im Resultat bedingt. Der Umstand, daß an der heißesten Stelle des Rohres eine große Menge metallischen Kupfers vorliegt, ist eine sichere Gewähr gegen das Hineingelangen von Sauerstoff in das Azotometer, weil das glühende Kupfer, vorausgesetzt, daß die Stromgeschwindigkeitsregel streng beachtet wird, eine unüberschreitbare Grenze für den Sauerstoff bildet.

Auch die volumetrische Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten gestaltet sich bei höchster Genauigkeit in der Mikroanalyse vielleicht sogar leichter als in der Makroanalyse. Zu diesem Zwecke wägt man nach dem Verfahren, das für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Flüssigkeiten schon ausführlich dargelegt worden ist, die erforderliche Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in einer ebenfalls mit einer winzigen Menge von Kaliumchlorat ausgestatteten und

schließlich zugeschmolzenen Capillare ab. Die Füllung des Verbrennungsrohres erfolgt genau so wie sonst bei Stickstoffbestimmungen, nur mit dem Unterschiede, daß an die Stelle, wo sich sonst die mit feinem Kupferoxyd gemischte Substanz im Rohre befindet, ein zylindrisches, frisch oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen von etwa 40 mm Länge und 5 mm Durchmesser als schützender Träger der Capillare zu liegen kommt. In dieses Röllchen schiebt man die knapp zuvor ihres Griffes und ihrer Spitze durch Abbrechen beraubte Capillare ein und läßt beides, mit der Spitze der Capillare voraus, in das Rohr hineingleiten. Darauf wird wie gewöhnlich noch eine Schicht von grobem Kupferoxyd rasch aufgefüllt. Die Verbrennung erfolgt wie sonst. Die Resultate sind geradezu theoretisch.

Dem Anfänger wird es vielleicht angenehm sein, im nachfolgenden eine kurze, skizzenhafte Anweisung zu erhalten, aus der er namentlich die richtige, zeitliche Aufeinanderfolge der wichtigsten Handgriffe, die er auszuführen hat, entnehmen kann:

1. Die Vorbereitungen haben darin zu bestehen, daß man sich zuerst überzeugt, ob der Kippsche Apparat luftfreie Kohlensäure liefert. Man füllt das Verbrennungsrohr mit der bleibenden Füllung und das Azotometer in der vorgeschriebenen Weise mit Quecksilber und 50proz. Kalilauge. Man kontrolliert alle Schlauchverbindungen auf tadellose Dichtigkeit.

2. Vor Beginn einer Reihe von Bestimmungen lüftet man dreimal den Kippschen Apparat und prüft, wenn nötig, ob mit der Kohlensäure nun einwandfreie Mikroblasen zu erhalten sind.

3. Die Wägung der Substanz.

4. Die Füllung des Rohres und Verbindung dieses sowohl mit dem Kippschen Apparat als wie mit dem Azotometer bei offenem Trichterhahn und tief auf der Tischplatte liegender Birne. Das Schnabelende des Rohres soll mit seiner Füllung etwa 2—3 cm über das Verbrennungsgestell vorragen.

5. Die Vertreibung der Luft aus dem Verbrennungsrohr. Der Hahn am Kippschen Apparat und der Hahn des Zwischenstückes werden geöffnet. Nun entzündet man die Flammen des Langbrenners und läßt zur Sicherheit durch das schwachglühende Rohr noch etwas Kohlensäure durchstreichen. Nach längstens 2 Minuten ist bereits die Luft sicher verdrängt. Nur bei flüchtigen Körpern muß man darauf bedacht sein, die Entlüftungsperiode auf das aller-

notwendigste Minimum zu beschränken, weil sonst unverbrannte Substanz entweicht.

6. Zwecks Prüfung auf Mikroblasen drosselt man den Hahn des Zwischenstückes, füllt das Azotometer durch Hochheben der Birne bis in den Trichter mit Lauge, schließt den Trichterhahn und legt die Birne wieder auf die Tischplatte.

7. Nun schließt man den Hahn am Kippischen Apparat, öffnet den Hahn im Zwischenstück vollkommen, worauf das Aufsteigen der Blasen im Azotometer bald aufhört. Jetzt beginnt man das Rohr von rückwärts an mit dem beweglichen Brenner und dem Röllchen vorsichtig zu erhitzen. Die Gasentwicklung setzt wieder ein, und sobald sie schwächer zu werden beginnt, ist der letzte Moment gegeben, wo es durch Hochheben der Birne und Öffnen des Trichterhahnes möglich ist, in dem Azotometer angesammelten Schaum durch Ausdrücken nach oben zu entfernen. Man schließt den Hahn und legt die Birne wieder auf den Tisch. Nun rückt man vorsichtig, immer mit dem Röllchen voraus, langsam vor, sorgfältig darauf achtend, daß nie mehr als 2 Blasen in 3 Sekunden aufsteigen. Ist man auf diese Weise bis zum Langbrenner gelangt und hört die Gasentwicklung nahezu auf, so weiß man, daß die Entwicklungsperiode zu Ende ist.

8. Die Austreibungsperiode leitet man dadurch ein, daß man den Hahn des Zwischenstückes völlig schließt, den Hahn im Kippischen Apparat ganz öffnet und nun mit Vorsicht den Hahn des Zwischenstückes so einstellt, daß nicht mehr als 2 Blasen in 3 Sekunden aufzusteigen vermögen. In dieser Zeit wird das Rohr mit dem beweglichen Brenner nochmals durchgeglüht.

9. Sind wieder einwandfreie Mikroblasen aufgetreten, so ist die Analyse beendet. Man hängt die Birne in die Gabel zum Trichter und erfaßt mit der einen Hand das Zwischenstück, mit der anderen die Einleitungsröhre zum Azotometer und zieht sie gewissermaßen aus der Schlauchverbindung heraus. Dann erst wird der Hahn des Zwischenstückes geschlossen.

10. Das Azotometer bringt man an einen gesicherten Ort neben ein in entsprechender Höhe angebrachtes, die Meßröhre berührendes Thermometer. Wenn nötig, nimmt man nun die Zerstörung von Schaumblasen vor.

11. Nach 10—15 Minuten erfolgt die Ablesung der Temperatur, des Barometerstandes und des Gasvolumens.

12. Die Berechnung der Analyse.

Das hier beschriebene Verfahren der Stickstoffbestimmung an kleinsten Substanzmengen nach dem Prinzip von Dumas gehört nächst der Bestimmung des Rückstandes in Salzen zu den allereinfachsten und vom Anfänger am leichtesten zu erlernenden mikroanalytischen Bestimmungsmethoden. Immerhin wird der Anfänger hier und da, meist infolge Unaufmerksamkeit, zu hohe Werte erhalten. Diese sind bedingt

1. am allerhäufigsten durch einen Fehler in der Geschwindigkeit des Gasstromes, sei es in der Verbrennungsperiode oder in der Austreibungsperiode;

2. durch Undichtigkeiten irgendwelcher Art, die sich im System zwischen dem Kippschen Apparat und dem Azotometer eingeschlichen haben, wie Undichtigkeiten alter Kautschukschlauchverbindungen oder oft ein mikroskopisch kleiner Sprung im Verbrennungsrohr und

3. durch nicht einwandfreie Kohlensäure, die der Kippsche Apparat liefert, oder gar durch alte Kalilauge.

Bis vor einem Jahre waren wir alle der Meinung, daß begangene Fehler bei der Stickstoffbestimmung unter allen Umständen nur zu hohe Werte verursachen können. Erst im Verlaufe des heutigen Jahres, und diesmal gleich zweimal, ereignete sich der Fall, daß regelmäßig zu wenig gefunden wurde. Die systematische und mühsame Fahndung nach der Ursache dieses Fehlers ergab, daß dieser durch Auskochen des bei jeder Bestimmung neu einzufüllenden Kupferoxydes mit sehr verdünnter Essigsäure, Absaugen und nachträglichem Glühen restlos zu beheben war, ein Beweis, daß dieses Kupferoxyd, ohne daß wir es wußten, einmal mit Kalilauge, offenbar infolge Ungeschicklichkeit, aus dem Trichter des Azotometers bespritzt worden war.

V. Die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl).

Bekanntlich zerfällt das Verfahren von Kjeldahl in drei Operationen: 1. Die Zerstörung der organischen Substanz; 2. das Abdestillieren des dabei entstandenen Ammoniaks und 3. die Bestimmung des so gewonnenen Ammoniaks auf maßanalytischem Wege.

1. Für die Zerstörung muß die organische Substanz genau abgewogen werden. Dies erfolgt in den meisten Fällen, sofern

sie fest ist, im Wägegläschen, wie es für die Ausführung des Mikro-Dumas beschrieben worden ist. In besonderen Fällen, namentlich bei Substanzen mit hoher elektrischer Ladung wird man zu dem Mittel greifen, sie in Form von Mikropastillen zur Abwägung zu bringen, wie das später bei der Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedeverfahren beschrieben werden soll. Flüssigkeiten einheitlicher Körper wägt man in Capillaren, wie dies auch für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung erörtert worden ist. Endlich wird man bei physiologisch-chemischen Reihenuntersuchungen an Flüssigkeiten kleine, aber genau abgemessene Flüssigkeitsmengen der Oxydation unterziehen. Diese Abmessung erfolgt am besten mit Hilfe meiner Präzisionsauswaschpipette, über deren Anwendung später berichtet werden soll. Die eigentliche Oxydation erfolgt in Zersetzungskölbchen aus Jenaer Gerätéglass, 16 cm lang, Durchmesser des Halses 15 mm, an einem Ende zu einer Kugel von 30 mm Durchmesser aufgeblasen. Zu der in das Zersetzungskölbchen eingebrachten Substanz fügt man nun zwecks ihrer Zerstörung 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure und eine Messerspitze eines vorrätig gehaltenen Gemisches von einem Teil Kaliumsulfat und drei Teilen Kupfersulfat zu und erhitzt sie über kleiner Flamme. Die Erhitzung von Zersetzungskölbchen, wie sie auch später bei der Phosphor- und Arsenbestimmung gebraucht wird, nimmt man am besten auf Zersetzungsgestellen für Reihenuntersuchungen mit sechs kleinen Brennern vor. In überraschend kurzer Zeit tritt Verkohlung ein und bald darauf eine ziemliche Entfärbung der Flüssigkeit. Während wir früher die weitere Verbrennung durch ein paar Tropfen Alkohol, die zu neuerlicher Kohleausscheidung Anlaß gaben, beschleunigten, verwenden wir jetzt reinstes Perhydrol von Merck (nicht Tropenperhydrol, das N-haltig ist), von dem 2—3 Tropfen der noch heißen Flüssigkeit vorsichtig zugesetzt, die Entfärbung außerordentlich beschleunigen und die Zerstörung durch weitere Erhitzung zu Ende führen. Bei besonders schwer zu zerstörenden Substanzen wird man diesen Vorgang, wenn nötig, noch 1—2 mal zu wiederholen haben. In der Regel wird die Oxydation in 15 Minuten vollkommen zu Ende geführt sein. Nur in ganz seltenen Fällen, namentlich bei gewissen Eiweißkörpern, ist Quecksilber, am besten in Form von Quecksilbersulfat an Stelle des Kupfersulfates notwendig, um die ge-

samte Stickstoffmenge der betreffenden Substanz in Ammoniak überzuführen.

2. Das Abdestillieren des bei der Zerstörung der organischen Substanzen entstandenen Ammoniaks hat im Laufe der Zeiten verschiedene Wandlungen, namentlich in bezug auf die dazu verwendete Apparatur erfahren. Schon der erste, der mikroanalytische Bestimmungen nach Kjeldahl mit Erfolg durchgeführten hat, Pilch (Monatshefte f. Chem. Bd. 32, S. 26. 1911), sah sich genötigt, ein Kühlrohr aus Platin anzuwenden, um die Störung des Resultates durch Übertritt von Alkalien aus dem Glas in das Destillat zu verhindern. Später hat Ivar Bang auch solche aus Silber empfohlen. Ich half mir in der früheren Zeit infolge des hohen Preises dieser Metalle dadurch, daß die aus Jenaer Hartglas angefertigten Kühlröhren vor jedem Gebrauch durch halbstündiges Dämpfen gereinigt wurden. Später ging ich zu Quarzröhren über, die sich einwandfrei erwiesen. Schon bei meinen ersten Versuchen erfolgte das Übertreiben des Ammoniaks nicht nur durch direkte Erwärmung der alkalischen Flüssigkeit im Destillationskolben, sondern auch durch Einblasen von Wasserdampf, wodurch die Überführung außerordentlich einfach, sicher und rasch vor sich geht.

Auf Grund dieser Erfahrungen haben I. K. Parnas und R. Wagner¹ das Prinzip eines Apparates erdacht, welcher sich auch in meinem Laboratorium, namentlich nach Anbringung gewisser empfehlenswerter Abänderungen als der leistungsfähigste und leichtest zu bedienende erwiesen hat. Aus diesem Grunde soll an dieser Stelle nur dieser Apparat (Abb. 22) mit einigen Abänderungen, also in der Form, wie er in meinem Laboratorium in Gebrauch steht, beschrieben und empfohlen werden. Bei seiner Beschreibung folge ich dem Wege, den die Dämpfe in diesem Apparate nehmen, und beginne daher mit dem Dampfentwickler *A*, einem Rundkolben aus Jenaer Geräteglast von 1 l Inhalt, zur Hälfte gefüllt mit Brunnenwasser, das mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist. Einige Ziegel- oder noch besser Bimssteinstückchen sichern das gleichmäßige Sieden ohne Siedeverzug auch bei starkem Erhitzen über freier Flamme. Der Kolben ist mit einem Gummi- oder Korkpfropfen verschlossen,

¹ Biochem. Zeitschr. 125, 253—256. 1921.

durch dessen Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr zum Anschluß an den nächsten Teil des Apparates mit Hilfe eines Kautschukschlauches führt. Es ist dies der zylindrische Rezipient *D* von zirka 400 ccm Fassungsraum, oben ebenfalls durch einen Pfropfen *k* verschlossen, durch dessen Bohrung ein zweites, rechtwinklig gebogenes Glasstück gesteckt und dessen unteres, ausgezogenes Ende mit Kautschukschlauch und Quetschhahn ausge-

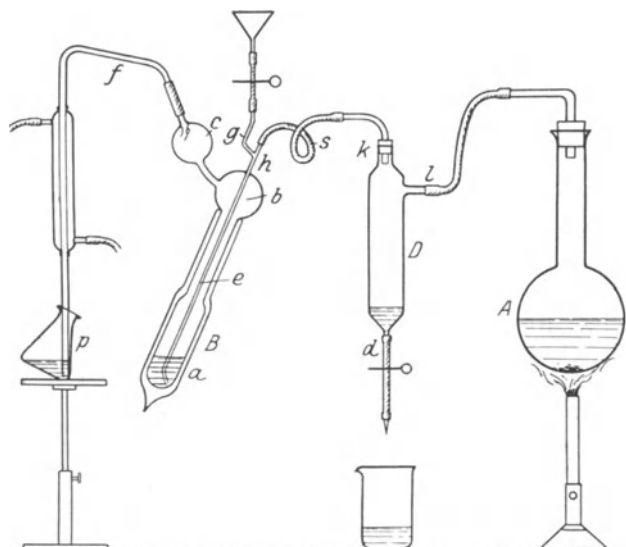


Abb. 22. Verbesserter Apparat nach Parnas und Wagner.
(Buchstabenerklärung im Text.)

stattet ist und dadurch jederzeit die Möglichkeit des Ablassens von angesammelter Flüssigkeit bietet (*d*). Am oberen Ende des zylindrischen Teiles befindet sich eine seitliche Tubulatur *l*, über die der vom Dampfentwickler kommende Kautschukschlauch gestülpt wird, so daß die von dort kommenden Wasserdämpfe durch *l* eintretend am oberen Ende *k* austreten und durch einen zweiten Kautschukschlauch, dem wichtigsten Teile des Apparates, dem Destillationskölbchen *B* zugeführt werden.

Der Destillierkolben *B* ist in all seinen Teilen aus Jenaer Geräteglas gefertigt und besitzt eine Länge des Körpers von etwa 30 cm und einen äußeren Durchmesser, in dessen unterer Hälfte von etwa 5 cm und dessen oberer Hälfte von etwa 3 cm. Dieser Körper

besteht aus dem eigentlichen zylindrischen Destillationsgefäß, welches oben in zwei Schaumkugeln (*b* und *c*) übergeht und in das das eingeschmolzene Einleitungsrohr *e* für den Dampf bis auf den Grund reicht. Überdies ist der eigentliche Teil des Destillationskölbchens in seiner Gänze mit einem Glasmantel *a* umkleidet und der Mantelraum weitgehend evakuiert. Durch diese Umkleidung des ganzen Raumes, in dem die der Destillation unterworfenen Flüssigkeit durch den einströmenden Dampf zum Sieden erhitzt und zum Schäumen gebracht wird, wird die quantitative Überführung des Ammoniaks auf die außerordentlich kurze Zeit von wenigen Minuten herabgesetzt und die Erhitzung des Destillierkölbchens mit einem zweiten Brenner völlig überflüssig gemacht. Das bis auf den Boden des Destillationskölbchens reichende Dampf-einleitungsrohr, das am oberen Ende mit der ersten Schaumkugel fest verschmolzen ist, gabelt sich in seinem freien Teile in den Teil *h*, der mit Kautschuckschlauch *s* mit dem zylindrischen Rezipienten verbunden ist und in den aufsteigenden Teil *g*, an den ein kleines Trichterchen *m* mittels eines Schlauchstückes, über das ein Quetschhahn gezogen ist, angesteckt wird. Von hier aus erfolgt die Füllung des Destillationskölbchens. Das bei schief stehendem Destillationskölbchen vertikal in die Höhe ragende Ansatzrohr der zweiten Schaumkugel ist mit einem darüber gezogenen Schlauchstück mit dem Silberkühlerrohr (*f*) so verbunden, daß Glas und Silber in unmittelbarer Berührung stehen. Der zwischen beiden vertikalen Anteilen des Silberrohres befindliche Teil steigt schräg auf vom kürzeren, an der Schaumkugel befestigten Ende zum längeren, vom Kühlmantel umschlossenen Teil des Silberrohres, so daß in diesem Teile sich kondensierende Dämpfe noch nicht in das Destillat gelangen, sondern zurückfließen müssen. Über das freie, aus dem Kühlmantel hervorragende Stück des Kühlrohres stülpt man von unten her ein durch längeres Dämpfen vorbehandeltes Kölbchen *p* von 100 ccm Inhalt aus Jenaer Geräteglas, in dem sich die vorgelegte Säure befindet; das Ende des Kühlrohres soll etwas unter das Niveau der vorgelegten Säure eintauchen. Die Verwendung von Quarzkölbchen an dieser Stelle ist empfehlenswert, weil dadurch die immer wieder notwendig werdende Ausdampfung überflüssig wird.

Ebensogut wie das Kühlrohr aus Silber hat sich das Kühlrohr aus Quarz bewährt; seine Gebrechlichkeit jedoch und auch sein

relativ hoher Preis waren die Ursache, daß wir wieder zum Silberrohr übergegangen sind. Besonders auffällig ist die wiederholt gemachte Beobachtung, daß Kühlrohre aus Zinn sich ganz vorzüglich bewähren und ganz reine Blindversuche geben; aber nach ungefähr 1 Jahr tritt eine Veränderung auf, welche zur Folge hat, daß im Blindversuche stets zu hohe Werte gefunden werden. Die Erklärung hierfür ist vielleicht darin zu suchen, daß an der Übergangsstelle zwischen dem erhitzten und dem gekühlten Teile des Rohres schließlich die Zinnpest auftritt und alkalisches Kühlwasser mit ins Destillat gelangt. Man wäre also bei Verwendung eines Zinnrohres genötigt, es nach etwa Jahresfrist zu erneuern.

Es ist wohl selbstverständlich, daß bei einer Neuaufrichtung des beschriebenen Apparates durch die sorgfältig gewaschenen Glas- und Kautschukteile nach der richtigen Aneinanderfügung längere Zeit hindurch ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) aus dem Dampfentwickler Dampf durchgeleitet wird, so daß alles etwa Lösliche entfernt wird. Namentlich die Vorlage *p*, das Erlenmeyer-Kölbchen von 100 ccm Fassungsraum aus Jenaer Geräteglas, muß vor jeder Reihe von Bestimmungen gründlich ausgedämpft werden.

Für die Überführung des bei der Zersetzung gebildeten Ammoniaks mißt man zuerst je nach Bedarf 5—10 ccm $\frac{n}{100}$ -Salzsäure in das eben erwähnte Kölbchen ab und färbt die Flüssigkeit mit dem Indicator, den man mit einem Glasfaden überträgt. Das Kölbchen stülpt man so über das Ende des Destillationsrohres, daß es unter das Niveau untertaucht; eine kleine Schrägstellung, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, ist empfehlenswert. Hierauf verdünnt man den Inhalt des Zersetzungskölbchens mit 1 ccm Wasser, läßt ihn abkühlen, führt ihn vom Trichter aus in den Destillationskolben über und wäscht dreimal dessen Innenfläche und seinen äußeren Rand mit wenig destilliertem Wasser ab, wozu höchstens 10 ccm verwendet werden sollen. Während dieser Zeit läßt man den Quetschhahn bei *A* offen, so daß der Dampf aus dem und den unter dem Trichter Rezipienten nach unten entweichen kann. Zum sauren Inhalt des Destillationskölbchens läßt man nun 7 ccm einer 30proz. Natronlauge, die überdies 5% Natriumthiosulfat enthält, nachfließen und schließt beide Quetschhähne. In 3 Minuten ist alles Ammoniak übergetrieben, zur Vorsicht läßt man jedoch die Destillation 4 Minuten andauern. Nach dieser Zeit senkt man die Vorlage, bis das Kühlrohrende nicht mehr in die

vorgelegte Säure eintaucht und setzt die Destillation noch 1 Minute fort, während man die äußere Oberfläche des Kühlrohrendes mit wenig destilliertem Wasser sorgfältig abspült. Man entfernt die Vorlage und den Brenner unter dem Dampfentwickler, worauf infolge Sinkens des Innendruckes im Dampfentwickler der gesamte Inhalt des Destillierkölbchens in den Rezipienten zurückgesaugt wird. Durch Öffnen des unteren Quetschhahnes entfernt man den Inhalt nach außen. Danach ist der Apparat ohne weitere Reinigung für die nächste Destillation gebrauchsfertig.

Bei jeder Neuherichtung der Apparate und der Titerflüssigkeiten, sowie auch vor jeder neu zu beginnenden Reihe von Bestimmungen nach längerer Ruhe, soll man zur Erkennung und Vermeidung etwaiger Fehler folgende Untersuchungen strenge durchführen: 1. $\frac{n}{100}$ -Säure und -Lauge sind auf ihre Gleichwertigkeit, wie später angegeben, zu prüfen; 2. dieselbe Gleichwertigkeit muß sich ergeben, wenn die Säure bei sonst leeren Apparaten unter das Kühlrohr vorgelegt durch 4 Minuten der Destillation ausgesetzt wird. Etwaige Abweichungen verraten Unreinlichkeiten in den Schlauchverbindungen oder Undichtigkeiten. 3. Man prüft die später zu verwendenden Reagenzien, also konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumsulfat, Kupfersulfat, Perhydrol, Natronlauge mit Thiosulfat, indem man sie ins Destillationskölbchen einfüllt und dergestalt einen blinden Versuch ausführt. Findet sich eine Abweichung, die größer ist als 0,02 ccm $\frac{n}{100}$ -Lösung, so ist eines der verwendeten Reagenzien ammonhaltig und muß durch ein besseres ersetzt werden.

Die Büretten.

Für die Ausführung der Titrationen dienen stets Büretten von 10 ccm Fassungsraum, in zwanzigstel Kubikzentimeter geteilt, die mit Schellbachstreifen ausgestattet sind. Nur bei Verwendung von Permanganat- oder Silberlösungen für mikroanalytische Arbeiten dienen Glashähne als Auslauf, sonst immer enge Glasröhrchen, die auf eine Länge von 6—8 cm zu Capillaren von 1 mm im äußeren Durchmesser ausgezogen sind. Sie werden durch ein Schlauchstück in die Bürette angefügt, und den Verschuß bildet entweder ein Quetschhahn oder ein in das Lumen eingeführtes Glaskügelchen. Diesen Büretten läßt sich mit Leichtigkeit die Menge von nur 0,01 ccm entnehmen, namentlich, wenn man den

kleinen, aus der Spitze der Capillare heraustretenden Tropfen durch Berührung mit dem Niveau der zu titrierenden Flüssigkeit gewissermaßen herunterholt. Die Länge der Capillaren dient also nicht nur der Erhöhung der Flüssigkeitsreibung, sondern ermöglicht es auch, ihre Spitze bis nahe an den Boden der Kölbchen einzuführen¹. Wir verwenden solche Büretten, die von der Firma Haack auf die Vorratsflaschen, die als Stativ dienen, aufmontiert und mit einer automatischen Füllvorrichtung versehen sind (Abb. 23).

Die $\frac{n}{100}$ -Lösungen.

Als Titerflüssigkeit verwendete ich früher für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl $\frac{n}{70}$ -Lösungen. Zur Vereinfachung und im Interesse der allgemeinen Verwendbarkeit verwenden wir für alle mikroanalytischen Titrationsen nur mehr $\frac{n}{100}$ -Lösungen und gehen bei der Bereitung der acidimetrischen und alkalimetrischen in folgender Weise vor:

50 ccm einer auf das sorgfältigste auf reinstes Natriumcarbonat eingestellten $\frac{n}{10}$ -Salzsäure werden im 500 ccm-Kolben mit ausgekochtem Wasser auf das Volumen von 500 ccm gebracht und danach mit trockenem reines Natriumcarbonat kontrolliert. Zur Bereitung der kohlensäurefreien $\frac{n}{100}$ -Natronlauge geht man entsprechend dem von mir ausgearbeiteten Näherungsverfahren² von der sogenannten Öllauge nach Sörensen aus. Ihre Bereitung

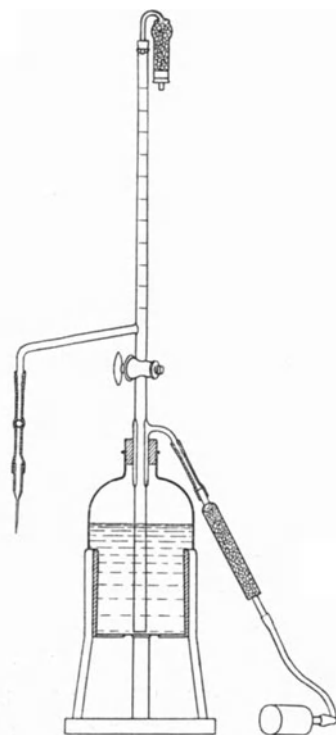


Abb. 23. Bürette der Firma Haack mit automatischer Füllvorrichtung.

¹ Bis zum heutigen Tage hat sich bei der Durchführung quantitativer organischer Mikroanalysen kein Bedürfnis nach höherer Genauigkeit eingestellt. Immerhin sei aber für solche Fälle auf die ausgezeichnete Bürette von Dr. Benedetti-Pichler, Z. anal. Chem. Bd. 73, S. 200. 1928, und auf die Arbeit E. Schilow: Die pneumatische Apparatur der Mikroanalyse: Mikrochemie, Jg. VII, n. F., S. 163, 1929, hingewiesen.

² Pregl, Fritz: „Das Näherungsverfahren“ bei der Bereitung von Normallösungen. Z. anal. Chem. Bd. 67, S. 23—27. 1925.

erfolgt am einfachsten und raschesten durch Lösen von reinem Natriumhydroxyd in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter ständigem Schütteln in einer mit Kautschukpfropfen verschlossenen Flasche, die sich dabei außerordentlich erhitzt. Diese stellt man in einen mit Wasser gefüllten Topf, das nahe am Sieden erhalten wird. Infolge Herabsetzung der Viscosität der Lauge bei der hohen Temperatur erfolgt die Senkung des unlöslichen Natriumcarbonats oft schon im Verlaufe eines halben Tages. In das 500 ccm fassende Bürettenstandgefäß füllt man 400 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser, fügt rund 0,3 ccm der (früher beschriebenen) Öllauge hinzu, verschließt es mit einem Kork und schüttelt es um. 5 ccm dieser Lösung titriert man mit der vorhin bereiteten $\frac{n}{100}$ -Salzsäure unter Verwendung von Methylrot als Indicator, indem man vor Erreichung des Umschlagpunktes die Flüssigkeit einmal tüchtig aufkocht. Danach korrigiert man den errechneten Fehler bis auf 10 % durch Zusatz von ausgekochtem Wasser und wiederholt den Vorgang nochmals. Die endgültige Korrektur nimmt man aber erst nach 24 Stunden unter Verwendung der zu diesem Bürettenstandgefäß gehörigen Bürette vor.

Als Indicator wird nach wie vor Methylrot (p-Dimethylamino-azobenzol-o-carbonsäure), gelöst in einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge $\frac{n}{10}$ -NaOH verwendet. Infolge der enormen Ausgiebigkeit dieses Farbstoffes erfolgt dessen Zusatz zu den zu titrierenden Flüssigkeiten nur durch Eintragen mit einem in die erwähnte Lösung eingetauchten Glasfaden. Bei der Titration hat als Endpunkt jener Bürettenstand zu gelten, bei dem von Rot kommend zum erstenmal Kanariengelb durch mehrere Minuten bestehen bleibt. Bei der hohen Empfindlichkeit dieses Indicators einerseits und infolge seiner allerdings geringfügigen Abhängigkeit von der Kohlensäure andererseits ist es notwendig, derlei Titrationen im frisch ausgedämpften Kölbchen aus Jenaer Geräteglas oder besser noch im Quarzglaskölbchen so vorzunehmen, daß die Lösung knapp vor Erreichung des Endpunktes tüchtig aufgeköcht wird. Wenn alle diese Umstände Berücksichtigung finden, kann man mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ ccm $\frac{n}{100}$ Lösung rechnen.

Hier sei erwähnt, daß auch die Bereitung haltbarer Kaliumpermanganatlösungen nach dem Näherungsverfahren in der einfachsten Weise dadurch gelingt, daß man die zu stellende Kalium-

permanganatlösung zuvor mindestens 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und zur Verdünnung nicht destilliertes Wasser, sondern eine mit destilliertem Wasser bis zur starken Rosafärbung verdünnte Permanganatlösung, die ebenfalls mehrere Stunden am Wasserbade erhitzt worden ist, verwendet. Die geringe Menge Permanganat, die in der zweiten Lösung enthalten ist, ignoriert man völlig und verwendet diese Lösung, als handle es sich um destilliertes Wasser. Die mit Glasstöpsel versehene Aufbewahrungsflasche wird mit einer Mischung von konzentrierter Permanganatlösung und konzentrierter Schwefelsäure innerlich und namentlich im Schliff benetzt stehen gelassen und hierauf der Reihe nach mit Brunnenwasser und destilliertem Wasser ausgespült, worauf Lösung 1 eingefüllt und dortselbst nach dem Näherungsverfahren gestellt wird. Auf diese Weise gelingt es, auch $n/_{100}$ -Permanganatlösungen in kürzester Zeit und mit auffälliger Haltbarkeit herzustellen.

Im Vereine mit Herrn Dr. Hans Wostall verglich ich meine ursprünglich angegebene acidimetrische Titration mit Hilfe von Methylrot als Indicator mit der von Ivar Bang¹ angegebenen jodometrischen Methode. Sie besteht bekanntlich darin, daß das in der vorgelegten $n/_{100}$ -Säurelösung aufgefangene Destillat nach Beendigung der Destillation mit 2 ccm einer 5proz. Kaliumjodidlösung und 2 Tropfen einer 4proz. Kaliumjodatlösung versetzt wird. Nach 5 Minuten — diese Wartezeit ist nach Bang notwendig, um die Jodausscheidung vollständig zu gestalten — titriert man mit $n/_{100}$ -Thiosulfat zurück. Wir zogen es vor, die Stärkelösung erst knapp vor dem Umschlag zuzusetzen. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe war, daß die acidimetrische Titration mit Methylrot als Indicator der jodometrischen kaum nachsteht, wenn man sich stets frisch gedämpfter Hartglaskölbchen bedient, vor Eintritt des Umschlages aufkocht und darauf achtet, daß die schließlich kanariengelbe Färbung minutenlang bestehen bleibt, denn 0,01 ccm einer 0,01-Normallösung erzeugt in dieser Richtung bereits einen wahrnehmbaren Unterschied. Die acidimetrische Titration ist aber der jodometrischen insofern überlegen, als wir jederzeit in der Lage sind, bei Überschreitung des Umschlagpunktes durch Zurücktitrieren das richtige Resultat zu ermitteln.

¹ Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. Wiesbaden: J. F. Bergmann. 1916.

Wir konnten uns weiter überzeugen, daß man mit dem Apparat von Parnas und Wagner bereits in der Zeit von 2 Minuten Stickstoffmengen von etlichen Milligrammen quantitativ in das Destillat überzutreiben imstande ist. Wir verfahren daher seither im Ernstfalle so, daß wir 4 Minuten bei eingetauchtem Ende des Destillationsrohres destillieren und nach Senken des vorgelegten Kölbchens weiter noch 1 Minute die Destillation fortführen.

Berechnung der Analyse.

Da 1 ccm $\frac{n}{100}$ -HCl-Lösung 0,17 mg Ammoniak, entsprechend 0,14 mg Stickstoff bindet, so erfährt man die bei der Destillation

übertriebene Ammoniakmenge in Milligrammen durch Multiplikation der Differenz aus der vorgelegten Säure und der verbrauchten Lauge mit 0,17 und die entsprechende Stickstoffmenge in Milligrammen durch Multiplikation der verbrauchten Säure mit 0,14. Handelt es sich um die Berechnung des Prozentgehaltes an Stickstoff einer der Analyse unterworfenen Substanzmenge, so ergibt sich

$$\log \% N = \log \text{ccm verbr. HCl} + \log 0,14 + (1 - \log \text{Subst.}).$$

Zum Schluß sei für die Bestimmung des Stickstoffs in Flüssigkeiten, z. B. im Harn auf die eingangs erwähnte Präzisionsauswaschpipette hingewiesen (Abb. 24). Ihr bauchiger Teil faßt zwischen der Ringmarke und der fein auslaufenden Spitze in der Regel ein Volumen von 0,10 oder 0,15 ccm, welches man noch einmal durch sorgfältiges Auswägen mit Quecksilber unter Berücksichtigung der Temperatur kontrollieren soll. Von der Firma Paul Haack in Wien kann man solche Präzisionsauswaschpipetten mit Eichschein mit einer Genauigkeit von meist $\pm 0,001$ ccm für jedes gewünschte Volumen beziehen. Von einer Flüssigkeit, die mit dieser Pipette abgemessen wird, bleibt natürlich stets ein Anteil infolge der Benetzung ihrer Wand zurück. Daher ist es notwendig, vom erweiterten oberen Ende zuerst durch Nachspülen mit einigen Tropfen Wasser die Hauptmenge dieser Reste zu entfernen; zur Sicherheit läßt man die für die Oxydation erforderliche konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls durch die Pipette laufen, um auch die letzten Anteile der abgemessenen Flüssigkeit daraus völlig zu entfernen.

Abb. 24.
Mikro-
aus-
wasch-
pipette.
($\frac{1}{2}$
natürl.
Größe.)



VI. Die mikroanalytische Bestimmung der Halogene und des Schwefels.

Obwohl sich die Bestimmung dieser Elemente in wenigen Milligrammen organischer Substanzen, den Grundgedanken von Carius entsprechend, bishin durchweg befriedigend gestaltet hat, stieß ich im Vereine mit dem leider zu früh verstorbenen Dr. Emil Schwinger im Herbst 1912 (gelegentlich seiner längeren Anwesenheit in meinem Institute zu Innsbruck) auf einen Körper, der erst nach mehrtägigem Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure auf 300° den korrekten Halogenwert lieferte. Es war dies ein von Herrn Kollegen Scholl mitgesandtes Präparat eines Chlormethylanthrone. Dieser Fall war der Anlaß, ein Verfahren zu suchen, bei dem die Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen im Sauerstoffstrom in kurzer Zeit vollständig bewirkt und in den entstandenen Verbrennungsprodukten die Halogene als Halogensilberverbindungen zur Wägung gebracht werden sollten. Schon nach wenigen orientierenden Versuchen konnten Schwinger und ich brauchbare Zahlen dadurch erhalten, daß die Verbrennungsprodukte zuvor über glühendes Platinblech und dann über Porzellanperlen geleitet wurden, die mit natriumbisulfithaltiger Sodalösung befeuchtet waren. Der Zweck des Natriumbisulfitzusatzes war, etwa entstehende Natriumhalogenate oder -hypohalogenite zu Natriumhalogenid zu reduzieren. Die Isolierung des Halogensilberniederschlags erfolgte in dem Spülwasser der Porzellanperlen durch Zusatz eines Gemenges von Silbernitrat und konzentrierter Salpetersäure, wobei diese die Oxydation des Sulfites zu Sulfat besorgt. Schon damals bedienten wir uns der älteren Form des Filterröhrchens und der automatischen Überführung des entstandenen Halogensilberniederschlags auf dessen Asbestfilterschicht.

Auch Schwefelbestimmungen wurden nach denselben Grundsätzen ausgeführt; hierbei strichen die Verbrennungsprodukte der organischen Substanz ebenfalls über glühendes Platin und hierauf über Porzellanperlen, die mit Sodalösung befeuchtet wurden, der einige Tropfen Perhydrol zugesetzt waren. Im Spülwasser der Porzellanperlen konnte dann mit Leichtigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Bariumchlorid in der Hitze der vor-

handene Schwefel als Bariumsulfat bestimmt werden. Das Prinzip dieser Schwefelbestimmungsmethode hat sich bis zum heutigen Tage als völlig einwandfrei erwiesen, und bis auf einige Kleinigkeiten wird das Verfahren der Schwefelbestimmung heute ebenso ausgeführt wie bei den ersten gelungenen Versuchen des Jahres 1912.

Ganz anders verlief die Entwicklung der neuen Halogenbestimmung, bei der erst auf dem Wege zahlreicher und mühsamer Versuche die Erkenntnis gewonnen wurde, daß auch dann, wenn sämtliche verwendete Reagenzien halogenfrei waren, der blinde Versuch immerhin noch einen wägbaren Niederschlag ergeben kann. Die Erklärung dieser Erscheinung ist verhältnismäßig einfach und beruht darauf, daß eine alkalische Sulfidlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zusatz von Silbernitrat nach längerem Erhitzen im Wasserbade mindestens eine opalisierende Trübung zeigt, die nicht Halogensilber, sondern feinstverteilter Schwefel ist. Die Oxydation von schwefeliger Säure zu Schwefelsäure erfolgt offenbar nicht als monomolekulare, sondern vielleicht sogar als multimolekulare Reaktion, wobei Polythionsäuren als Zwischenstufen entstehen dürften, die im weiteren Verlaufe zur Schwefelabscheidung führen. Mit dieser Erkenntnis war aber auch der Weg leicht zu finden, auf dem die unerwünschte Schwefelabscheidung vermieden werden konnte. Die Oxydation des Sulfits in alkalischer Lösung mit Perhydrol verläuft glatt und beim nachträglichen Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat bleibt die Lösung auch trotz andauernden Erwärmens völlig klar.

Während des langwierigen Suchens nach diesem prinzipiellen Fehler der ursprünglichen Halogenbestimmungsmethode ergaben sich noch einige wichtige Beobachtungen, die zur sicheren Vermeidung einer Reihe kleiner, aber manchmal sich summierender Fehler führte, wodurch auch die neue Halogenbestimmungsmethode in bezug auf ihre sämtlichen prinzipiellen und nebensächlichen Bedingungen vollkommen durchschaut und alle Fehlermöglichkeiten vermieden werden konnten. Dadurch erst sind wir in den Besitz eines einwandfreien Verfahrens gelangt, das vollkommen beherrscht werden kann und dessen allgemeinste Anwendbarkeit durch die vielen von Herrn Professor Hans Lieb ausgeführten Bestimmungen an Körpern verschiedenster Körperklassen erwiesen wurde.

Gegenüber fast allen anderen bisher üblichen Halogenbestimmungsmethoden hat die in Rede stehende eine Reihe von Vorzügen, die erwähnt zu werden verdienen:

1. Die kurze Dauer nicht nur der für die völlige Zersetzung der betreffenden Substanz erforderlichen Zeit, sondern der ganzen Bestimmung im Vergleiche zur Zeitdauer irgendeiner anderen Bestimmungsart.

2. Die Möglichkeit, durch Zurückwägen des Schiffcheninhaltes gleichzeitig Rückstandsbestimmungen in Salzen auszuführen; insbesondere kommen da Gold- und Platinsalze in Betracht.

3. Die Möglichkeit, Halogenbestimmungen ohne weiteres auch in Körpern auszuführen, die z. B. schon durch kalte Salpetersäure oder sogar durch deren Dämpfe zersetzt werden.

Das Perlenrohr und das Spiralenrohr (Abb. 25).

Die Zersetzung der abgewogenen organischen Substanz erfolgt in einer Verbrennungsröhre aus Jenaer Hartglas von mindestens 500, besser 600 mm Länge. An dem einen Ende ist die Röhre zu einer dickwandigen Spitze ausgezogen, deren Lumen höchstens $\frac{1}{2}$ mm betragen soll. Der Zweck dieser feinen Öffnung ist, dem Waschwasser nach der vollzogenen Verbrennung nur langsam den Durchtritt zu gestatten, um dadurch die Berührungsdauer mit den Perlen zu verlängern, wodurch es ermöglicht wird, mit kleinen Flüssigkeitsmengen eine quantitative Ausspülung zu erzielen. Um ein Absplittern zu vermeiden, schleift man zweckmäßigerweise die Spitze zuerst auf grober Carborundumleinwand und poliert sie dann auf feinem Schmirgelpapier. Im Bereiche des konischen Teiles der ausgezogenen Spitze besitzt die Glasmasse zwei parallele Eindrücke, um zu verhindern, daß sich dort eine Porzellanperle festsetzt und die Durchspülung beeinträchtigt. Der daran anschließende Rohranteil ist in einem Bereiche von 200 mm mit massiven Porzellanperlen *Pp* von etwa 3,5 mm Durchmesser angefüllt.

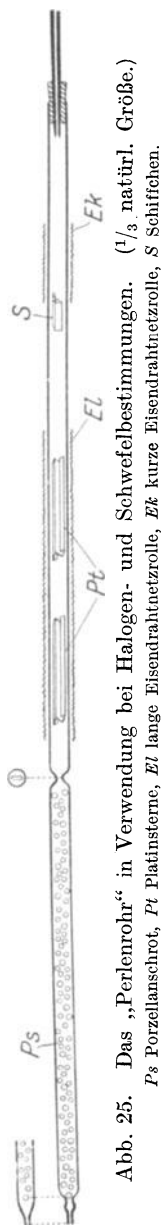


Abb. 25. Das „Perlenrohr“ in Verwendung bei Halogen- und Schwefelbestimmungen. ($\frac{1}{3}$ natürl. Größe.)
P_s Porzellanschrot, *P_t* Platinsterne, *EL* lange Eisendrahtnetzrolle, *Ek* kurze Eisendrahtnetzrolle, *S* Schiffchen.

Die Porzellanperlen dürfen nicht porös sein, weil sonst ein völliges Auswaschen kaum zu erreichen wäre. Um ein Herausrollen der eingefüllten Porzellanperlen zu vermeiden, brachte ich über der Perlenschicht wiederum zwei parallele seitliche Eindrücke am Rohre an, die nur so weit angenähert sein sollen, daß sie gerade das Zurückrollen der Perlen verhindern. Eine zu starke Verengung des Lumens durch diese beiden seitlichen Eindrücke der Röhre hätte den Nachteil, daß es nur schwer gelänge, den mit den Perlen angefüllten Rohranteil luftfrei mit Wasser zu füllen.

Um etwa vorhandene lösliche Silicate aus den Perlen zu entfernen, ist es angezeigt, ein neues Rohr einige Tage mit destilliertem Wasser stehen zu lassen und dieses öfter zu wechseln.

Im Laufe der Zeit hat es sich herausgestellt, daß manches mit Porzellanperlen gefüllte Rohr nicht in der üblichen Weise quantitativ ausgespült werden konnte, offenbar weil die Perlen porös waren und die letzten Anteile der Reaktionsprodukte in der vorgeschriebenen Zeit mit der vorgeschriebenen Menge des Spülwassers nicht zu entfernen waren. Da es, wie die Nachfrage ergeben hat, äußerst schwierig, wenn nicht unmöglich ist, sicher einwandfreie Perlen im Handel zu erhalten, hat es Herr Dr. Arnulf Soltys unternommen, diesen Übelstand auf folgende Weise vollkommen zu beseitigen: In den bisher mit Perlen gefüllten Rohranteil schiebt er aus Jenaer Hartglas angefertigte Spiralen ein, die eine Höhe des Schraubenganges von etwa 5 mm besitzen. Leider gelingt es nicht, diese Spiralen aus kompakten Glasstäben herzustellen, sie werden daher aus etwa $2\frac{1}{2}$ mm im Durchmesser messenden Hartglascapillaren vor der Flamme um einen glatten Eisendorn gewunden. Ihre Enden müssen sorgfältig zugeschmolzen werden. Die Verwendung von Capillaren statt kompakter Glasstäbe zieht allerdings den manchmal zutage tretenden Nachteil nach sich, daß ein mit einer schlecht zugeschmolzenen oder schadhaft gewordenen Spirale gefülltes Rohr für die Verwendung in der Analyse völlig unbrauchbar wird, denn durch solche, auch nur haarfeine Öffnungen tritt Reaktionsflüssigkeit in das Innere der schadhaften Capillare ein und bleibt für die Analyse unwiederbringlich verloren. Die Prüfung eines solchen, mit Spiralen gefüllten „Perlenrohres“ ergibt dessen weitgehende Überlegenheit gegenüber dem alten, mit Perlen gefüllten Rohr. Benetzt man die Spiralen durch Aufsaugen mit verdünnter Schwe-

felsäure, die man dann ausfließen läßt und ausbläst, so sieht man an den Schlieren, daß die ersten 10 ccm Waschwasser, die von der weiten Öffnung in das in steiler Schräge eingespannte Rohr eingebracht werden, die darin zurückgebliebene, verdünnte Schwefelsäure gewissermaßen vor sich herschieben. Nach Ausblasen und Abspülen der Spitzen zeigt die zweite Portion von 10 ccm Waschwasser eben noch die Sulfatreaktion und in der dritten ist kein Sulfation mehr nachweisbar. Dies beweist, daß die quantitative Entleerung des mit Spiralen gefüllten Perlenrohres weit leichter und rascher erfolgt, als wie bei der Füllung mit Perlen. Außerdem fällt beim Spiralrohr das störende Auftreten von Luftblasen zwischen den Perlen weg.

Vor jeder Bestimmung reinigt man das Rohr mit Schwefelchromsäure, indem man an der verengten Spitze mit dem Munde ansaugt und die Säure nach dem Umdrehen bei der Spitze austropfen läßt. Nun wird das Rohr der Reihe nach außen und innen wiederholt mit Brunnenwasser, mit destilliertem Wasser und mit Alkohol ausgespült und schließlich an der Luftpumpe getrocknet, indem man über die Spitze die Schlauchverbindung zur Pumpe zieht, die weite Mündung des leeren Rohranteiles mit einem Luftfilter verschließt und vorsichtig über der Flamme erwärmt.

Die beiden Platinkontaktsterne.

Man fertigt sich diesen am besten selbst an, indem man dünnes 0,05 mm Platinblech in der Länge von 50 mm und in der Breite von 15—18 mm so der Länge nach zusammenbiegt, daß der Querschnitt an ein großes lateinisches Z mit etwas verlängertem Anfangs- und Endstrich erinnert. Zu diesem Zwecke zieht man sich auf einem etwas größeren Blatt Papier zwei parallele, 5 mm voneinander entfernte Linien, legt darüber das Platinblech, so daß seine Längsmittle über diesen 5 mm breiten Streifen zu liegen kommt und daß gleich breite Stücke beiderseits darüber hinausragen. Die Halbierungspunkte für die zwei herausragenden Teile trägt man sich jederseits auf dem Papier auf und biegt den so gewonnenen Hilfslinien entsprechend das Platinblech, indem man für jeden gewünschten Bug auf das Platinblech einen geradegeschnittenen Karton auflegt, niederdrückt und durch Emporheben des über den Karton hinausragenden Papiers dem Platinblech die gewünschte Biegung erteilt. Sind auf diese Weise

die orientierenden Knickstellen im Platinblech angebracht, so gelingt es dann leicht, aus freier Hand die Biegungen so weit zu vervollständigen, daß das ganze Gebilde in einer Länge von 50 mm den obenerwähnten Querschnitt eines lateinischen „Z“ zeigt und dabei trotz der Dünne des Materiales eine große Festigkeit gegen seitliche Verschiebungen und Verbiegungen gewährt. Solche Platinsterne lassen sich mit Leichtigkeit in das Perlenrohr einschieben. Um sie daraus wieder zu entfernen, kann man sie mit einem an einem langen Glasstabe angeschmolzenen Platindraht-haken namentlich dann leicht herausziehen, wenn man die Ecken des Sternes etwas umgebogen oder die Ränder der Schmalseite des Platinbleches mit einigen Löchern versehen hat, um daran den Haken angreifen zu lassen.

Vor dem Gebrauch sind die beiden Platinsterne in verdünnter Salpetersäure auszukochen und in der Flamme heftig auszuglühen, worauf sie sofort in das schon vorbereitete Perlenrohr an die richtige Stelle gebracht werden.

Es ist vorgekommen, daß Sterne infolge sog. „Vergiftung“ ihre katalytische Wirksamkeit verloren haben; durch vorsichtiges Anätzen in heißer verdünnter Salpetersäure, der wenige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, konnte ihre Wirksamkeit wieder hergestellt werden.

Auf jeden Fall bewahre man die Sterne wohlgeschützt in einer mit Uhrglas bedeckten Glasschale auf und greife sie nie anders als mit einer reinen Platinspitzenpinzette an.

In den letzten Jahren stellte mir die Platinschmelze Heräus in Hanau sechsstrahlige Platinsterne von 50 mm Länge mit starken Ösen an ihren Enden her, die in die verwendeten Röhren gut hineinpassen und sich vollkommen bewährt haben. Die Höchster Farbwerke verwenden Platin-Drahtnetzrollen, die entsprechend schwerer und teurer sind als die von mir verwendeten Sterne.

Das Filtrerröhrchen.

Bis zum Jahre 1912 verwendete ich zum Absaugen von Halogensilberniederschlägen einen Mikro-Gooch-Tiegel, der bald dem Neubauer-Tiegel Platz machen mußte. Der Wunsch, mittels Heber die Halogensilberniederschläge automatisch auf die Filterschicht überzuführen, war die Ursache für die Konstruktion eines Filtrerröhrchens, welches den gestellten Anforderungen entsprach.

Seine Gestalt geht aus der Abb. 26a hervor, welche auch den spiralig in einer Ebene aufgedrehten Platindraht zeigt, der auf dem Boden des Filterröhrchens als Unterlage für die darauf festgesaugte Asbestmasse gedient hat. Immerhin hafteten diesen kleinen Apparaten noch einige Mängel an, insbesondere der, daß die im zylindrischen Bodenanteil befindliche Asbestmasse beim ersten Feuchtwerden infolge Quellung Verschiebungen ausgesetzt war, die manchmal zu Undichtigkeiten zwischen der Filtermasse und der Glaswand führten. Diese Mängel wurden durch die neue Form des Filterröhrchens, Abb. 22b, völlig behoben, welche sich seit dem Frühjahr 1914 in ununterbrochener Verwendung als tadellos und einwandfrei erwiesen hat. Sein erweiterter oberer Teil ist aus einer 9 mm im äußeren Durchmesser messenden Spindelglasröhre angefertigt, an die eine 4 mm dicke Glasröhre angesetzt ist. An der Vereinigungsstelle beider befindet sich eine Verengung des Lumens bis auf $\frac{1}{2}$ mm, worauf der weitere Rohranteil auf einen Durchmesser von etwa 11 mm in der Länge von etwa 4 mm derart aufgeblasen ist, daß an der Stelle des Schaftes mit dem verjüngten Lumen ein flacher Raum zur Aufnahme der Asbestmasse entsteht, deren Ränder in der Peripherie auch beim Feuchtwerden am Höhersteigen verhindert werden. Über diesem Raume für die Filtermasse befindet sich eine zweite, 15 mm lange Auftreibung, ebenfalls bis zu einem äußeren Durchmesser von 11 mm, an die sich ein kurzer Halsteil mit Rand anschließt. Die

Länge des weiten Teiles des Filterröhrchens beträgt rund 35 mm; der dünne Schaft wird zweckmäßig in einer Länge von 80—90 mm hergestellt und später, nach Beschickung des Filterröhrchens mit der Asbestmasse, entsprechend gekürzt, so daß das Röhrchen bequem auf die Haken der linken Waageschale der mikrochemischen Waage

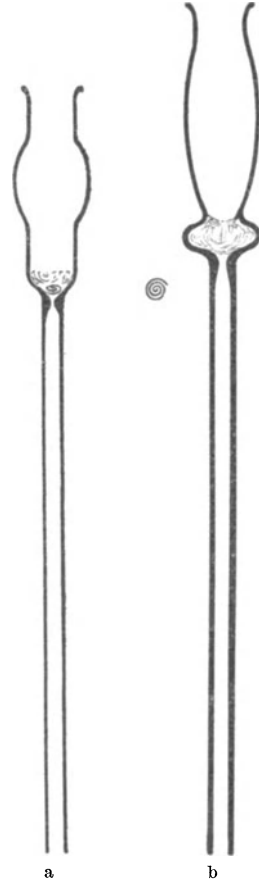


Abb. 26. a) Altes Filterröhrchen mit Platindrahtspirale. b) Neue Form des Filterröhrchens. (Natürl. Größe.)

aufgelegt werden kann, ohne daß nach Lösung der Arretierung eine wesentliche Seitenverschiebung der Schale erfolgt.

Die Herrichtung des Filterröhrchens erfolgt in der Weise, daß man käuflichen Gooch-Tiegelasbest im trockenen Zustande in das Röhrchen einführt und mit einem scharfkantigen Glasstab so nachstopft, daß namentlich die Peripherie des für die Filtermasse vorgesehenen Raumes damit vollkommen erfüllt wird. An der Pumpe füllt man das Röhrchen etwa zweimal mit einer dünnen Aufschwemmflüssigkeit derselben Asbestmasse in Wasser voll, wäscht es hierauf mit mehreren Liter warmen Wassers nach, um die zahlreichen, lose sitzenden Asbestteilchen völlig zu entfernen, und sieht insbesondere darauf, ob die Asbestmenge hinreichend ist, um den für sie bestimmten Raum vollends zu erfüllen. Hierauf unterwirft man diese Asbestmasse der Reihe nach einigen Waschoptionen, und zwar erstens mit heißer Schwefelchromsäure, dann mit Wasser, zweitens mit heißer Salpetersäure und Wasser und schließlich mit Alkohol. Nach dieser Behandlung wird das Filterröhrchen durch Hindurchsaugen eines Luftstromes unter gleichzeitigem Erwärmen getrocknet. Diesem Zwecke dient ein Apparat, der ursprünglich zum Austrocknen der älteren Form der Absorptionsapparate gedient hat und dem daher der Name Regenerierungsblock (Abb. 15) geblieben ist. Er besteht im wesentlichen, wie aus der Abbildung hervorgeht, aus zwei aufeinandergeschliffenen Kupferblöcken, deren jeder mit zwei Halbrinnen versehen ist, die sich zueinander zu zylindrischen Kanälen ergänzen. Der eine der beiden hat einen Durchmesser von 12 mm und dient zur Aufnahme des Filterröhrchens mit seinem erweiterten Teile. Der zweite Kanal ist enger und besitzt einen Durchmesser von 8 mm. Diese beiden aufeinandergeschliffenen Kupfermassen werden von unten her durch einen sehr fein einstellbaren Mikrobrenner erwärmt; die erreichte Temperatur kann an einem Thermometer abgelesen werden, das in horizontaler Lage in einer dafür bestimmten Bohrung der unteren Kupfermasse eingefügt ist. Es gelingt infolge der feinen Regulierung, die an dem Mikrobrenner angebracht ist, die Temperatur tagelang auf 2—3° konstant zu erhalten. Zum Zwecke der Trocknung wird das außen mit einem reinen Tuche abgewischte, innen noch vom Alkohol feuchte Filterröhrchen mit seinem Schafte in ein Stückchen Kautschukschlauch gesteckt, welches mit Hilfe eines Glaszwischenstückes an die

Schlauchleitung der Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird. Zuvor ist es aber notwendig, die Mündung des Filterröhrchens mit einer Luftfiltriervorrichtung zu versehen, denn sonst würde infolge der reichlichen Staubpartikelchen, die in der Laboratoriumsluft stets vorhanden sind, eine fehlerhafte Gewichtsvermehrung entstehen. Die Luftfiltriervorrichtung besteht aus einem tadellos in den Halsteil des Filterröhrchens passenden Kork, in dessen zentraler Bohrung mit einem kurzen Röhrenansatz ein etwa 30 mm langes und 8—9 mm weites Rohr eingefügt ist, dessen Innenraum mit festgestopfter entfetteter Watte vollgefüllt ist. Zum Trocknen der Halogensilberniederschläge wählt man am besten eine Temperatur von 120—125°. Beim Durchsaugen eines langsamen Luftstromes durch das in der weiten Bohrung des Regenerationsblockes liegende Filterröhrchen ist die Trocknung des Niederschlages sowie der Asbestmasse in längstens 5 Minuten erreicht. Es ist gut, danach den Schaft für wenige Minuten noch in die enge Bohrung einzulegen, damit nicht dort etwa einige kondensierte Flüssigkeitsanteile zurückbleiben. Das so getrocknete Filterröhrchen wird nach Abnahme der Verbindung mit der Pumpe und nach der Entfernung des Luftfilters ebenso wie die Absorptionsapparate zuerst mit feuchtem Flanell und hierauf mit Rehlederläppchen abgewischt und auf dem Federgestell neben der Waage 15 Minuten auskühlen gelassen. Dann bringt man das Filterröhrchen auf die Waage und beendet die Wägung 5 Minuten später, also nach Ablauf von 20 Minuten seit dem Abwischen. Frisch gefüllte Filterröhrchen sollen sorgfältig auf Gewichtskonstanz geprüft werden, denn schlechte Asbestarten geben noch lange lösliche Bestandteile trotz eingreifenden Waschens ab. Die einwandfrei befundenen Filterröhrchen werden vor Staub geschützt aufbewahrt. Man braucht dann ihr letzt notiertes Gewicht bei der nächsten Wägung nur zu kontrollieren.

Wir verwenden diese Röhrchen für alle drei Halogensilberniederschläge hintereinander; denn für alle drei gelten dieselben analytischen Regeln der Behandlung. Hat die Menge der Halogensilberniederschläge 50—60 mg erreicht, so beginnt die Filtration schwierig zu werden und es empfiehlt sich dann, das Halogensilber mit konzentrierter erwärmter Cyankaliumlösung zu entfernen. Nach Verdrängen dieser mit Wasser unterzieht man das Röhrchen dem früher geschilderten Waschprozesse mit warmer Schwefel-

chromsäure, Wasser und Alkohol, indem man mit jeder dieser Flüssigkeiten den oberen Raum des Filterröhrchens zweimal bis zum Rande vollfüllt.

Die Glasschmelze Schott u. Gen. bemühte sich in neuerer Zeit Filterröhrchen herzustellen, deren Filterschichte aus Glasfrittenmasse besteht. Mehrfache Untersuchungen haben ergeben, daß solche Filtermassen, welche einen Halogensilberniederschlag quantitativ zurückhalten, eine derart herabgesetzte Filtrationsgeschwindigkeit bedingen, daß sie für den praktischen Analytiker unverwendbar sind. Hingegen bewährten sich ganz gut Halogenfilterröhrchen mit einer poröseren Glasfrittenmasse 154 G 1, auf die vor dem Gebrauch eine Asbestaufschwemmung aufgesaugt wurde, wodurch die erforderliche Dichtigkeit des Filters bei nicht eingeschränkter Filtrationsgeschwindigkeit erreicht wird. Da man dazu sehr wenig Asbestaufschwemmung braucht, sind diese Filterröhrchen sehr leicht gewichtskonstant zu erhalten und bewähren sich vorzüglich.

Endlich sei an dieser Stelle ganz besonders auf die Methode des Arbeitens mit dem Saugstäbchen von Emich¹ hingewiesen, welches das Aufsammeln, Waschen, Trocknen, Glühen und Wägen der verschiedensten Niederschläge gestattet. Ich möchte ganz besonders darauf aufmerksam machen, weil dieses Verfahren bereits mit Erfolg bei den verschiedensten quantitativen Bestimmungen in organischen Substanzen Verwendung gefunden hat und weil es möglicherweise eine allgemeinere Anwendung bei einer Reihe von Bestimmungen in organischen Körpern erwarten läßt. Allerdings wird es dann notwendig sein, die Arbeitsweise in manchen Belangen diesem Verfahren anzupassen².

Die Reagenzien.

Es ist selbstverständlich, daß die zur Ausführung der Halogenbestimmung erforderlichen Reagenzien absolut frei von Halogenen sein müssen. Außerdem müssen die verwendeten Lösungen vollkommen klar und frei von suspendierten Teilchen sein. Daher empfiehlt es sich, die erforderlichen Lösungen nicht unmittelbar aus den Vorratsflaschen zuzusetzen, sondern erst in Reagens-

¹ Emich: Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 84—88. 1926.

² Heller, K., u. K. Meyer: Z. anal. Chem. Bd. 71, S. 117. 1927.

gläser abzufüllen und, wenn sie dort einwandfrei befunden worden sind, zu verwenden. Sogar

das destillierte Wasser

erfordert einige Sorgfalt bei der Herstellung und darf in einer Menge von 10 ccm, mit 5 Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitrat versetzt, nach 10 Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbade keine Spur einer Opalescenz zeigen. Man verschließt die Mündung der Vorratsflasche zweckmäßigerweise mit einem Natronkalkrohr, um die Laboratoriumsluft abzuhalten.

Die konzentrierte Salpetersäure

wird häufig chlorhaltig angetroffen. Daher ist es notwendig, sich eine sicher chlorfreie Säure für die Zwecke der Halogenbestimmung durch Destillation über Silbernitrat zu bereiten. Die Destillation führt man am besten im Vakuum aus, wobei für die Aneinanderfügung der beiden Kolben keine Kautschukstopfen, sondern nur Glasschliffe Verwendung finden. Das so erhaltene Destillat ist bei richtiger Durchführung der Destillation sofort chlorfrei. Man verwahre die so gewonnene chlorfreie, konzentrierte Salpetersäure am besten in einer braunen Glasflasche mit Glasstöpsel und Glaskappe auf, um ein Verderben durch die Laboratoriumsluft zu vermeiden.

Die halogenfreie Sodalösung.

Die Gewinnung halogenfreier Natriumcarbonatlösung bereitete lange Zeit große Mühe, bis wir auf die vorzügliche Vorschrift von B. Reinitzer (Z. anal. Chem. Bd. 34, S. 575. 1895) aufmerksam wurden.

Man rührt etwa 500 g reines käufliches Bicarbonat mit wenig Wasser zu einem Brei an, saugt ab und wiederholt diesen Vorgang, bis die Chlorreaktion mit dem letzten Filtrat kaum mehr merkbar ist. Von dem so gewaschenen Natriumbicarbonat trägt man in ein Becherglas aus Jenaer Geräteglas, in dem sich etwa 2000 g Wasser befinden, das auf 80° erwärmt wurde, so lange unter Umrühren ein, bis ein Teil ungelöst bleibt. Jeder solcher Eintragung folgt starke Kohlensäureentwicklung; hierauf filtriert man die heiße Lösung durch ein zuvor sorgfältig mit heißem destillierten Wasser halogenfrei gewaschenes Faltenfilter und kühlt das Filtrat möglichst tief ab. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Salz von der Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ krystallisiert

aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser prüft man die Krystallisation, indem man 1 g in Wasser aufschwemmt, diese Aufschwemmung mit halogenfreier Salpetersäure und mit Silbernitrat versetzt und überdies noch 5 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Bei richtigem Vorgehen darf nach dem Abkühlen nicht einmal bei schiefer Beleuchtung die geringste Opaleszenz bemerkbar sein. Wäre dies trotzdem der Fall, so müßte das Umkrystallisieren aus 80grädigem Wasser noch einmal vorgenommen werden. Größere Mengen des zwischen Filtrierpapier getrockneten, einwandfreien Salzes werden in gut schließenden Pulvergläsern, die überdies zur Vorsicht noch mit Pergament verbunden werden, für die Herstellung der Lösung vorrätig gehalten. Von dem einwandfreien Salz trägt man nun so viel in kochendes destilliertes Wasser ein, daß man davon eine gesättigte Lösung erhält, und füllt sie noch warm in die Vorratsflasche ein, in der beim Abkühlen reine Soda krystallisiert. Als Vorratsflasche verwenden wir nunmehr nur solche aus Jenaer Geräteglast für die halogenfreie Sodalösung, weil gewöhnliche Flaschen außerordentlich angegriffen werden und durch abgelöste Silicatfitterchen schädliche Trübungen in der Lösung verursachen. Ist die Lösung im Laufe der Zeit verbraucht worden, so kann man durch Nachfüllen von reinem destilliertem Wasser aus dem vorhandenen Bodenkörper wieder auf lange Zeit eine brauchbare Lösung bereiten. Den Glasstopfen der Vorratsflasche überstreiche ich immer mit einer Lösung von Paraffin in Benzol, um das Einwachsen zu verhindern, und zum Schutz vor Verstauben der Mündung stülpe ich ein Becherglas über die Flasche.

Die halogenfreie Bisulfitlösung

bereitet man aus der konzentrierten halogenfreien Sodalösung durch sehr langsames Einleiten von halogenfreiem Schwefeldioxyd unter Vermeidung jeder Erwärmung, am besten unter Kühlung. Steigt hingegen die Temperatur während des Einleitens des Schwefeldioxyds, so kommt es zur Bildung oft nicht unbeträchtlicher Mengen von Thiosulfat, das beim Ansäuern zur Schwefelabscheidung führt. Das Schwefeldioxyd bereite man in einem kleinen Gasentwicklungsapparat aus käuflichem Bisulfit durch langsames Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure und leite das entbundene Schwefeldioxyd, bevor es durch das Einleitungsrohr in die

vorgelegte halogenfreie und gekühlte Sodalösung eintritt, durch eine Röhre, die mit konzentrierter halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle enthält.

Mit der so erhaltenen Sulfitlösung fülle man Reagensgläser halb voll und schmelze sie hierauf unter Bildung einer langen Capillare zu. Auf diese Weise kann man einen größeren Vorrat an reiner Sulfitlösung bereithalten. So wäre es auch einer unserer großen chemischen Firmen möglich, dieses Präparat in Handel zu bringen. Vor Gebrauch schneidet man die ausgezogene Spitze der Kapillare ab und entnimmt daraus durch Anwärmen mit der Hand tropfenweise die Lösung, hierauf kann die gut abgewischte Spitze mit einem Tropfen Paraffin oder durch Zuschmelzen wieder verschlossen werden.

Die so hergestellte Sulfitlösung darf, um den Anforderungen für die Halogenbestimmung zu entsprechen, in der Menge von 20—40 Tropfen mit halogenfreier Sodalösung alkalisch gemacht und mit 3—5 Tropfen Perhydrol durch 5 Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen mit einer Mischung von 1—2 ccm halogenfreier Salpetersäure und $\frac{1}{2}$ ccm Silbernitratlösung versetzt, auch nach 10 Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbad nicht die Spur einer Trübung zeigen.

Die Silbernitratlösung

wird aus käuflichem, krystallisiertem Silbernitrat in der Stärke einer 5proz. Lösung hergestellt. Etwa vorhandene Trübungen setzen sich über Nacht zu Boden und beeinträchtigen ihre Verwendbarkeit weiter nicht.

Zwei Spritzflaschen.

Man benötigt sorgfältig gereinigte Spritzflaschen von etwa 200 ccm Inhalt, deren eine für destilliertes Wasser, dem etwas Salpetersäure (1 : 200) zugesetzt ist und deren zweite für 96prozentigen Alkohol bestimmt ist. Die beiden Flüssigkeiten müssen natürlich absolut klar sein. Bei Verwendung von Korken als Verschuß der Spritzflasche kann es sich von Zeit zu Zeit ergeben, daß kleine Korkpartikelchen hinein fallen und bei der Analyse fälschlich mitgewogen werden. Bei einiger Sorgfalt ist das leicht zu vermeiden. Spritzflaschen mit eingeschliffenem Glasverschuß sind hingegen etwas weniger handlich.

Die Ausführung der Halogenbestimmung.

In einem weiten Reagensglas (Abb. 27 *R*) von etwa 25 mm Durchmesser, das zuvor mit Schwefelchromsäure und Wasser vollkommen gereinigt worden ist, bereitet man eine Mischung von etwa 2 ccm konzentrierter halogenfreier Sodalösung und 3 Tropfen der reinen Bisulfidlösung. Diese Lösung saugt man in das Rohr auf, um damit die Perlen oder Spiralen zu benetzen, wobei man durch entsprechendes Neigen des Rohres die Flüssigkeit

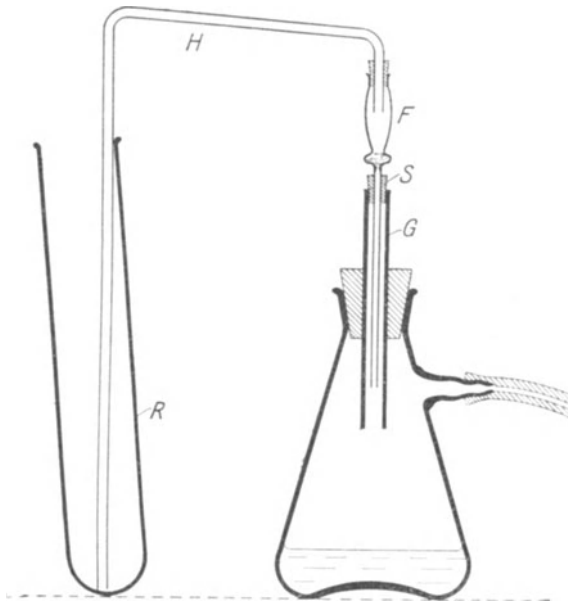


Abb. 27.

Das Absaugen von Halogensilberniederschlägen.
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

F Filterröhrchen, *S* Schlauchstück, *G* verschiebbare Glasröhre,
H Heber, *R* weites Reagensglas.

verteilt. Auf keinen Fall darf die Flüssigkeit in den leeren oder gar erhitzten Teil des Rohres gelangen. Den Überschuß bläst man dann aus und beläßt zum Schutze vor Verunreinigungen das weite, zuvor ausgespülte Reagensglas über dem mit Perlen oder Spiralen erfüllten Anteile des Rohres, indem man dieses und das Reagensglas mit einer Hand festhält. Nun legt man das Rohr mit dem darüber gestülpten Reagensglas ins Verbrennungsgestell so ein, daß von

dem leeren, an die Perlen oder Spiralen angrenzenden Rohranteil noch etwa 3 cm über das Gestell herausragen. Die über das Gestell hervorragenden Teile stützt man derart mit Stativgabeln, daß sich das Rohr bei der Erhitzung nicht stärker verbiegen kann. Hierauf werden die Platinsterne so eingeführt, daß sie gerade über dem Langbrenner zu liegen kommen. Dieser steht innerhalb des Gestells an der der Rohrspitze zugekehrten Seite. Um das spätere Hineinfallen von Eisenteilchen zu vermeiden, verschließt man die hintere Rohrmündung mit Watte oder mit einem passenden Kork,

schiebt die längere Drahtnetzrolle bis über die beiden Platinsterne, während die kleinere weiter rückwärts ihren Platz findet. Nach Entfernung des Wattedropfens oder des Korkes führt man die im Platinschiffchen abgewogene Substanz (3—6 mg) bis auf eine Entfernung von 5 cm vom Langbrenner ein.

Die offene Mündung des Rohres verschließt man mit einem passenden, durchbohrten Kautschukpfropf, in dessen Bohrung eine ausgezogene Glascapillare für die Zuführung des Sauerstoffes steckt. Der Sauerstoff wird einem gewöhnlichen Gasometer entnommen und hat vor seinem Eintritt in das Rohr eine gewöhnliche, mit Natriumbicarbonataufschwemmung gefüllte Waschflasche zu passieren. Die dazu erforderlichen Schlauchleitungen bedürfen bei dieser Bestimmung keiner vorhergehenden künstlichen „Alterung“ wie bei der Kohlenstoffbestimmung. Wohl ist es aber zweckmäßig, in das Innere des Schlauchverbindungsstückes zwischen Waschflasche und Perlenrohr etwas zusammengedrehte Watte oder einige Bindfadenstücke einzuführen, um über diesen einen Schraubenquetschhahn bequem regulieren und eine Blasenfrequenz von zwei Blasen in der Sekunde einstellen zu können.

Nun beginnt man mit dem Erhitzen der Platinsterne, indem man den Langbrenner ansteckt und anfänglich mit kleinen Flämmchen brennen läßt. Von oben deckt man diese Stelle mit dem bekannten grobmaschigen Drahtnetz als Wärmeschutzvorrichtung zu. Ist Rotglut eingetreten, kann man an die Erhitzung der Substanz im Schiffchen schreiten. Zu diesem Zwecke nähert man die kurze Drahtnetzrolle mit ihrem vorderen Ende dem Schiffchen je nach der Flüchtigkeit des betreffenden Körpers auf 5 oder 10 mm und erhitzt die Mitte der Rolle mit der beweglichen eben entleuchteten Bunsenflamme. Unter den Augen des Experimentators vollziehen sich nun die Veränderungen des zu verbrennenden Körpers. Man beachte streng, daß man niemals mit der Flamme oder dem heißen Röllchen vorgehen soll, bevor nicht die der vorhergehenden Stellung entsprechende Veränderung völlig abgelaufen ist. Namentlich Körper, die, wie z. B. Tribromphenol, beim Erhitzen destillieren, erfordern besondere Sorgfalt, denn nach eingetretenem Schmelzen beginnt schon die Destillation, und das Destillat sammelt sich in Form eines wasserklaren Tröpfchens in dem leeren Zwischenraum zwischen Schiffchen und dem glühenden Anteil des Rohres mit den Platinsternen. In kurzer Zeit ist

das Schiffchen leer geworden, und es wäre ein großer Fehler, jetzt das Schiffchen in seiner ganzen Ausdehnung zu erhitzen, weil dadurch der früher genannte, in Form eines Tropfens kondensierte Anteil eine viel zu rasche Verdampfung erfahren würde, die höchstwahrscheinlich zu einer Explosion und zum Hinüberreißen unverbrannten Materials über die glühenden Platinsterne und somit zum Verluste dieser Analyse führen würde.

Ist auf diese Weise allmählich die ganze Substanz verbrannt und ist man bei seiner Wanderung mit dem beweglichen Brenner knapp am Langbrenner angelangt, so verlöscht man die Flammen und läßt im Sauerstoffstrom erkalten. Nach Entfernung des Kautschukstopfens zieht man der Reihe nach das Schiffchen und die beiden Platinsterne aus dem Rohre. Hat es sich um Salze gehandelt, insbesondere um Platin- oder Goldsalze, so hat man alles für das Zurückwägen des Schiffchens Notwendige zu beachten. Nun verschließe man die offene Mündung mit dem Wattepfropf, öffne die haltende Klemme, fasse mit der einen Hand das schützende Reagensglas und den darin steckenden mit Perlen gefüllten Rohranteil, entferne mit der anderen Hand bei noch immer horizontaler Lage des Rohres die beiden Drahtnetzrollen und wische mit einem Tuch etwa anhaftende Eisenteilchen sorgfältig ab. Hierauf spannt man das Perlenrohr unter einem spitzen Winkel gegen die Vertikale in ein Stativ so ein, daß der Boden des Reagensglases auf der Tischplatte aufsteht und die Spitze des Perlenrohres etwa 4 cm höher im Inneren dieses endet. Jetzt erst entferne man den Wattepfropf, bringe in das Innere des Rohres noch 2—3 Tropfen Bisulfidlösung und spritze aus einer Spritzflasche in ununterbrochenem Strahl so viel Wasser ein, daß der mit Perlen gefüllte Rohranteil von diesem vollkommen ausgefüllt wird. Dabei ergeben sich manchmal Schwierigkeiten, wenn das gleichzeitige Entweichen der Luft durch allzu große Enge der verjüngten Stelle beeinträchtigt ist. Ein Drehen des Rohres um seine Längsachse kann dann oft leicht helfen. Nach Ablauf des ersten Waschwassers wiederhole man diesen Vorgang nochmals und obwohl dann infolge des langsamen Abtropfens des Waschwassers und infolge der langen Berührungsdauer dieses mit dem Rohrinhalte und den Perlen wohl alles halogenhaltige Material aus dem Rohre entfernt ist, kann man der Sicherheit wegen noch eine dritte Waschung anschließen, denn man erhält dann bei richtiger Arbeit trotzdem

nur ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 30 ccm. Nach Hochziehen des Perlenrohres spüle man noch das Rohrende außen ab.

Bei Jodbestimmungen scheidet sich in dem über das Verbrennungsgestell hinausragenden Rohrteil häufig elementares Jod ab. Um es später leicht in Lösung zu bringen, empfiehlt es sich, es durch vorsichtiges Erhitzen dieser Stelle in den mit Perlen gefüllten Anteil zu treiben und beim Auswaschen die zuerst durchgeflossene Wassermenge durch Aufsaugen an der oberen Mündung des schräg eingespannten Perlenrohres nochmals zur Lösung etwa noch vorhandenen elementaren Jods zu verwenden. Es ist deshalb gut, vor der zweiten Füllung des Rohres mit Wasser in dieses noch 2 Tropfen Sulfit zu bringen; dies erfordert später, wie gleich erwähnt werden soll, eine etwas größere Menge Perhydrol als sonst.

Die im Reagensglas (Abb. 27, R) vereinigten Waschwässer versetzt man bei Chlor- und Brombestimmungen zum Zwecke der Oxydation des Sulfites mit 2 Tropfen reinem Perhydrol und erhitzt sie, nachdem man ein Becherglas zum Schutze vor überspritzenden Wassertropfen über seine Mündung gestülpt hat, 3—5 Minuten im siedenden Wasserbade. Bei Jodbestimmungen ist hingegen das Erwärmen zu unterlassen, weil sich offenbar Jodat bildet; hier soll vielmehr die notwendige Oxydation des Sulfites durch eine etwas größere Perhydrolmenge (etwa 4—5 Tropfen des reinen Perhydrols) bei gewöhnlicher Temperatur durch 10 Minuten langes Stehenlassen erreicht werden. Es sei an dieser Stelle auch bemerkt, daß Jodbestimmungen überhaupt zu den schwierigsten Aufgaben der Mikroanalyse gehören, weil die geringsten Verunreinigungen, z. B. Staub, das Gewicht des Jodsilberniederschlages vermehren und damit zu merklich höheren Jodwerten Anlaß geben; entfallen doch mehr als 50% des gewogenen Jodsilberniederschlages auf das zu bestimmende Element Jod.

Diese Erfahrungen gelten ebenso auch für die Jodbestimmungen nach Carius und es empfiehlt sich aus diesem Grunde, bei Jodbestimmungen die Substanzmenge etwas größer zu wählen, also etwa zwischen 5 und 10 mg.

Zu der noch heißen Lösung setzt man eine zuvor in einem Reagensglas bereitete klare Mischung von etwa 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und doppelt soviel Silbernitratlösung zu, wobei das Halogensilber zuerst meist nur als feine Trübung aus-

fällt. Durch neuerliches Erhitzen im siedenden Wasserbad während 10—15 Minuten ballt sich das Halogensilber und ist nach dem völligen Abkühlen filtrierbar. Die Abkühlung wird zweckmäßigerweise zuerst unter dem Wasserstrahl und dann durch Einstellen des noch immer bedeckten Reagensglases in eine größere Menge kalten Wassers vorgenommen. Es sei schon hier bemerkt, daß die gefundenen Werte gleich gut ausfallen, ob man 10 Minuten nach erfolgter Abkühlung oder erst mehrere Stunden später an die Filtration des Niederschlages schreitet.

Zu diesem Zwecke hat man schon lange vorher das entsprechend gewaschene und getrocknete Filterröhrchen nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und Rehlederläppchen bei der Waage oder noch einfacher in derselben hängend durch mindestens 20 Minuten auskühlen lassen und darauf gewogen. Die Bestimmung des Gewichtes erfolgt wegen der Einflüsse, die der Feuchtigkeitsgehalt der Luft immerhin auf die große Glasoberfläche und Asbestmasse übt, höchstens mit einer Genauigkeit von 0,005 mg, d. h. die Bemühung, das jeweilige Gewicht auf etwa $\frac{1}{1000}$ mg zu bestimmen, ist hier ebenso überflüssig wie bei den Absorptionsapparaten für die C-H-Bestimmung.

Das abgewogene Röhrchen steckt man mit seinem Schaft durch ein vorher unter dem Wasserstrahl befeuchtetes, 1 cm langes, dickwandiges Schlauchstück oder einen passenden Gummistopfen (Abb. 27, *S*), welcher, genau schließend, in ein etwa 70 mm langes Glasrohr (Abb. 27, *G*) paßt, mit dem sich das Filterröhrchen in der Bohrung des Kautschukpfropfens des Absaugekolbens in der Höhe verstellen läßt, wie dies aus Abb. 27 hervorgeht. Für die Überführung des Niederschlages auf die Filterschicht dient ein Heberrohr, das, wie die Abbildung zeigt, aus einem kürzeren und einem damit parallelen längeren (25 cm) Schenkel sowie einem bei vertikaler Haltung des längeren Schenkels gegen den kürzeren abfallenden Zwischenstück besteht. Dieser Heber ist aus einem nicht über 4 mm dicken Glasrohr gefertigt. Bei größerem Lumen wird die Geschwindigkeit der zu befördernden Flüssigkeitssäule geringer und die Halogensilberniederschläge haben dann Zeit, sich in der Röhre zu senken, bevor sie über die höchste Stelle der Biegung hinübergebracht worden sind. Der kurze Schenkel des Hebers ist durch die Bohrung eines kleinen Kautschukpfropfens, der genau in die obere Mündung des Filterröhrchens paßt, so

hindurchgesteckt, daß 20 mm dieses frei darüber vorragen. Dadurch endet beim Aufsetzen des Hebers auf das Filterröhrchen das Heberrohr im Innern des Filterröhrchens in der Mitte seiner bauchigen Erweiterung, so daß die beförderte Flüssigkeit, ohne an die Wandungen abgelenkt zu werden, frei auf die Filterschicht abtropft. Auch der Heber muß täglich mindestens einmal mit Schwefelchromsäure und Wasser gereinigt werden.

Das Reagensglas mit dem abgesetzten Halogensilberniederschlag setzt man in ein leeres Becherglas, führt das lange Ende des Heberrohres, das schon im gewogenen Filterröhrchen festsetzt, ein und senkt es durch Bewegen der zweiten Röhre im Kautschukstopfen des Absaugekolbens bis in die Nähe des am Boden liegenden Niederschlages. Nun saugt man mit der Pumpe allmählich so weit an, daß etwa in der Sekunde 2 Tropfen Filtrat gewonnen werden. Nachdem auf diese Weise die Hauptmenge der Flüssigkeit entfernt worden ist, spült man aus einer kleinen Spritzflasche mit feiner Auslaufspitze die innere Oberfläche des Reagensglases mit salpetersäurehaltigem Wasser (1:100) ab und schüttelt, um den Niederschlag energisch zu waschen, um, was besonders leicht dann auszuführen ist, wenn man mit der einen Hand den Absaugekolben etwas hebt und mit der anderen Hand das Reagensglas bewegt. Jetzt senkt man die ganze Filtriervorrichtung um so viel, daß das Ende des langen Heberschenkels bis auf den Boden des Reagensglases reicht. In kürzester Zeit ist dann der ganze aufgeschwemmte Niederschlag auf die Filterfläche gebracht und die noch sichtbaren zurückgebliebenen Reste kann man durch neuerliches Abspülen, indem man den Strahl der Spritzflasche tangential zur Innenwand richtet und gleichzeitig das Reagensglas um seine Achse rotieren läßt, hinunterspülen und auf die Filterfläche befördern lassen. Das leergewordene und innen nur mehr feuchte Reagensglas spült man in der eben geschilderten Weise mit Alkohol, den man ebenfalls in dünnem Strahl unter Rotieren des Glases anwendet, innen ab. Jeder, der diesen Versuch zum erstenmal ausführt, wird überrascht sein zu sehen, wie in dem scheinbar vollkommen reinen Glase infolge der Oberflächenspannungerscheinungen der beiden aufeinandertreffenden Flüssigkeiten wie aus dem Unsichtbaren sich neue Mengen von Halogensilberniederschlag sammeln, zu Boden sinken und dort sofort von der Saugkraft des Vakuums übernommen und auf die Filterschicht ge-

bracht werden. Nun wiederholt man die aufeinanderfolgende Ausspülung mit salpetersäurehaltigem Wasser und mit Alkohol noch zweimal, um sicher zu sein, die gesamte Niederschlagsmenge restlos auf die Filterschicht gebracht zu haben. Nur in ganz seltenen Fällen, wo es beim Erhitzen des Niederschlages zum Antrocknen kleiner Anteile gekommen ist, weil man das Reagensglas unzureichend ins Wasserbad eingesetzt oder es nicht bedeckt hat, ist man genötigt, den festhaftenden Niederschlag mit dem „Federchen“, das bei der S-Bestimmung näher beschrieben ist, unter dem Strahl von salpetersaurem Wasser und Alkohol loszureiben.

Nach beendeter Filtration entfernt man den Heber aus dem Filtrerröhrchen durch Lüften des Kautschukstopfens, spült das in das Innere des Röhrchens hineinragende Heberstück mit Alkohol scharf ab und füllt das Filtrerröhrchen bis zur Mündung mit Alkohol voll. Nachdem auch dieser durchfiltriert ist, zieht man es aus der Glasröhre, mit der man seine Höhe reguliert hat, heraus, entfernt das Schlauchstück von seinem Schaft, wischt es vorläufig mit einem reinen Tuch oberflächlich ab, versieht es mit der Luftfiltervorrichtung und setzt es in der schon früher geschilderten Weise mit dem entsprechenden Glaszwischenstück mit der Pumpenleitung in Verbindung. Nun wird im Regenerationsblock durch 5 Minuten der weite Teil und durch weitere 5 Minuten der Schaft getrocknet und nach sorgfältigem Abwischen und nach Ablauf der notwendigen Zeit wieder gewogen.

In neuester Zeit hat Th. Leipert eine maßanalytische Bestimmung von Jod in sogar nur 3—5 mg Substanz veröffentlicht¹. Sie beruht im wesentlichen darauf, daß nach der früher geschilderten Verbrennung im Perlenrohr, wobei nur Sodalösung zur Benetzung der Perlen Verwendung findet, die Spülflüssigkeit in einen 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben unter Benützung von Methylorange als Indikator mit 2 n-H₂SO₄ neutralisiert wird, worauf noch drei weitere Tropfen dieser Schwefelsäure zugefügt werden. Nun wird mit Wasser auf 50—60 ccm verdünnt und 2 ccm frisch bereiteten Bromwassers (nicht Chlorwasser!) hinzugefügt. In diese Lösung leitet man durch 7 Minuten einen lebhaften Wasserdampfstrom durch ein Einleitungsrohr ein, dessen Ende zu einer siebartig durchlöchernten Kugel erweitert ist. Dabei wird alles Jodid

¹ Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 266—271. 1929.

zu Jodat oxydiert und der Bromüberschuß völlig verjagt. Nach dem Erkalten fügt man 1 g Jodkalium in Wasser gelöst zu und titriert mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfat, dessen Bereitung auf S. 179 beschrieben ist. Ein Sechstel der gefundenen entspricht der gesuchten Menge. Die mitgeteilten Beleganalysen empfehlen das Verfahren auf das beste.

Berechnung der Analyse.

$\log \text{ Halogen } \% = \log (\text{gef. Silberhalogenid}) + \log \text{ Faktor} + (1 - \log s).$

	log Faktor	
Faktor $\frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = 0,2474$	39334	
Faktor $\frac{\text{Br}}{\text{AgBr}} = 0,4255$	62894	
Faktor $\frac{\text{J}}{\text{AgJ}} = 0,5406$	73284	

Beispiel:

Chlorbenzoesäure:	5,725	6,11		52244	22,66% Cl ber.
	2,110	2,78		39334	22,79% Cl gef.
	3,615	3,33	mg AgCl	44189	$\Delta = + 0,13\%$
				35767	

Die Bestimmungen fallen in der Regel um 0,1 % über der Theorie aus.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Halogene nebeneinander zu bestimmen. Strebinger und Pollak¹ fällen zur Bestimmung kleiner Jodmengen neben Chlor oder Brom mit einer 1proz. salzsauren Pallado-Chloridlösung das Jod als Palladojodid, welches auf dem Filterröhrchen gesammelt und nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gewogen wird. Die kleinste, auf diesem Wege erfaßbare Menge Jod ist 0,3 mg. In einem anderen Teile der Probe ermittelt man die Summe der Halogene in der üblichen Weise.

Besonders günstig gestaltet sich die Bestimmung von Brom und Chlor auf indirektem Wege, indem zuerst die Summe der Halogene als Halogensilber in der üblichen Weise im Filterröhrchen gesammelt und gewogen werden. Hierauf wird der erhaltene Niederschlag in 3—5 ccm 4proz. warmer Cyankaliumlösung gelöst, mit Wasser nachgewaschen, etwas verdünnt und nach Zusatz von 1—2 Tropfen Kalilauge in meinem später zu be-

¹ Strebinger u. Pollak: Die quantitative Mikrobestimmung der Chloride, Bromide, Jodide nebeneinander. Mikrochemie Jahrg. 3, S. 38. 1925.

schreibenden Elektrolysenapparat bei 4 Volt Spannung und 0,1 bis 0,2 Amp. während 30 Minuten das Silber niedergeschlagen. Es hat sich als notwendig erwiesen, das Auswaschen der Kathode bei geschlossenem Stromkreis vorzunehmen. Nach dem Trocknen wird sie gewogen. Aus dem so gewonnenen Wert für den Silbergehalt und aus der früher bestimmten Summe der Halogensilberniederschläge ergeben sich die Werte für Chlor und Brom in befriedigender Weise.

Shiroschi Nomura und Junkichi Murai¹ einerseits und H. Dieterle² andererseits haben ein Verfahren zur Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom für wenige Milligramm Einwaage nach einem Makroverfahren von Baubigny und Chavanne ausgearbeitet.

Zur indirekten Trennung von Chlor- und Brom-Ionen gibt Moser³ in neuester Zeit ein einfaches mikroanalytisches Verfahren an, das auf der thermischen Dissoziation der Ammoniumhalogenide beruht. Der in der üblichen Weise gewonnene Niederschlag von AgCl und AgBr wird in einem Mikro-Gooch-Neubauertiegel gesammelt, bei 150° getrocknet und gewogen. Danach bedeckt Moser diesen Niederschlag mit der sechsfachen Gewichtsmenge trockenen, rückstandsfreien NH₄Br oder NH₄J und erhitzt den zuerst bedeckten, dann offenen Tiegel im Muffelofen auf 200—300° solange bis alles Ammoniumsalz verflüchtigt ist. Dieser Vorgang wird noch einmal, höchstens zweimal wiederholt, um Gewichtskonstanz zu erreichen, d. h. die Überführung in die Bromide oder Jodide vollständig zu gestalten. Damit sind aber die beiden Angaben gewonnen, um den Chlor- und Bromgehalt indirekt zu errechnen. Moser bemerkt dabei auch, daß es ihm trotz sorgfältigster Bemühungen nicht gelungen ist, mit Porzellansintertiegeln Gewichtskonstanz zu erzielen und hält daher deren Anwendung in der Mikroanalyse nicht für angängig.

Die Ausführung der Schwefelbestimmung.

Die mikroanalytische Schwefelbestimmung hat mit der soeben geschilderten Halogenbestimmung so vieles gemein, daß es vollkommen genügt, nur das zu beschreiben, worin sie sich voneinander unterscheiden.

¹ Bull. soc. chim. france Serie 4 Bd. 35, S. 217. 1924.

² Arch. f. Pharm. Bd. 261, S. 73. 1925.

³ Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 293—295. 1929.

Zur Füllung des Perlenrohres verwendet man nur Perhydrol, das mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnt worden ist. Dieses hat die Aufgabe, unter den Verbrennungsprodukten etwa aufgetretene niedrigere Oxydationsprodukte des Schwefels in Schwefelsäure bzw. in „Carosche Säure“ überzuführen. Nach Beschickung des Rohres vollzieht man die Verbrennung der organischen Substanz genau so, wie dies bei der Halogenbestimmung ausführlich geschildert worden ist, nur mit dem Unterschiede, daß man den Sauerstoffstrom langsamer (2—3 Blasen in 2 Sekunden) und dementsprechend auch das Vorrücken des beweglichen Brenners vorsichtiger zu bewerkstelligen hat, weil bekanntermaßen die Absorption von Schwefeltrioxyd in wässrigen Lösungen eine lange Berührungsdauer mit dieser fordert, wenn sie eine vollständige sein soll.

Nach vollzogener Verbrennung und nach Entfernung des Schiffchens und der beiden Platinsterne nimmt man die Ausspülung des schräg zur Vertikalen eingespannten Rohres am besten über einer 7 cm im Durchmesser messenden Glasschale aus Jenaer Geräteglas vor, nur mit dem Unterschiede gegenüber dem Vorgange bei der Halogenbestimmung, daß man sich dazu salzsauren Wassers (1 cm konz. HCl auf 100 H₂O) bedient, ohne sonst irgend etwas anderes zuvor in das Rohr eingebracht zu haben.

Das weite Reagensglas, in dem während der Verbrennung das spitze Ende des Perlenrohres gelegen ist, spült man zum Schlusse auch zweimal mit wenig Wasser aus und vereinigt dieses mit den bereits in der Platinschale vorhandenen Waschwässern.

Bei den ersten Versuchen und noch bis in das Jahr 1913 hinein verwendeten wir für die weitere Behandlung der Waschwässer nicht die Platinschale, sondern Glasschalen mit ebenem Boden, bis eines Tages sämtliche Schwefelbestimmungen sogar um mehrere Prozente zu hohe Werte ergaben. Die Ursache lag darin, daß eine neue Schale in Verwendung kam, die bei der nachträglichen Behandlung zur Ausscheidung von Kieselsäure Anlaß gab, welche das Gewicht des Bariumsulfatniederschlags fehlerhafterweise vermehrte.

Dieser Fehler konnte zwar durch mehrstündiges Ausdämpfen auf dem siedenden Wasserbade behoben werden, wir zogen es aber sicherheitshalber trotzdem vor, uns durch Jahre hindurch der Platinschale zu bedienen, obwohl darin kleine Niederschlags-

mengen weniger gut zu sehen sind als in der Glasschale. Die Entfernung kleiner, unsichtbarer Niederschlagsmengen gelingt nämlich mit Hilfe der Oberflächenspannungsercheinungen zwischen wäßrigen Flüssigkeiten und Alkohol so ausgezeichnet, daß dem gegenüber die Sichtbarkeit der Niederschläge völlig in den Hintergrund tritt.

In neuerer Zeit endlich kamen Glasschalen aus Jenaer Geräteglas in Handel, die bei ihrer Durchsichtigkeit die Vorzüge der Platinschalen besitzen. Wir verwenden solche von 7 cm oberem Durchmesser.

Den in der Platinschale vereinigten salzsauren Waschwässern fügt man nun 1—2 Kryställchen Bariumchlorid im Gewichte von etwa 20 mg zu und vermeidet dadurch die fälschliche Erhöhung der Resultate durch Kieselsäure, die sich nach längerer Zeit in den Bariumchloridlösungen, wie sie früher verwendet wurden, aus dem Glase anreichert. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglas mit der Konvexität nach unten und erhitzt sie auf dem Wasserbade.

Nach einigen Minuten ist die Zersetzung des unverbrauchten Perhydrols größtenteils beendet, und während dieser Zeit ist es auch allmählich zur Ausscheidung immer größerer Mengen von Bariumsulfat gekommen. Für die nachträgliche Filtration ist es wünschenswert und bequem, das Flüssigkeitsvolumen zu verkleinern. Man kann dies durch einfaches Abdampfen auf dem Wasserbade unter einer Schutzvorrichtung gegen hineinfallenden Staub vornehmen, was immerhin bis zu einer Stunde dauern kann, oder aber man unterstützt das Abdampfen besser durch Aufblasen eines durch Watte sorgfältig filtrierten Luftstromes, den man einem kleinen Wasserstrahlgebläse entnimmt, und kürzt dadurch die Dauer des Einengens um ein Vielfaches ab. Zum Unterschiede von früher dampfen wir heute völlig zur Trockene ab und nehmen den Rückstand in der Schale mit salzsäurehaltigem Wasser auf. Dieser Vorgang hat sich nicht nur nicht als nachteilig, sondern infolge der erleichterten Filtration des gröber ausfallenden Niederschlages sogar als empfehlenswerter erwiesen.

Mehrfache Bemühungen, Bariumsulfatniederschläge in ähnlicher Weise automatisch auf eine Filterschicht zu bringen, wie dies so spielend leicht bei den Halogensilberniederschlägen gelingt, scheiterten an dem hohen spezifischen Gewicht des Bariumsulfatniederschlages und an der von mir schon im Jahre 1910 zuerst klar

erkannten Notwendigkeit, den gesammelten Bariumsulfatniederschlag vorher zu glühen, um ihn schon bei einmaligem nachträglichem Waschen frei von Bariumchlorid zu bekommen, ein Vorgang, der mit der gegenwärtigen Form des Filterröhrchens nicht möglich ist.

Aus diesen Gründen bin ich demselben Hilfsmittel treu geblieben, dessen ich mich schon in den Jahren vor 1912 bediente. Es ist dies der von der Firma Heraeus in Hanau aus Platin angefertigte Mikro-Neubauer-Tiegel (Abb. 28, *T*), zu dem als Zubehörteile ein Deckel und eine Bodenkappe gehören. Der Tiegel selbst ist 14 mm hoch, hat einen oberen Durchmesser von 12 und einen unteren Durchmesser von 10 mm. Als Filterschicht befindet sich darin ein gepreßter Platin-Iridiumschwamm, der bei verhältnismäßig hoher Filtrationsgeschwindigkeit selbst in der Kälte gefälltes Bariumsulfat vollständig zurückzuhalten vermag.

Im Laufe der Zeiten sind uns Tiegel untergekommen, deren Filterschicht übermäßig dicht war, so daß die Filtration unnötig lange gedauert hat. Sorgfältige Bestimmungen haben ergeben, daß ein korrekt funktionierender Mikro-Neubauer-Tiegel im Mittel 4 ccm Filtrat in der Minute beim Ansaugen mit dem Munde liefern soll.

In neuerer Zeit hat die Berliner Porzellanmanufaktur Neubauer-Tiegel mit poröser Porzellanschicht hergestellt. Von den verschiedenen Formen sind nur jene Tiegelchen für mikroanalytische Bestimmungen des Schwefels brauchbar, bei denen sich die Glasur des Tiegels nicht nur über die ganze äußere Tiegeloberfläche, sondern auch über die abgerundete, untere Kante erstreckt. Wenn die untere Kante und deren Umgebung scharf und unglasiert ist, so führt das zu fehlerhaften Werten, insofern als beim Einschieben dieser Tiegel in die Kautschukmanschette Teilchen davon abgeschabt und in der Porzellanmasse zurückgehalten werden.

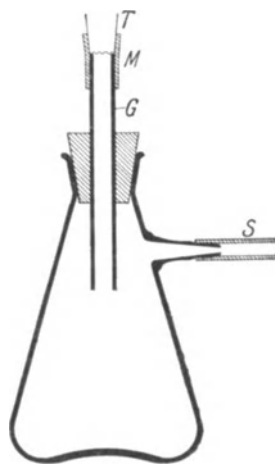


Abb. 28. Vorrichtung zum Absaugen von Bariumsulfat. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.) *T* Mikro-Neubauertiegel, *M* Kautschukmanschette, *G* verschiebbares Glasrohr von 10 mm äußerem Durchmesser, *S* Schlauch, 50 cm lang mit Glasmundstück und Quetschhahn am nicht gezeichneten Ende.

Für die Filtration wird der Tiegel natürlich ohne Kappe auf eine Glasröhre *g* gesetzt, deren äußerer Durchmesser etwa 10 mm, also ebensoviel wie der Bodendurchmesser des Tiegels, beträgt, und daselbst durch eine Kautschukmanschette *M* festgehalten, die zur Hälfte über die Röhre gezogen ist und in deren andere vorragende Hälfte, namentlich wenn sie naß gemacht worden ist, der Tiegel durch leichten Druck luftdicht schließend hineingeschoben werden kann. Diese Röhre steckt man durch die Bohrung eines Kautschukpfropfens, der einen kleinen Absaugkolben zu verschließen hat.

Da die Filtration von Bariumsulfat nur bei einer geringen Druckdifferenz vor sich gehen soll, habe ich auch bis zum heutigen Tage die Evakuierung des Kolbens nicht mit der Pumpe, sondern nur durch die Saugkraft des Mundes mittels eines mindestens 50 cm langen mit Quetschhahn versehenen Schlauches, der über den Schnabel des Absaugkolbens gezogen ist, als das für den Erfolg sicherste Verfahren ausschließlich beibehalten und angewendet.

Vor jeder Analyse wische man das Tigellinnere mit einem an ein Zündholz aufgedrehten Wattebäuschchen unter dem Strahl der Wasserleitung aus und wasche ihn hernach, nachdem man ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung eingeschoben hat, wiederholt mit Wasser durch. Nur in seltenen Fällen und nach sehr langem Gebrauch wird es notwendig, auch die im Innern der Filterschicht zurückgebliebenen Bariumsulfatanteile durch etwas erwärmte konzentrierte Schwefelsäure zu entfernen. Es ist empfehlenswert, in dem so gereinigten Tiegel einen frisch bereiteten Bariumsulfatniederschlag abzusaugen und gründlich zu waschen, um dessen Poren sicher zu dichten. Wie immer auch die vorausgehende Reinigung gewesen sei, in jedem Falle nimmt man den mit destilliertem Wasser durchgewaschenen Tiegel mit drei Fingern aus der Manschette, versieht ihn mit Kappe und Deckel und stellt ihn am besten auf den Deckel eines größeren Platintiegels von einem Mindestdurchmesser von 30 mm, um ihn dort zuerst mit kleiner Flamme zu trocknen, wobei häufig die Erscheinung des „Herumtanzens“ infolge der Dampfbildung zu beobachten ist, um später durch Vergrößerung der Flamme bei gelinder Rotglut auszuglühen. Den Deckel selbst kann man mit der gereinigten Platinspitzenpinzette

fassen und auf kurze Zeit in die Flamme halten, um auch ihn ins Glühen zu bringen.

Nach Entfernung der Flamme wartet man kurze Zeit, bis die Temperatur des Tiegels und seiner Unterlage mindestens auf 150° abgekühlt ist, erfaßt ihn darauf mittels der Platinspitzenpinzette mit der einen Hand, während die andere einen Kupferblock neben die Glühstelle hinhält und setzt in einem Akte Tiegel samt Kappe und Deckel auf den Kupferblock und diesen in einen Handexsiccator.

Die vor der Ausführung der Wägung notwendige Wartezeit kann wesentlich dadurch abgekürzt werden, daß man nach einigen Minuten durch Übertragen des Tiegels auf einen zweiten, abgekühlten Kupferblock die Abkühlungsgeschwindigkeit steigert. Bei diesem Vorgang ist es möglich, nach längstens 10 Minuten an die Wägung zu schreiten. Die Übertragung des Tiegels auf die Waage hat immer derart zu erfolgen, daß man Tiegel samt Kupferblock neben die linke Waagschale setzt und jenen, nachdem er wieder mit der Platinspitzenpinzette in der linken Hand mit einem Griff um die Mitte erfaßt worden ist, auf die Waagschale stellt. Bei den ersten Versuchen wird dem Anfänger der Tiegel vielleicht umfallen, nach kurzer Übung ist aber dieser Handgriff leicht zu beherrschen.

Bevor man an die Wägung schreitet, vergesse man nicht, den Kupferblock aus der Waage zu entfernen, denn auch geringfügige Temperaturunterschiede dieser Metallmasse von verhältnismäßig großer Wärmekapazität gegenüber dem übrigen Teil des Waageninnern können eine Nullpunktsverschiebung bewirken.

Den gewogenen Tiegel bringt man wieder auf den Kupferblock, diesen in den Exsiccator und überträgt ihn darin zur Stelle, wo der gewonnene Bariumsulfatniederschlag abgesaugt werden soll. Zu diesem Zwecke entfernt man vom Tiegel außer dem Deckel auch die Bodenkappe, indem man sehr zart anfaßt, setzt ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung und bringt einen Tropfen destillierten Wassers in sein Inneres, worauf erst durch Ansaugen am Schlauch bei geöffnetem Quetschhahn und nach darauffolgender Schließung dieses ein haltbares Vakuum erzielt werden kann; denn die nichtbefeuchtete Filterschicht gestattet der Luft ungehinderten Durchtritt.

Für die Überführung des Bariumsulfatniederschlages aus der Schale in den Mikro-Neubauer-Tiegel ist ein kleines Instrument unentbehrlich, welches ich schon in der ersten Publikation beschrieben habe. Es ist das „Federchen“ (Abb. 29). Es besteht aus einer 1, höchstens 1,5 mm im äußeren Durchmesser messenden Glascapillare von etwa 120—150 mm Länge, in deren offenes Ende eine kleine Vogelfeder eingekittet ist. Nach längerem Suchen fand ich als geeignetstes Material die kleinen Schnepfenfedern, welche wohl bekannt sind, weil sie einerseits bei den Jägern als Hutschmuck beliebt sind, anderseits von den Malern als Malinstrumente für bestimmte Zwecke verwendet werden. Sie zeichnen sich einerseits durch große Widerstandsfähigkeit und Steifheit und anderseits durch eine Form aus, welche keinerlei nachträglicher Korrektur mit der Schere bedarf. Bei vorhandener Auswahl bevorzuge man die kleineren Exemplare. Zum Einkitten des Federchens benutzt man den zum Verschließen der Absorptionsapparate bei der C-H-Bestimmung beschriebenen Glas Kitt, von dem man ein Stück an das offene Ende der Capillare anklebt und durch deren Erwärmen auf einem vorgewärmten Metallteil (ja nicht in der Flamme!) zum Schmelzen bringt; dabei tritt ein Teil des geschmolzenen Kittes in das Innere der Capillare ein. Nun schiebt man unter beständigem Warmhalten ihres Endes langsam die Federpose des Schnepfenfederchens ein. Bei unrichtiger Ausführung entsteht zwischen der Glaswand der Capillare und der darin steckenden Federpose ein Hohlraum, der Niederschlaganteilen Aufenthalt bieten könnte. Den überflüssigen, außen anhaftenden Kitt entfernt man noch in der Wärme mechanisch und wäscht dann das Federchen der Reihe nach kurz in Benzol, hierauf in Alkohol und schließlich mit etwas ammoniakalischem Seifenwasser durch vorsichtiges Reiben zwischen den Fingern. Zum Schutze wird es stets in einem verkorkten Reagensglase aufbewahrt.

Der Bariumsulfatniederschlag hat sich in der Schale beim Stehen zu Boden gesetzt. Um ihn auf die Filter-



Abb. 29. Das „Federchen“. (Natürliche Größe.)

schicht zu bringen, erfaßt man die Schale mit der Linken und läßt, ohne den Niederschlag darin aufzurühren, ihren flüssigen Inhalt dem Federchen entlang, das man dabei vertikal über der Mitte der oberen Tiegelöffnung hält, in den Tiegel fließen, bis er voll ist, und erst wenn diese Füllung durchfiltriert ist, nimmt man die weitere Füllung vor. Für diese immerhin etwas heikeln Operationen sind folgende Ratschläge zu beachten: Es ist von Vorteil, 1. den Rand der Schale an der Stelle, an der man ausgießt, mit dem Finger einzureiben, den man an der Kopfhaut oder an den Nasenflügeln eingefettet hat; 2. während des Aufgießens beide Ellbogen fest an den Körper gedrückt zu halten, damit Schalenrand und Federchen stets über der Mitte der oberen Tiegelöffnung miteinander in Berührung bleiben, und 3. mit der Spitze des Federchens das Flüssigkeitsniveau im Tiegel nicht zu berühren, weil in diesem Falle ein schon im Tiegel befindlicher Niederschlag wieder am Federchen in die Höhe kriechen würde. Nachdem so das Flüssige entfernt worden ist, spritzt man in dünnem Strahl auf die Ränder der Schale etwas mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser (1—2 ccm) und rührt mit der Spitze des Federchens den Niederschlag auf, um ihn sofort in den leeren Tiegel überzufüllen. Nach neuerlichem Abspritzen der Innenfläche der Schale vom Rande her reibt man diese mit dem Federchen allseits vom Rande gegen das Zentrum zu ab und füllt wieder in den leer gewordenen Tiegel. Nun spritzt man mit feinem Strahl in einem Zug die ganze Peripherie des Innenrandes der Schale mit Alkohol ab und führt die gesammelte Flüssigkeit wieder mit Hilfe des vertikal gehaltenen Federchens in den Innenraum des Tiegels. Darauf wiederholt man dieses Abspritzen des Innenrandes mit einem feinen Wasserstrahl und unterstützt die Loslösung der letzten unsichtbaren Niederschlagsteilchen durch Reiben mit dem Federchen. Die geschilderte Reinigung des Schaleninneren mit Alkohol und Wasser wiederholt man mindestens noch einmal. Bei einiger Übung wird man nach zweimaliger Anwendung der Oberflächenspannung zwischen Alkohol und Wasser schon die letzten Niederschlagsreste aus der Schale herausgebracht haben. Der Anfänger wird dazu etwas längere Zeit brauchen. Immer aber hat als letzte Waschflüssigkeit das Wasser zu gelten; denn bleibt der Niederschlag und die Filterschicht vom Alkohol feucht, so kann es bei nachträglicher Erwärmung zu heftigem Verspritzen des Niederschlags und vielleicht sogar zu einer Schädigung der Filterschicht kommen.

Im Jahre 1924 ist es Oskar Wintersteiner¹ gelungen, Bariumsulfatniederschläge automatisch auf den Mikro-Neubauer-Tiegel von Heraeus dadurch zu übertragen, daß er sich eines Heberrohres von sehr engem Lumen (0,8 mm) bediente. Die Abb. 30 stellt die Absaugvorrichtung für Bariumsulfatniederschläge in der Form vor, wie wir sie nach einer kleinen Abänderung nun stets mit bestem Erfolge benutzen. Auf das in einem kleinen Absaugkolben steckende Glasrohr von 12,5 mm

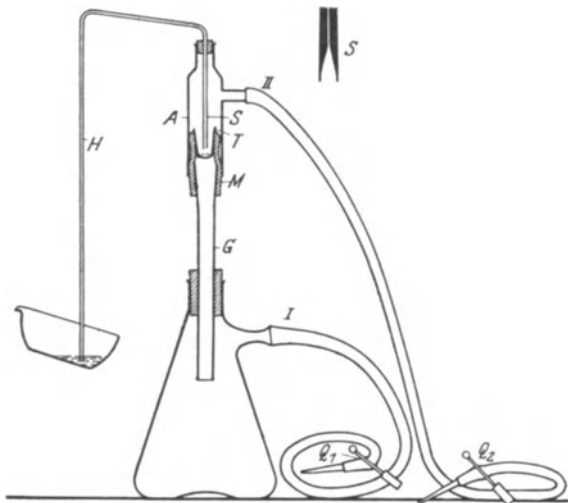


Abb. 30. Vorrichtung zum automatischen Absaugen von Bariumsulfat. (Buchstabenerklärung im Text.)

äußeren Durchmesser ist in der üblichen Weise der Mikro-Neubauer-Tiegel *T* mittels der Kautschukmanschette aufgesetzt. Darüber wird der Glasaufsatz *A* gestülpt, indem er mit seinem unteren weiten Teile auf die mit etwas Wasser befeuchtete Kautschukmanschette aufgesetzt wird.

Durch den oberen, verengten Teil ist der kürzere Schenkel des capillaren Heberrohres (0,8 mm Lumen) so hindurch gesteckt, daß sein erweitertes Ende die Bildung größerer Tropfen gestattet, die in halber Tiegelhöhe austreten sollen. Eine seitliche Tubulatur trägt einen etwa 50 cm langen Gummischlauch *II* mit Glasansatz und Quetschhahn *Q₂*, während die seitliche Tubulatur des Absaugkolbens *I* in üblicher Weise ebenso ausgestattet ist. Ist die Filterschicht des Tiegels bei Beginn des Versuches noch trocken und saugt man bei *I* an, so überträgt sich das Vakuum durch die Filterschicht in die inneren Räume des Glasaufsatzes und die bariumsulfathaltige Flüssigkeit wird durch den Heber angesaugt und auf die Filterschicht ge-

¹ Wintersteiner, Oskar: Zur mikroanalytischen Schwefelbestimmung. Mikrochemie Jahrg. 2, S. 14. 1924.

bracht. Die Filtration und die automatische Überführung des Niederschlages geht so lange anstandslos vor sich, als die Filterschicht des Mikro-Neubauer-Tiegels von etwas Flüssigkeit bedeckt ist. Steigt aber einmal der Druck im Glasaufsatz *A*, so daß nicht mehr genug Flüssigkeit gefördert wird, dann kann sich der verminderte Druck, der im Absaugkolben herrscht, nicht mehr auf den Raum in dem Aufsatz übertragen, weil die nun feuchte Filterschicht einen zu großen Widerstand bietet. Ein vorsichtiges Ansaugen mit dem Munde bei *II* nach Lüften des Quetschhahnes Q_2 bringt die Förderung der Flüssigkeit mit dem Niederschlag und die Filtration wieder in Gang. Das Ansaugen hat aus dem Grunde sehr vorsichtig zu erfolgen, weil nur so viel Flüssigkeit auf die Filterschicht gelangen darf, als gleichzeitig durchfiltriert. Saugt man zu stark an, so besteht die Gefahr, daß der Tiegel voll- und überläuft und die Bestimmung infolge Verlustes von Niederschlag verlorengeht. Ist der Inhalt des Schälchens in dieser Weise auf die Filterschicht aufgebracht, so wäscht man das Schälchen mit salzsaurem Wasser (1 ccm konz. HCl auf 100 ccm Wasser), während die Filtration im Gange bleibt. Durch abwechselnde Anwendung von Alkohol und salzsaurem Wasser in der üblichen Weise gelingt es, auch die letzten Niederschlagsreste aus dem Schälchen auf die Filterschicht überzuführen. Nun öffnet man Q_2 , entfernt den Glasaufsatz, aus diesem das Heberrohr und spült über dem Tiegel das kürzere Ende des Heberrohres noch tüchtig ab, wäscht den Niederschlag, indem man den Tiegel zweimal mit salzsaurem Wasser vollfüllt und verfährt wie früher angegeben.

Nun entfernt man den Tiegel mit sanftem Griff aus der Kautschukmanschette, wischt ihn äußerlich mit einem reinen Tuch oberflächlich ab, versieht ihn mit Bodenkappe und Deckel und stellt ihn, wie schon früher geschildert, auf den großen Platindeckel, um ihn dort einmal unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu dunkler Rotglut zu erhitzen. Nach erfolgter Abkühlung und nach Entfernung von Deckel und Kappe wird er wieder in die zuvor befeuchtete Kautschukmanschette gesteckt und nach Anfüllung seines Inneren mit Wasser ein verminderter Druck im Kolben durch Ansaugen mit dem Munde hergestellt. Nachdem alles abgetropft ist, füllt man ihn nochmals mit salzsäurehaltigem Wasser, vielleicht noch ein drittes Mal, worauf er in der schon geschilderten Weise auf die Platinunterlage mit Deckel und Kappe

übertragen und unter vorsichtigem Anwärmen bis zur dunkeln Rotglut erhitzt wird.

Die beiden letztgenannten Maßnahmen sind, wie ich schon in den letzten Monaten des Jahres 1910 in Innsbruck zuerst feststellte, unbedingt notwendig, und zwar weil die Entfernung des vom Bariumsulfatniederschlage mitgerissenen Bariumchlorids erst nach erfolgtem Glühen mühelos durch Waschen gelingt; ferner darf, wie ich ebenfalls schon damals feststellen konnte, das Glühen des Tiegels niemals über offener Flamme, sondern immer nur über einer dickeren Platinunterlage erfolgen, weil die dünnen Wände des Tiegels im glühenden Zustande für die reduzierenden Gase auch der entleuchteten Bunsenflamme in so hohem Maße durchlässig sind, daß es dabei zur Reduktion von Bariumsulfat zu Bariumsulfid kommt, das beim Waschen in Lösung geht und dadurch einen Verlust verursacht.

Den geglühten Tiegel überträgt man in der schon früher geschilderten Weise zur Waage und bringt ihn nach abgelaufener Abkühlungszeit zur Wägung. Zur Kontrolle ist es empfehlenswert, den Tiegel nachher nochmals zu waschen, zu glühen und wieder zu wägen. Erfahrungsgemäß bedingt dies bei reinem Bariumsulfat einen Gewichtsverlust von nur 0—0,05 mg, bei Verwendung von größeren Mengen Waschwasser höchstens 0,01 mg. Es ist aus diesen Gründen überflüssig, die Wägung des Bariumsulfatniederschlages genauer auszuführen als auf 0,005 mg.

Eine in der Praxis der analytischen Chemie höchst eigentümliche Neuerung hat E. Eigenberger¹ für die Schwefelbestimmung benützt. Er spült den Inhalt des Perlenrohres mit 50proz. wässerigen Alkohol in die Fällungsprouvette, fügt 2 cem Normal-Bariumchloridlösung und 2 cem eines wässerigen Celluloidsoles zu, wodurch das fein krystallinisch ausfallende Bariumsulfat beim Ausflocken des Soles mitgerissen wird. Der Niederschlag läßt sich nach dem Erwärmen auf 30—40° auf einen Porzellanfiltertiegel absaugen und glühen, wobei das Celluloid verbrennt.

Berechnung der Analyse.

$$\log \% S = \log (\text{gef. BaSO}_4) + \log \text{Faktor} + (1 - \log \text{Subst.})$$

		S			log Faktor
	Faktor	BaSO ₄	= 0,1373		13782
Sulfonal:	6,800	11,75	97955		28,09% S ber.
	2,230	2,21	13782		28,06% S gef.
	4,670	9,54	BaSO ₄ 33068	Δ = +	0,03
			44805		

¹ Kolloidabsorption zur quantitativen Analyse, speziell zur quantitativen Mikroschwefelbestimmung nach F. Pregl: Z. anal. Chem. Bd. 68, S. 220. 1926.

Bestimmung des Schwefels durch Titration in stickstoff- und halogenfreien Substanzen.

Besonders einfach gestaltet sich die Schwefelbestimmung bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen, und es ist nur zu bedauern, daß es bisher nicht möglich war, dieses Verfahren trotz mehrfacher Versuche so auszubauen, daß es auch bei halogen- und stickstoffhaltigen Körpern anwendbar wäre. Für die Durchführung des Verfahrens ist es wichtig, daß die Perhydrollösung neutral reagiert. Meine Erfahrungen gehen dahin, daß Mercksches Perhydrol, einer frischen Flasche entnommen, gegen Methylrot als Indicator neutral reagiert. Nach mehreren Wochen und Monaten macht sich hingegen saure Reaktion geltend, und daher hat man bei Ausführung der Schwefelbestimmung durch Titration die verdünnte Perhydrollösung (1:5), die in das Perlenrohr aufgesaugt werden soll, vor dem Aufsaugen in dem zweiten Reagensglase mit einer Spur neutralen Indicators (s. S. 128) zu versehen und mit der entsprechenden Lauge tropfenweise bis auf „Kanariengelb“ als Neutralpunkt einzustellen.

Nach erfolgter Verbrennung spült man das Rohr in der ebenfalls schon geschilderten Weise durch zwei- oder dreimaliges Füllen des Raumes, in dem sich die Perlen befinden, mit reinem Wasser aus und sammelt in diesem Falle die Waschwässer in einem Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas, worauf sofort die Titration bis zur Erreichung des Neutralpunktes = „Kanariengelb“ mit der entsprechenden Lauge erfolgen kann. Bei der Titration hat man, sowie bei allen Titrationen, die unter Verwendung von Methylrot als Indicator ausgeführt werden, zu beachten, daß dieser Indicator die Erscheinung der „Nachrötung“ zeigt. Man hat daher den Stand der Bürette erst dann abzulesen, wenn der erreichte kanariengelbe Farbenton auch noch nach 2 Minuten bestehenbleibt. Der Einfachheit und Bequemlichkeit wegen bedienen wir uns zur Ausführung der titrimetrischen Schwefelbestimmungen der bei der Mikro-Kjeldahlmethode ausführlich besprochenen $\frac{1}{100}$ n-NaOH-Lösung.

1 ccm $\frac{n}{100}$ -NaOH entspricht 0,16035 mg S.

A. Friedrich¹ hat eine maßanalytische Bestimmung des Schwefels in stickstoff- und halogenhaltigen Körpern in neuester

¹ Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen: Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 91—102. (1929).

Zeit bekannt gemacht. Sie beruht im wesentlichen darauf, daß das Spiralenrohr, dessen Spiralen mit Perhydrol benetzt sind, nach der Verbrennung in eine Quarzschale ausgespült wird, wo das Spülwasser auf dem Wasserbade zuerst auf ein Volumen von 10—15 ccm eingeengt wird. Hierauf titriert man diese Lösung unter Anwendung von Methylrot als Indikator bis zum gelben Farbenton, erwärmt sie noch einige Minuten auf dem Wasserbade und titriert noch bis zur Erreichung des kanariengelben Farbens mit $\frac{n}{45}$ -Natronlauge. Dadurch sind alle Säuren in ihre Natriumsalze übergeführt. Fügt man dann die der verbrauchten Menge Lauge entsprechende Menge $\frac{n}{45}$ -Schwefelsäure zu, dann liegt alle aus der Verbrennung der Substanz hervorgegangene Schwefelsäure als Bisulfat vor und die flüchtigen Säuren können beim Eindampfen zur Trockene verjagt werden. Nachdem noch eine halbe Stunde der Rückstand auf dem Wasserbade erwärmt worden ist, löst man ihn in wenig Wasser und erfährt durch eine neuerliche Titration mit $\frac{n}{45}$ -Lauge die der ursprünglichen Schwefelmenge entsprechende Menge Schwefelsäure.

1 ccm $\frac{n}{45}$ -Lauge = 1,09 mg H_2SO_4 = 0,3563 mg S.

Einige Analysenbeispiele.

a) Halogenbestimmungen.

Tribromphenol:

5,040 mg : 8,545 mg AgBr = 72,15 % Br.
Ber.: 72,27 % Br.

Trichlordinitrobenzol:

6,558 mg : 10,41 mg AgCl = 39,27 % Cl.
Ber.: 39,19 % Cl.

2-Chloranthrachinon-5-Carbonsäure:

6,618 mg : 3,34 mg AgCl = 12,48 % Cl.
Ber.: 12,38 % Cl.

7-Chlor-1,9-Benzanthron:

7,739 mg : 4,22 mg AgCl = 13,49 % Cl.
Ber.: 13,40 % Cl.

b) Schwefelbestimmungen.

Gewichtsanalytisch:

Sulfonal:

6,185 mg : 12,745 mg BaSO_4 = 28,31 % S.
Ber.: 28,10 % S.

Trional:

6,148 mg : 11,925 mg BaSO_4 = 26,65 % S.
Ber.: 26,48 % S.

Sulfanilsäure:

5,680 mg:7,60 mg BaSO₄ = 18,38 % S.

Ber.: 18,25 % S.

Maßanalytisch:

Sulfonal:

5,103 mg:6,27 ccm ¹/₇₀n-NaOH = 28,15 % S.

Ber.: 28,10 % S.

Dithiohydrochinon: (C₆H₄(SH)₂):5,492 mg:10,83 ccm ¹/₇₀n-NaOH = 45,16 % S.

Ber.: 45,11 % S.

Methylmercapto-1-di-(acetylmercapto)-2-4-benzol (C₆H₃ · SCH₃ · (SCOCH₃)₂):5,363 mg:8,28 ccm ¹/₇₀n-NaOH = 35,36 % S.

Ber.: 35,33 % S.

Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip von Carius.

Es sei hier die Vollständigkeit halber darauf hingewiesen, daß die ersten, die den Versuch gemacht haben, nach dem Prinzip von Carius mikroanalytische Bestimmungen des Schwefels und der Halogene in organischen Substanzen auszuführen, Emich und Donau¹ waren. Sie bedienten sich dabei als Wägungsinstrumentes der Nernstwaage, nach der sich natürlich die zu wägenden Objekte und auch das Verfahren richten mußten. Auch glaubten sie bei der Zersetzung der organischen Substanz in der Bombe zum Zwecke der Schwefelbestimmung auf das Hinzufügen eines Kryställchen von Bariumsulfat, so wie bei der Makroanalyse, verzichten zu können.

Im nachstehenden soll das Carius-Verfahren, wie wir es seit dem Jahre 1910 ausgearbeitet und geübt und dann fast verlassen haben, weil wir unter allen Umständen die Anwendung des Perlenrohres für das Empfehlenswerteste hielten, aus dem Grunde beschrieben werden, weil es sich doch gezeigt hat, daß es für die Anstellung von Reihenanalysen einerseits und für die Zersetzung mancher Körper andererseits manchmal den Vorzug verdient.

Das Abwägen der Substanz erfolgt in 1—1,5 mm weiten, 30 mm langen, beiderseits offenen Capillaren. Die Wägung der leeren und der mit Substanz beschickten Capillare aus Hartglas erfolgt in horizontaler Lage auf einem Aluminiumdrahtbänkchen. Durch Aufstoßen der leeren, gewogenen Capillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelingt es, diese in einer Länge von 2—4 mm hineinzupressen. Wenn nötig, schiebt man mit einem

¹ Emich u. Donau: Monatshefte f. Chem. Bd. 30, S. 745. 1909.

streng in die Capillare passenden Glasfaden nach, um für mehr Substanz Raum zu schaffen. Das gefüllte Ende der Capillare wird vor der Wägung sorgfältig abgepinselt und abgewischt, damit während der Wägung kein Verlust stattfindet. Auch empfiehlt es sich dabei, das gefüllte Ende der Capillare über den Rand der Waagschale vorragen zu lassen.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt in kleinen Bombenröhren aus Jenaer Hartglas von etwa 10 mm im äußeren Durchmesser und 200 mm Länge. Diese beschickt man bei Halogenbestimmungen mit einem hanfkorngroßen Stück Silbernitrat etwa 10—20 mg, bei Schwefelbestimmungen mit einem ebenso großen Stück Bariumchlorid¹, dann mit der in der Capillare gewogenen Substanz und endlich mit 0,5—1 ccm konzentrierter Salpetersäure, die man an der Wand herunterlaufen läßt, um etwa Hängengebliebenes herunterzuschwemmen. Durch Herstellung einer dickwandigen langen Capillare, was bei dieser kleinen Röhrendimension besonders leicht gelingt, schließt man das offene Ende der Bombe und läßt diese Stelle in der rußenden Flamme auskühlen. Die Erhitzung kann natürlich in jedem beliebigen Bombenofen erfolgen. Für die in Rede stehenden Röhrendimensionen hat mir der schon öfter genannte Mechaniker am Innsbrucker physiologischen Institut, Franz X. Eigner, einen sehr empfehlenswerten kleinen Bombenofen gebaut. Seine Vorzüge bestehen darin, daß die erforderliche Temperatur nicht nur rasch erreicht wird, sondern nach erfolgter Zersetzung auch die Abkühlung rasch erfolgt. Ganz besonders eignet sich dieser Apparat auch zu präparativen orientierenden Versuchen in Einschlußröhren.

Nach dem Auskühlen öffnet man die Capillare der Bombe am besten durch Abschneiden ihrer Spitze mit dem Glasmesser. Nachdem sie äußerlich sorgfältig gereinigt worden ist, schneidet man sie unter dem konischen Teil mit dem Glasmesser an, wischt nochmals zur Entfernung der Glassplitter diese Stelle sorgfältig ab und berührt sie mit einem glühenden Glastropfen. Man entfernt die Spitze und schmilzt den scharfen Rand der während der ganzen Zeit fast horizontal gehaltenen Bombe vor der Gebläseflamme rund, um etwa

¹ Nach den Untersuchungen, die ich im Jahre 1910 und 1911 im Vereine mit Max De Crinis angestellt habe, ist bei Anwendung des damals eingeschlagenen und hier beschriebenen Weges unerläßlich, Bariumchlorid bereits in die Bombe mit einzuschmelzen, weil sonst die Werte für den Schwefel stets zu niedrig ausfallen.

daran haftende Glassplitter festzuschmelzen. Sofort nach dem Abkühlen fügt man einige Kubikzentimeter Wasser dem Inhalte zu, wodurch die Halogenniederschläge sich ballen und entfernt werden können, ohne daß Teile davon an der Wand haften bleiben, was leicht der Fall ist, wenn man diese Vorsichtsmaßnahme unterläßt.

Das Ausspülen des abgesprengten Oberteiles nimmt man mit heißem Wasser vor, indem man ihn mit der Capillare nach unten in den offenen Unterteil der Bombe steckt, der in einem Reagensglasgestell dabei seinen Platz findet. Nach Entfernung des Oberteiles gießt man den Inhalt des Bombenunterteiles in eine reine Glasschale von etwa 70 ccm Inhalt und spült mit einem feinen aufwärts gerichteten Wasserstrahl das Innere vollkommen aus. Mit den gebildeten Niederschlägen fällt in die Schale auch die Capillare, die mit der reinen Platinspitzenpinzette erfaßt und sowohl innen als außen sorgfältig über die Abdampfschale in Wasser abgespült wird. Im Notfalle hat man sich natürlich des Federchens zu bedienen.

Bei Halogenbestimmungen wird man den Niederschlag in der auf Seite 144 beschriebenen Weise mit Hilfe des Hebers und unter Benutzung der dort beschriebenen Oberflächenspannungsercheinungen zwischen alkoholischen und wässerigen Lösungen auf die Filterschicht eines Filterröhrchens bringen. Bei Schwefelbestimmungen ist es notwendig, den Schaleninhalt nach Zusatz von etwas Salzsäure völlig abzudampfen und dies nach neuerlichem Salzsäurezusatz zu wiederholen, um die Salpetersäure völlig zu entfernen. Das Aufsammeln und Wägen des Niederschlages erfolgt auch hier in der schon besprochenen Weise im Mikro-Neubauer-Tiegel.

VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen.

(Bearbeitet von Professor Dr. Hans Lieb.)

a) Bestimmung des Phosphors.

Die Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen konnte insofern mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, als die Vorbedingungen für das Gelingen schon geschaffen waren. Durch v. Lorenz war ein einwandfreies Verfahren der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln und Ackererden ausgearbeitet worden, das auf der direkten Wägung des Ammonium-

Phosphormolybdatniederschlag beruht und von ihm als „Methode der Äthertrocknung des Ammonium-Phosphormolybdates“ bezeichnet wurde¹.

Bei dieser Methode sind die Verhältnisse dadurch ganz besonders günstig, daß Niederschläge zur Wägung kommen, die das dreißigfache Gewicht des darin enthaltenen Phosphorpenoxydes oder das achtundsechzigfache Gewicht des Phosphors haben. Die Wägung des Niederschlages hat daher niemals genauer als auf höchstens 0,05 mg zu erfolgen, da bei einer Einwage von 5 mg sogar eine Gewichts-differenz von 0,1 mg nur einen Unterschied von 0,04% im Phosphorgehalt bedingt. Wenn auch die Zusammensetzung des gelben Ammonium-Phosphormolybdatniederschlag nicht genau bekannt ist, erhält man doch, wie v. Lorenz experimentell nachwies, bei Anwendung annähernd gleicher Mengen von Reagenzien und gleicher Arbeitsweise immer Niederschläge von gleicher Zusammensetzung, so daß man einen leicht zu ermittelnden empirischen Faktor, den Phosphorfaktor, in Anwendung bringen kann.

Für das Sammeln und Wägen des Niederschlages war ebenfalls schon ein sehr bequemes, ausgezeichnetes Apparatchen geschaffen, das „Halogenfiltrerröhrchen“ von Pregl, das auch hier in Verbindung mit der automatischen Absaugvorrichtung in vollendeter Weise seinen Zweck erfüllt.

Es mußte also noch ein einfaches Verfahren zur Oxydation der organischen Substanz und Überführung des Phosphors in Phosphorsäure ausfindig gemacht werden. Von den vielen in der Literatur beschriebenen Verfahren dürften wohl fast alle mehr oder weniger gut brauchbar sein und je nach der Art der Substanz auch benutzt werden können, besonders aber die Methoden, die auf Schmelzen oder Erhitzen der Verbindung mit oxydierenden Zusätzen beruhen.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in den wenigen Substanzen, die für die Ausarbeitung der Methode in absolut reiner Form zur Verfügung standen, erwies es sich als vollkommen ausreichend, die Substanz im Platinschiffchen mit Soda und Salpeter zu mischen, zu überschichten und hierauf im Sauerstoffstrom zu erhitzen.

¹ Die landwirtschaftliche Versuchsstation 1901, S. 183—200. Referat: Z. anal. Chem. Bd. 46, S. 192. 1907. Ausführliche Beschreibung: Z. anal. Chem. Bd. 51, S. 161. 1912.

Zur Ermittlung des Phosphorsäurefaktors wählt man Salze mit genau bekanntem Phosphorsäuregehalt. Lorenz verwendete hierfür das primäre Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ und das primäre Kaliumphosphat KH_2PO_4 . „Diese beiden Salze krystallisieren wasserfrei, können durch Umkrystallisieren völlig rein erhalten und dann beliebig lang bei 110° getrocknet werden.“

Für die folgenden Versuche wurde das sekundäre Natriumammoniumphosphat $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (209,31) mit 33,92 % P_2O_5 genommen, das allerdings mit Krystallwasser krystallisiert, aber doch auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein erhalten werden kann. Unter den später angeführten Arbeitsbedingungen wurde in einer Reihe von Analysen ein etwas höherer Phosphorsäurefaktor ermittelt als der von Lorenz mit 0,03295 angegebene.

Als Beleg sei folgende Reihe von Analysen angeführt, wobei Phosphorpentoxydmengen gewählt wurden, wie sie auch im Ernstfalle bei der Analyse organischer Substanzen in Betracht kommen.

Angewandte Menge $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Milligrammen	Entsprechende Menge P_2O_5 in Milligrammen	Erhaltene Menge Ammoniumphosphor- molybdat in Milligrammen	Daraus berechnete Prozente P_2O_5 im gelben Niederschlag
2,595	0,8803	26,42	3,332
3,643	1,236	37,11	3,330
3,700	1,255	37,74	3,326
4,837	1,641	49,43	3,319
5,052	1,705	51,48	3,311
6,562	2,226	66,70	3,337

Das arithmetische Mittel aus den sechs Zahlen der letzten Kolonne beträgt 3,3260, eine Zahl, die den Prozentgehalt von P_2O_5 im Ammoniumphosphormolybdatniederschlag angibt. Somit muß als Phosphorsäurefaktor 0,03326 angenommen werden und entsprechend als Phosphorfaktor 0,014525; das ist jene Zahl, mit welcher das Gewicht des erhaltenen gelben Niederschlages multipliziert werden muß, um das Gewicht der in der Analysensubstanz vorhandenen Phosphormenge zu erhalten. Die Richtigkeit dieses Faktors findet noch eine Stütze in den Analysen zweier absolut reiner phosphorhaltiger organischer Präparate, die am Schlusse als Beleganalysen angeführt werden.

Kuhn, welcher die Methode für die Bestimmung auch sehr geringer Phosphormengen genauestens geprüft hat, ermittelte fast genau denselben Faktor, nämlich $F = 0,01456$ bzw. $0,03332$ ¹.

Aus der Berechnung dieses Faktors ergibt sich, daß der mit Äther gewaschene und im Vakuum getrocknete Phosphormolybdatniederschlag annähernd der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14 \text{MoO}_3$ entspricht, daß aber ein ganz geringer Teil desselben in Lösung bleibt. Der ungewöhnliche Umstand, daß in diesem Falle ein Niederschlag zur Wägung gebracht wird, der rund 69mal schwerer ist als das zu bestimmende Element, erfordert den Gebrauch der mikrochemischen Waage nur für die Abwägung der zu analysierenden Substanz, während für die Ermittlung des Gewichtes des gelben Niederschlages jede analytische Waage vollkommen ausreicht, die eine Genauigkeit von 0,1 mg zuläßt.

Die für die Ausführung einer Bestimmung erforderlichen Reagenzien wurden genau nach der Lorenzschen Vorschrift hergestellt, mögen aber trotzdem hier Erwähnung finden².

1. Sulfat-Molybdänreagens: 50 g Ammoniumsulfat werden mit 500 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 in einem Literkolben übergossen und in Lösung gebracht. Ferner übergießt man 150 g zerkleinertes Ammoniummolybdat in einer Porzellanschale mit 400 ccm siedendheißem Wasser und rührt bis zur völligen Lösung um. Die Lösung spült man mit wenig Wasser in einen Kolben, kühlt sie auf Zimmertemperatur ab und gießt sie in dünnem Strahl unter Umrühren in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, füllt zum Liter auf, läßt die Lösung zwei Tage stehen, filtriert und bringt das fertige Reagens in eine Flasche aus braunem Glas, welche wohlverschlossen an einem dunklen und kühlen Ort aufbewahrt wird.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure: Man gießt 30 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 zu einem Liter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,19—1,21. Diese erhält man durch Vermischen von 357 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 mit 500 ccm Wasser.

3. Zweiprozentige wässerige Lösung von reinem Ammoniumnitrat. Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer

¹ Kuhn. R.: Zur Mikrobestimmung der Phosphorsäure. Hoppe-Seylers Z. Bd. 129, S. 66. 1923.

² Ausführliche Beschreibung: Z. anal. Chem. Bd. 51, S. 168. 1912.

reagiert, ist sie mit einigen Tropfen Salpetersäure pro Liter anzusäuern.

4. Alkohol von 90—95 Vol.-Prozenten: Er soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und nicht alkalisch reagieren.

5. Äther: Er darf beim Abdunsten keinen Rückstand hinterlassen, nicht alkalisch reagieren, weder alkohol- noch zu wasserhaltig sein. Es sollen vielmehr 150 ccm Äther imstande sein, 1 ccm Wasser bei Zimmertemperatur noch vollständig und klar zu lösen.

6. Acetonum purissimum des Handels. Es muß neutral reagieren, keine über 60° siedenden Anteile enthalten und frei von Aldehyd sein. Es ist in braunen Glasflaschen aufzubewahren.

7. Reinste fein gepulverte calcinierte Soda und reinstes fein gepulvertes Kaliumnitrat im Mischungsverhältnis 1:1.

Das Erhitzen im Sauerstoffstrom erfolgt in einem kurzen, etwa 15 cm langen Jenaer Verbrennungsrohr, von dem das eine Ende zu einer weiten Capillare ausgezogen und rechtwinklig nach aufwärts gebogen ist. Für eine Bestimmung wägt man in der Regel 2—5 mg der zu analysierenden Substanz in ein Platinschiffchen, wie es für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in Verwendung steht, gibt einen Überschuß des feingepulverten Soda-Salpetergemisches dazu, mischt mit einem kurzen Platindraht mit Öse, den man schließlich ins Schiffchen legt, vorsichtig durch und überdeckt mit dem Oxydationsgemisch. Nachdem man das Schiffchen ins Verbrennungsrohr eingeführt und einen langsamen Sauerstoffstrom eingeschaltet hat, beginnt man vorsichtig zu erhitzen, indem man den Brenner von vorne nach rückwärts entgegen der Richtung des Stromes verschiebt.

Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, erhitzt man mit der vollen, rauschenden Bunsenflamme einige Minuten die Stelle des Rohres, an der sich das Schiffchen befindet, und läßt dann im Sauerstoffstrom erkalten. Das Schiffchen wird in einem kleinen Reagensglas mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und die Lösung durch ein Filter in das zuvor mit Schwefelchromsäure sorgfältig gereinigte Fällungsgefäß filtriert, einem dickwandigen weiten Reagensglas, wie es bei der Mikro-Halogenbestimmung verwendet wird. Falls Teilchen der Schmelze beim Erhitzen im Verbrennungsrohr verspritzt sind, wird auch dieses mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgespült. Aus diesem Grunde ist der

verjüngte Teil des Verbrennungsrohres rechtwinklig abgebogen; denn es gelingt bei schiefer Haltung leicht, die verspritzten Anteile in Lösung zu bringen und die erhaltene Lösung hernach durch die Capillare austropfen zu lassen. Das klare Filtrat wird nun mit 2 ccm schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt, wenn nötig durch Zusatz von Wasser auf etwa 15 ccm ergänzt und im siedenden Wasserbade erhitzt. Die heiße Lösung schwenkt man kräftig um, gießt in die Mitte 15 ccm Sulfatmolybdänreagens, stellt das Gefäß auf drei Minuten ruhig hin und schwenkt nun wieder eine halbe Minute lang um. Dann läßt man mindestens eine Stunde lang den Niederschlag sich absetzen und schreitet erst jetzt ans Absaugen. Besser läßt man ihn mehrere Stunden stehen. Nach R. Kuhn muß man die weniger als 0,5 mg P enthaltenden Niederschläge 6—18 Stunden, die weniger als 0,05 mg enthaltenden bis zu 36 Stunden stehen lassen. Hierfür hat man schon früher das Filterröhrchen gereinigt und getrocknet, indem man zuerst etwa auf dem Filter befindlichen Ammoniumphosphormolybdätniederschlag durch Ammoniak in Lösung bringt, mit Wasser, heißer verdünnter Salpetersäure und wieder mit Wasser nachwäscht, schließlich das Wasser durch Alkohol und Äther oder durch Aceton verdrängt. Das Filterröhrchen stellt man nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und trockenem Rehleder auf mindestens eine halbe Stunde in einen Exsiccator ohne Trocknungsmittel, der so weit evakuiert wird, wie man es mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe erreicht; jedenfalls soll der Barometerstand weniger als 100 mm betragen. Das Verschwinden des Äther- bzw. Acetongeruches gibt einen Anhalt dafür, daß das aus dem Vakuum genommene Röhrchen für die Wägung bereit ist¹.

Unmittelbar vor dem Absaugen wird das Filterröhrchen aus dem Exsiccator genommen, sofort auf die Waage gelegt und nun die Zeit genau notiert, die verstreicht zwischen der Entnahme aus dem Exsiccator und der endgültigen Wägung, was zweckmäßig in fünf Minuten geschehen kann. Diese Bedingungen müssen natürlich bei der Wägung des Niederschlages auch genau eingehalten werden. Dadurch kürzt man die Arbeitszeit bedeutend ab, da man sonst bis zur Gewichtskonstanz des Filterröhrchens wegen der Hygroskopizität der Asbestschicht 30 Minuten warten müßte.

¹ Nach Neubauer u. Lücker: Z. anal. Chem. Bd. 51, S. 164. 1912, ist Aceton zur Verdrängung der letzten Wasseranteile dem Äther vorzuziehen.

Auch wegen der geringen Hygroskopizität des gelben Niederschlages ist ein rasches Arbeiten vorteilhaft.

Das Absaugen des Niederschlages in das Filtrierröhrchen erfolgt mit der automatischen Vorrichtung, wie sie zum Absaugen des Halogensilberniederschleges in Gebrauch ist. Man wäscht, nachdem man zuerst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgesaugt hat, den Niederschlag mit der 2proz. Ammoniumnitratlösung in dem Reagensglas und bringt ihn erst dann auf das Filter, benutzt zur Entfernung der letzten Anteile des Niederschlages von den Wänden des Fällungsgefäßes abwechselnd 95proz. Alkohol und Ammoniumnitratlösung, füllt schließlich das Röhrchen einmal mit Alkohol und zur Verdrängung des Alkohols zweimal mit Äther oder Aceton. Hierauf wird das Filtrerröhrchen mit einem feuchten Flanellstück und einem trockenen Rehlederläppchen abgewischt und in den Exsiccator gebracht, der, wie schon erwähnt, keine Trocknungsmittel enthalten darf. Nach halbstündigem Trocknen im luftverdünnten Raum wird wieder unter denselben Bedingungen gewogen wie bei der Anfangswägung. Es sei hier nochmals erwähnt, daß diese Wägungen des Niederschlages auf einer gewöhnlichen analytischen Waage, die eine Genauigkeit von $\frac{1}{10}$ mg zuläßt, ohne Beeinträchtigung der Richtigkeit des Resultates vorgenommen werden können, weil hier der ungewöhnliche Fall vorliegt, daß für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors schon die in der Makroanalyse erforderliche Genauigkeit für die Wägung des Molybdatniederschleges vollkommen ausreicht.

Diese Methode der Phosphorbestimmung ist an Einfachheit, Genauigkeit und Schnelligkeit in der Ausführung wohl allen anderen überlegen. Eine Bestimmung erfordert kaum mehr als 45 Minuten Arbeitszeit, und die Analysenresultate stimmen bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen innerhalb eines Zehntel Prozentes überein. Die einzige Schwierigkeit für die Ausarbeitung lag nicht auf experimentellem Gebiete, sondern vielmehr darin, daß es nicht leicht war, einwandfrei reine Körper zum Gegenstand der Untersuchung zu machen.

In neuerer Zeit haben als erste H. Lieb und O. Wintersteiner¹ die nasse Verbrennung zwecks Bestimmung des Phosphorgehaltes

¹ Lieb, H. u. O. Wintersteiner: Vereinfachung und Fortschritte in der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen. Mikrochemie Jahrg. 2, Heft 5—10, S. 78—81. 1924.

organischer Substanzen angegeben. Im nachfolgenden soll sein Verfahren geschildert werden, welches nach einigen kleinen Abänderungen gegenwärtig in erfolgreichster Weise bei uns geübt wird.

Die in ein Zersetzungskölbchen eingewogene Substanz wird mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure und 4—5 Tropfen konz. Salpetersäure versetzt, bis zum Auftreten von SO_3 -Schwaden erhitzt und diese Prozedur noch zweimal nach jedesmaligem Zufügen von 3—5 Tropfen Salpetersäure wiederholt. Hierauf fügt man 4 bis 5 Tropfen Perhydrol zu und erhitzt neuerlich bis zum Auftreten von Schwefeltrioxyd und wiederholt auch diesen Vorgang noch einmal. Die weitere Aufarbeitung des Kölbcheninhaltes erfolgt in der früher geschilderten Weise. Dabei ist zu beachten, daß nach erfolgter Fällung das Fällungsgefäß nicht mehr aufs Wasserbad gebracht werden darf, weil sonst infolge Ausfallens von freier Molybdänsäure viel zu hohe Werte gefunden werden¹.

Eine sehr ausführliche, wertvolle, kritische Besprechung der verschiedenen Methoden der Bestimmung kleiner Phosphormengen stammt aus jüngster Zeit von R. Strebinger, Wien, Mikrochemie, Neue Folge, Bd. 1, S. 129. 1929.

Statt den Ammoniumphosphormolybdätniederschlag zu wägen, läßt sich die darin enthaltene Phosphormenge auch maßanalytisch bestimmen. Die Fällung wird in einem Jenaer Becherglas von 100 ccm Inhalt vorgenommen, über Nacht stehen gelassen, die überstehende Flüssigkeit vorsichtig durch ein gehärtetes Filter (5—7 cm Durchmesser) gegossen und der Niederschlag mit wenig eiskaltem, 50proz. Alkohol ausgewaschen. Die auf das Filter gelangten Niederschlagsteilchen werden sorgfältig ins Becherglas zurückgespült. Dann wird mit etwa dem Doppelten der zur Lösung erforderlichen Menge $\frac{n}{10}$ -NaOH mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt, so daß das Volumen auf 10 ccm zurückgeht. Dadurch wird das Ammoniak des Niederschlages vollkommen ausgetrieben. Durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure wird nun bestimmt, wieviel Lauge verbraucht wurde. Man setzt 5 Tropfen $\frac{1}{2}$ proz. Phenol- oder Thymolphthaleinlösung zur alkalischen Lösung, säuert an (3—5 ccm $\frac{n}{10}$ -Säure im Überschuß), kocht 10—15 Sekunden, kühlt ab und titriert auf Rosa, bzw. Hellblau mit Lauge zurück. Aus dem Verbrauch an Lauge wird der Phosphorgehalt errechnet;

¹ Kuhn: Hoppe-Seylers Z. Bd. 129, S. 66. 1923.

denn der Reaktionsgleichung entsprechend werden für ein P-Atom 28 Äquivalente Alkali verbraucht. Für $^{10}\text{NaOH}$ gilt der Faktor $F = 0,1107$, mit welcher Zahl die verbrauchten Kubikzentimeter $^{10}\text{-Lauge}$ multipliziert werden müssen, um die Phosphormenge in Milligramm zu erhalten.

Berechnung der Analyse: Die erhaltene Gewichtsmenge Ammoniumphosphormolybdat mit dem empirisch ermittelten Faktor $F = 0,014524$ multipliziert, ergibt die Phosphormenge in Milligramm im Niederschlag:

$$\log \text{gef. Niederschl.} + \log F + (1 - \log \text{Subst.}) = \log \% \text{ P.}$$

Von den zur Untersuchung herangezogenen Verbindungen mögen mehrere Analysen zweier absolut reiner Präparate angeführt werden, von welchen das eine Se. Exz. Herr Geheimrat Emil Fischer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle Dank gesagt sei.

a) Diphthaloylphosphorsäureester:

1. 5,952 mg:36,08 mg Ammoniumphosphormolybdat.

2. 5,165 mg:31,60 mg „

3. 1,408 mg:8,55 mg „

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{PO}_4$ (348,1) Ber.: P = 8,91 %.

Gef.: P = 8,81 %; 8,89 %; 8,82 %.

b) Theophyllinglucosidphosphorsäure:

1. 5,645 mg:27,17 mg Ammoniumphosphormolybdat.

2. 5,525 mg:26,16 mg „

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4\text{PO}_2\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (440,21) Ber.: P = 7,04.

Gef.: P = 6,99 %; 6,88 %.

b) Die mikroanalytische Bestimmung des Arsens¹.

Arsen läßt sich durch Oxydation der organischen Substanz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr quantitativ in Arsensäure überführen. Diese wird mit Magnesiummixtur als Magnesiumammoniumarseniat gefällt, in den Mikro-Neubauer-Tiegel filtriert und nach dem Glühen als Magnesiumpyroarseniat gewogen.

5—10 mg der zu analysierenden Substanz werden in eine auf 0,002 mg genau gewogene 30—40 mm lange, 1—2 mm weite, beiderseits offene Capillare aus Hartglas in der Weise eingefüllt, daß man diese in die auf einem Uhrglas befindliche, fein zerriebene Substanz hineindrückt und allenfalls noch mit einem Glasfaden nachstopft. Hat man genügend Substanz hineingepreßt, so klopft und wischt

¹ Lieb. H.: Aus Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden 1919, S. 727.

man die Capillare gut ab und wägt sie neuerdings auf Tausendstel Milligramm genau. Nun läßt man die derart beschickte und gewogene Capillare, indem man sie mit einer Pinzette erfaßt, ziemlich senkrecht in die schon vorher vorbereitete Bombenröhre hineinfallen.

Diese erzeugt man aus sorgfältig gereinigtem und gewaschenem Hartglas von 10 mm äußerem Durchmesser und 1—1,5 mm Wandstärke in der Länge von 150—200 mm, indem man das eine Ende zu einer runden gleichmäßigen Kuppe zuschmilzt. Nach dem Einbringen der mit Substanz gefüllten Capillare in die Bombenröhre läßt man bei schief gehaltener Röhre unter Drehen etwa 0,5—1 ccm konz. Salpetersäure zufließen, um allenfalls im oberen Teile der Röhrenwand haftende Substanzteilchen hinunterzuspülen, schmilzt die Bombe vor der Gebläseflamme unter Bildung einer langen, gleichmäßig dicken Capillare zu und läßt sie in der rußenden Flamme erkalten.

Die geschlossene Bombe wird nun je nach der leichteren oder schwereren Oxydierbarkeit der Verbindung in einem kleinen, möglichst schiefgestellten Schießofen (vgl. Mikro-Carius) mehrere Stunden auf 250—300° erhitzt. Nach dem Auskühlen öffnet man die Bombe am besten durch Abschneiden ihrer Spitze mit dem Glasmesser, sprengt nachher das obere Drittel der Röhre vorsichtig ab und läßt vor der Flamme den scharfen Rand ablaufen, damit keine Glassplitter in die Flüssigkeit gelangen.

Den Röhreninhalt spült man quantitativ in eine Glasschale von 30—40 ccm Inhalt, spült auch die Capillare und den abgesprengten Teil der Bombe sorgfältig ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 3—4 ccm Ammoniak gelöst, in der Hitze mit 1 ccm Magnesiamixtur (5,5 g krystallisiertes Magnesiumchlorid, 10,5 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Wasser) versetzt und dadurch die Arsensäure als Magnesiumammoniumarseniat gefällt. Da sich dieses anfangs amorph ausscheidet, muß man mindestens 6, manchmal sogar 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist. Ist der Niederschlag nämlich amorph, so macht das Filtrieren große Schwierigkeiten.

Der Niederschlag wird nun in der Weise, wie dies bei der Schwefelbestimmung ausführlich beschrieben ist, unter Zuhilfe-

nahme des Federchens in den gewogenen Mikro-Neubauer-Tiegel filtriert, mit 3proz. Ammoniak nachgewaschen und die letzten Reste des Niederschlags in der schon bekannten Weise durch abwechselnde Anwendung von 3proz. Ammoniak und Alkohol in die Tiegel gebracht. Auch hier läßt sich nach Wintersteiner der Niederschlag automatisch auf den Mikro-Neubauer-Tiegel überführen; es hat sich aber gezeigt, daß das alte Verfahren mit dem Federchen bei einiger Übung vorzuziehen ist. Dann nimmt man den Tiegel aus der Absaugevorrichtung, versieht ihn mit Schutzkappe und Deckel, stellt ihn auf einen Platintiegeldeckel und glüht heftig. Der so erhaltene Niederschlag von Magnesiumpyroarseniat enthält noch Magnesiumsalz inkludiert und muß deshalb mehrmals mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen werden. Nach abermaligem scharfen Ausglühen wird der Tiegel auf einen Kupferblock gestellt und kann nach 10 Minuten gewogen werden. Nochmaliges Waschen bewirkt meist nur mehr eine Gewichtsabnahme von 0,01 mg.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man bei Einhaltung mäßiger Vorsicht Zahlen, welche von den theoretisch berechneten höchstens um 0,2 % abweichen und eher niedriger als höher sind.

Berechnung der Analyse:

$$\log(\text{gef. Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7) + \log 0,4827 + (1 - \log \text{Subst.}) = \log \% \text{As.}$$

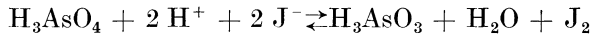
$$\frac{\text{As}}{\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7} = 0,4827 = \text{Faktor.}$$

Eine wesentliche Vereinfachung bedeutet einerseits die nasse Verbrennung der organischen Substanz mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perhydrol, andererseits die Bestimmung der dabei entstandenen Arsensäure auf maßanalytischem Wege nach O. Wintersteiner¹.

Von den verschiedenen titrimetrischen Methoden zur Bestimmung kleiner Arsenmengen ist für die Zwecke der Elementaranalyse das Verfahren von Wintersteiner besonders empfehlenswert, weil dabei das Arsen gleich in derjenigen Form bestimmt wird, in der es nach der Zerstörung der organischen Substanz

¹ Wintersteiner, O.: Über eine einfache Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen. Mikrochemie Jahrg. 4, H. 9/16, S. 155—167. 1926.

vorliegt. Die Arsensäure setzt als Oxydationsmittel aus Jodwasserstoff das Jod in Freiheit, welches mit Thiosulfat titriert wird. Durch genügende Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration läßt sich die umkehrbare Reaktion:



mit ziemlich großer Geschwindigkeit bis zur praktisch vollständigen Ausscheidung der äquivalenten Menge Jod zu Ende führen und so durch Titration mit Thiosulfat die Arsensäure quantitativ bestimmen. Diese Reaktion hat für die Bestimmung größerer Arsenmengen schon mehrfach Anwendung gefunden.

Für die Mikrobestimmung wägt man 7—12 mg in ein Kjeldahl-Zersetzungskölbchen, setzt 1 ccm Schwefelsäure ($C = 30$) und 4—5 Tropfen konz. Salpetersäure zu und erhitzt in freier Hand über der Flamme eines klein gedrehten Bunsenbrenners. Die weitere Erhitzung mehrerer Proben kann dann allerdings auf einem Verbrennungsgestell erfolgen, bis starke Schwefeltrioxydschwaden entweichen und der Siedering der Schwefelsäure mindestens eine Minute lang sichtbar bleibt. Nachdem man noch einmal unter Zusatz von Salpetersäure oxydiert hat, gibt man schließlich 3 Tropfen Perhydrol zu, erhitzt wieder und wiederholt den Zusatz von 3 Tropfen Perhydrol 1- oder 2mal. Zur völligen Beseitigung des H_2O_2 , besonders aber der entstandenen Sulfo-monopersäure dampft man 2- bis 3mal mit je 1 ccm Wasser, jedesmal bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen und des Siederinges der Schwefelsäure ab.

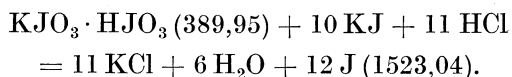
Zum Kolbeninhalt setzt man 1 ccm Wasser, kocht einmal auf und gießt in ein 150 ccm fassendes Pulvergläschen mit eingeschlif-fenem Glasstopfen. Zum quantitativen Ausspülen benützt man insgesamt 5 ccm reine, ausgekochte konz. Salzsäure. Diese wird vorher zur Entfernung von freiem Chlor und gelöster Luft genau 2 Minuten in mäßigem Sieden gehalten, wobei die Konzentration auf etwa 37 sinkt. Nach dem Aufkochen wird das Kölbchen sofort luftdicht verschlossen und unter der Wasserleitung abgekühlt. Um die Berührung mit der Luft möglichst einzuschränken, füllt man die Säure in eine Bürette und entnimmt von dort nach Bedarf. Nach der Salzsäure setzt man 2 ccm einer möglichst frisch bereiteten 4proz. Lösung von Kaliumjodid (pro analysi) zu und läßt bei verschlossenem Gefäß 10 Minuten stehen. Das ausgeschie-

dene Jod titriert man mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung aus einer 10 ccm fassenden Mikrobürette mit Glashahn. Ist die Lösung nur noch ganz schwach gelb, so fügt man so viel ausgekochtes Wasser, daß das Volumen 20 ccm beträgt und 5 Tropfen einer 1proz. Stärkelösung zu und titriert zu Ende. Ein ganz schwachrötlicher Farbenton ist als Endpunkt zu betrachten. Nachbläuung ist unter diesen Bedingungen erst nach 10 Minuten zu beobachten.

Bei brom-, besonders aber bei jodhaltigen Arsenverbindungen erhält man nach diesem Verfahren zu hohe Werte. Zu richtigen Werten gelangt man nur, wenn man nach beendeter Oxydation und Zerstörung der Sulfomonopersäure ins Zersetzungskölbchen 0,3 ccm einer 4proz. Kaliumjodidlösung und 1 ccm Wasser bringt und das ausgeschiedene Jod durch Erhitzen vertreibt. Dann muß man zur Oxydation der teilweise wieder reduzierten Arsensäure noch einmal mit Perhydrol erhitzen und dieses zweimal mit je 1 ccm Wasser abdampfen.

Die Bereitung der $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung.

Aus gealterter¹, konstant gewordener $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung stellt man durch Verdünnen mit ausgekochtem Wasser die $\frac{n}{100}$ -Lösung her und bewahrt sie nach Zufügen von einem Volumprozent Amylalkohol in Flaschen aus dunklem Glase auf. Die Stellung des Titors nimmt man mit reinstem Kaliumbijodat vor. Dazu wägt man entweder 2,5—3 mg Bijodat in das Titriergefäß ein oder bedient sich einer Lösung von genau bekanntem Gehalt, z. B. 1 ccm einer Lösung von 0,3 g in 100 ccm. Das Volumen der dafür nötigen Präzisionswägepipette soll auf 0,001 ccm genau definiert sein. Man löst das Bijodat in 5 ccm ausgekochtem Wasser, gibt dazu 3 ccm ausgekochte konz. Salzsäure, 2 ccm 4proz. Kaliumjodidlösung und titriert nach 2 Minuten das ausgeschiedene Jod. Kurz vor dem Verschwinden des Jods verdünnt man auf 20 ccm, setzt die Stärkelösung zu und titriert zu Ende. Die Reaktion verläuft nach der bekannten Gleichung:



¹ Mayr, C. u. E. Kerschbaum: Studie über die Veränderlichkeit des Thio-sulfattiters. Z. anal. Chem. Bd. 73, S. 321. 1928.

Ermittlung des Blindwertes.

Wegen der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs, der sich bei allen Reaktionen bemerkbar macht, bei denen durch Oxydationsmittel in saurer Lösung Jod in Freiheit gesetzt wird, müssen alle verwendeten Lösungen durch Kochen möglichst luftfrei gemacht werden. Trotzdem macht sich dieser Einfluß in ganz geringem Maße bemerkbar, so daß man gezwungen ist, für eine Serie von Bestimmungen einen Blindwert in voraus zu ermitteln, der bei Verwendung derselben Lösungen für lange Zeit als konstant zu betrachten ist. Man geht dabei wie im Ernstfalle vor: Zu 1 ccm Schwefelsäure gibt man 1 ccm Wasser, kocht auf, läßt erkalten, spült in das Titriergefäß mit 5 ccm konz. ausgekochter Salzsäure, setzt nun 2 ccm 4proz. KJ-Lösung zu, läßt 10 Minuten stehen, titriert die Hauptmenge des Jods, füllt mit ausgekochtem Wasser auf 20 ccm auf und titriert nach Zusatz von Stärkelösung zu Ende. Die so gebrauchte Menge $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung schwankt zwischen 0,04—0,08 ccm. Dieser Wert ist im Ernstfalle von der verbrauchten Menge Thiosulfat zu subtrahieren.

Berechnung: 1 ccm $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat entspricht 0,3748 mg As. $\log \text{ccm } \frac{n}{100}\text{-Thiosulfat} + \log 0,3748 + (1 - \log \text{Einwaage}) = \log \% \text{ As.}$

VIII. Die Bestimmung von Metallen in Salzen.

Diese Bestimmung gehört wohl zu den allereinfachsten mikroanalytischen Bestimmungen, sobald es sich um Gold-, Silber- oder Platin-, ferner Kupfer- und Eisensalze handelt. Man wird diese Bestimmungen wohl kaum je für sich allein ausführen, sondern stets den Schiffchenrückstand nach durchgeführter Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Halogen- oder Schwefelbestimmung durch Zurückwägen ermitteln. Was die Genauigkeit dieser Bestimmungen anbelangt, so sei bemerkt, daß sie außerordentlich präzise ausfallen, sobald es sich nicht um die gleichzeitige Anwesenheit von Halogenen handelt. In diesem Falle findet man insbesondere bei Platin- und Goldsalzen etwas zu niedrige Platin- und Goldwerte, weil die Halogenverbindungen des Platins und Goldes, zu deren Bildung es intermediär kommen kann, in der Hitze flüchtig sind. Die Bestimmung von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Barium und Kobalt wurde in meinem Innsbrucker Institut im Verein mit Herrn Privatdozenten Dr. Johann Dubsy in Zürich im Jahre 1912 an einer ganzen Reihe von derartigen Metallsalzen durchgeführt. Unser damaliges Verfahren bestand darin, daß das in einem Mikro-Platintiegel eingewogene Salz im Gewichte von einigen Milligrammen mit zwei kleinen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet wurde. Der Tiegel wurde hierauf auf eine größere Platinunterlage gestellt, mit dem dazugehörigen mitgewogenen Deckel bedeckt und auf dessen Mitte die entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners gerichtet, die dadurch in schwache Rotglut versetzt wurde. Nach 10—15 Minuten wurde vorsichtig in den abgekühlten Tiegel hineingesehen, ob schon alle Schwefelsäure entfernt sei. War dies der Fall, so erfolgte die endgültige

Verbrennung der abgeschiedenen Kohle durch vorsichtiges Erhitzen der Platinunterlage, auf der das Tiegelchen steht, durch einen Bunsenbrenner von unten. Nach erfolgter Verbrennung der Kohle ließen wir den Tiegel auskühlen. Bei Kalium- und Natriumsalzen ist es notwendig, ein hirsekorngroßes Körnchen Ammoniumcarbonat in das Tiegelchen fallen zu lassen, um durch nochmaliges Glühen die bekannte Umsetzung primärer Sulfate in sekundäre zu bewirken. In jedem Falle wird der abgekühlte Tiegel schließlich auf einen Kupferblock im Exsiccator gesetzt, an der Waage auf einen zweiten Kupferblock zwecks rascherer Abkühlung übertragen und nach entsprechender Zeit gewogen.

In späterer Zeit habe ich mich mit Vorteil eines etwas geänderten Verfahrens zum Abrauchen der Schwefelsäure bedient. Es besteht darin, daß man mit einer größeren steifen Flamme eines Bunsen- oder noch besser eines Meckerbrenners, den man in der Hand hält, von oben her den Deckel des auf seiner Platinunterlage stehenden Mikrotiegels in Intervallen von etwa 3—5 Sekunden kurz berührt. Kaum sichtbare Wölkchen von Schwefelsäureschwaden sieht man in der Zwischenzeit aus dem Tiegel entweichen. Nach wenigen Minuten ist auf diese Weise alle Schwefelsäure abgetrieben und die weiteren Operationen erfolgen in der schon geschilderten Weise.

Nach diesem Verfahren gelingt es auch dem Mindergeübten, eine korrekte Natriumbestimmung im Chlornatrium vom Beginne des Abrauchens bis zum errechneten Resultat in 10 Minuten zu vollenden. Nach diesem Verfahren hat auch Herr Dr. Sernagiotto aus Bologna in meiner Gegenwart mit der kleinsten Einwaage, die jemals meinen mikroanalytischen Methoden zugemutet wurde, ein auf 0,2% korrekt stimmendes Resultat erhalten. Es handelte sich dabei um die Bestimmung des Natriums als Sulfat in 0,3 mg Natriumchlorid.

Größere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Bleies, falls man das Abrauchen mit Schwefelsäure allein im Mikroplatintiegel besorgen will; denn in diesem Falle kommt es leicht durch die abgeschiedene Kohle an den trocken werdenden Stellen zur Reduktion, was unvermeidlicherweise einen Verlust und eine Schädigung des Tiegels herbeiführt. Diesen Fehler kann man dadurch vermeiden, daß man außer konzentrierter Schwefelsäure noch einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure zur Zerstörung der organischen Substanz benützt und mit dem tropfenweisen Salpetersäurezusatz so lange fortführt, solange sich der Rückstand noch dunkel zu färben anschickt. Schließlich wird die Schwefelsäure gänzlich verjagt und der Rückstand einmal vorsichtig von unten her erwärmt, worauf in der üblichen Weise die Wägung erfolgt.

Die Bestimmung des Chroms in Chromsalzen haben wir niemals im Mikroplattiegel vorgenommen, sondern in ganz kleinen Porzellantiegelchen durch Glühen die restlose Zerstörung alles Organischen herbeigeführt und das Chrom als Chromoxyd gewogen. Diese Bestimmungen sind insofern etwas langwierig, als die Abkühlungsdauer dieser Tiegelchen bis zur erreichten Gewichtskonstanz mindestens eine halbe Stunde beträgt.

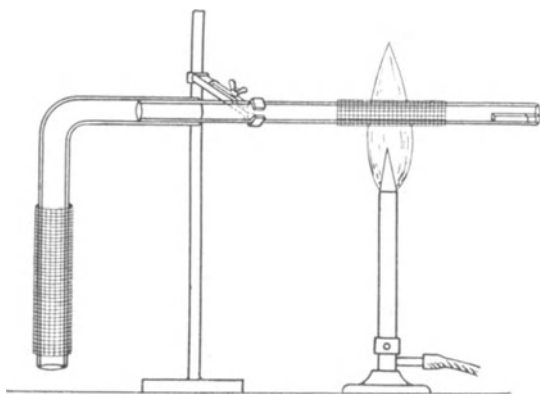


Abb. 31. Mikromuffel. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

Nichtsdestoweniger war ich immer bemüht, nach einem Verfahren zu suchen, welches ohne beständige Anspannung der Aufmerksamkeit des Analytikers gestattet, die Einwaage mit Schwefelsäure abzuräumen. Viele Anordnungen sind im Laufe der

Zeit versucht worden, bis es mir vor einigen Jahren gelungen ist, eine zu finden, die das Abrauchen sozusagen völlig automatisch besorgt. Ich möchte sie daher die Mikromuffel (Abb. 31) nennen.

Sie besteht in ihrer heutigen Form aus einem Hartglasrohr von 200 mm Länge und 10 mm im äußeren Durchmesser, wozu sich außerordentlich gut die hintere Hälfte von außer Gebrauch gesetzten Verbrennungsröhren der C-H-Bestimmung eignet. Es wird nahe an einem Ende in horizontaler Lage so hoch über dem Arbeitstisch eingeklemmt, daß es mit dem heißen Teil einer darunter gestellten Bunsenflamme erhitzt werden kann. Über das der Klemme benachbarte Rohrende ist der kürzere Schenkel eines rechtwinklig gebogenen 15—17 mm im äußeren Durchmesser messenden Hartglasröhre am besten mit einer Asbestpapierzwischenlage darüberschoben. Der kürzere Schenkel mißt etwa 50 mm, der längere etwa 150 mm in der Länge. Der längere Schenkel ist mit einer zweifachen Lage von Eisendrahtnetz umwunden. Mit der Flamme eines schräg hingelegten Bunsenbrenners, die diese Drahtnetzrolle des vertikalen Schenkels umspült, erfolgt eine gleichmäßige, kontinuierliche Erhitzung dieses Rohrteiles,

die im Innern einen gleichmäßig aufsteigenden Luftstrom erzeugt, der in das horizontale Rohr umbiegt und infolge der dort befindlichen Querschnittsverengung an Geschwindigkeit gewinnt.

Bei der ursprünglichen Form der Mikromuffel, wie sie in der zweiten Auflage dieses Buches zum ersten Male beschrieben worden ist, war das horizontale Rohr das weitere und das winkelig gebogene Rohr das engere. Infolgedessen war die Luftbewegung im horizontalen Teil weit geringer als in der neuen, hier beschriebenen Form der Mikromuffel¹. Um den Luftstrom gleichmäßig mit einem daruntergestellten Bunsenbrenner erhitzen zu können, ist über dem horizontalen, engeren Rohr ein Drahtnetzröllchen von 50 mm Länge, wie es auch bei der C-H-Bestimmung in Verwendung steht, leicht verschiebbar darübergeschoben.

In der Regel wird die zu analysierende Substanz in einem Platinschiffchen abgewogen; wenn es sich aber um arsenhaltige oder Substanzen handelt, die Blei, Chrom oder andere Schwermetalle enthalten, so muß man die Bestimmung im Porzellanschiffchen ausführen. Auf die abgewogene Substanz bringt man ein Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure (1:5), die man aus einer etwa 1 mm weiten Capillare, die an einem Ende auf eine Länge von einigen Millimetern haarfein ausgezogen ist, bei vertikaler Haltung frei in das Schiffchen auf die Substanz fallen läßt.

Nun schiebt man das Schiffchen in den Endteil des horizontalen, engeren Rohres und beginnt mit der Erhitzung bei einer Entfernung der Drahtnetzrolle vom Schiffchen von etwa 50 mm, nähert vorsichtig Röllchen und Brenner dem Schiffchen, indem man die Reaktion darin kontrolliert. Bei zu raschem Vorgehen kommt es leicht zum Überkriechen des Schiffcheninhalts oder gar zu heftigem Schäumen, was stets zu Substanzverlusten führt. Auch möchte ich hier erwähnen, daß sich für diese Bestimmung am besten neue Schiffchen eignen; auf keinen Fall sollen solche verwendet werden, in denen zuvor unzulässigerweise etwa Arsenverbindungen bei der C-H-Bestimmung verbrannt worden sind, weil diese oft mikroskopisch feine Substanzverluste, Lücken, aufweisen, durch die die Schwefelsäure und der Schiffcheninhalt nach außen verloren gehen. Ist man auf diese Weise mit Röllchen und Brenner am Rohrende angelangt, so entfernt man das Röllchen, namentlich bei Natrium- und Kalium-

¹ Mikrochemie Jahrg. 2, Heft 5—10, S. 75. 1924.

bestimmungen und glüht heftig das Rohrende mit dem darin befindlichen Schiffchen durch eine Minute, um die primären Sulfate sicher in sekundäre überzuführen. Dadurch wird die übliche Anwendung von Ammoniumcarbonat überflüssig. Sollte nach dem Auskühlen der Schiffcheninhalt noch einige kohlige Teilchen zeigen, so faßt man das Schiffchen mit der Platinspitzenpinzette und glüht es einmal kurz in der rauschenden Flamme. Hierauf stellt man das Schiffchen auf den Kupferblock im Exsiccator und wägt kurz darauf. Der Geübte kann diese wohl einfachste aller mikroanalytischen Bestimmungen vom Beginn des Abrauchens angefangen bis zur Errechnung des Resultates im günstigsten Falle in 6 Minuten vollenden.

Erwähnenswert scheinen mir die Erfahrungen von A. Meixner und F. Kröcker¹ über Rückstandsbestimmungen zu sein. Sie berichten, daß sie auch bei vorsichtigem Gebrauch meiner Mikromuffel die Bestimmungen bei der Mehrzahl ihrer Substanzen deshalb nicht ausführen konnten, weil sie die Eigentümlichkeit hatten, sich außerordentlich voluminös aufzublähen; daher bedienten sie sich mit Erfolg des früher beschriebenen Verfahrens im Platintiegelchen. Dies ist für mich auch der Grund, warum ich die frühere Art der Rückstandsbestimmung im Platintiegel hier ausführlich beschreibe. Die beiden Genannten teilen eine weitere, wertvolle Beobachtung über reine Goldbestimmungen mit, daß nämlich das Gold im Platinschiffchen oder Tiegel niemals nach der Veraschung nochmals auf freier Flamme geglüht werden darf, weil die Werte dann zu niedrig ausfallen.

Einige Beispiele:

1,097 mg NaCl:1,332 Na₂SO₄ = 39,32% Na gef.
39,34% Na ber.

3-5-Disulfobenzoesaures Kalium: C₆H₃SO₃K + H₂O:
SO₃K

4,970 mg:2,32 mg K₂SO₄ = 20,95% K.

Ber.: 20,80% K.

m-Benzol-disulfosaures Kalium C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array} \right.$

6,060 mg:3,165 mg K₂SO₄ = 23,43% K.

Ber.: 23,54% K.

m-Brombenzolsulfosaures Barium C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{SO}_3\text{Ba} \end{array} \right.$

8,360 mg:3,235 mg BaSO₄ = 22,77% Ba.

Ber.: 22,54% Ba.

¹ Meixner, A. und F. Kröcker: Mikrochemie Jg. 5, S. 130. 1927.

IX. Die quantitative Mikroelektrolyse.

a) Die Bestimmung des Kupfers.

Ihre Ausarbeitung war veranlaßt durch eine in Österreich in Geltung stehende gesetzliche Bestimmung, daß Gemüsekonserven im Kilogramm nicht mehr als 55 mg Kupfer enthalten dürfen. Die Umständlichkeit und Langwierigkeit der Kupferbestimmung nach den im Codex alimentarius austriacus empfohlenen Methoden waren insbesondere für meinen Mitarbeiter Herrn Dr. Heinrich Poda, Oberinspektor der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck, der Grund, ein einfach und rasch ausführbares Verfahren der Kupferbestimmung ausfindig zu machen. Als solches wurde als das einfachste und bequemste das elektrolytische ins Auge gefaßt; gehört ja doch die elektrolytische Kupferbestimmung zu den einfachsten und sichersten analytischen Methoden.

Die Einhaltung der bekannten Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um eine rasche quantitative korrekte Abscheidung des Kupfers auf der Kathode zu erzielen, hat sich wider Erwarten bei der Abscheidung minimalster Kupfermengen als weit einfacher erwiesen, als von vornherein anzunehmen war; denn an Stelle eines Rührers wird die Flüssigkeit durch lebhaftes Sieden in Bewegung gehalten, wobei die Elektrolyse an und für sich eine wesentliche Beschleunigung erfährt; allerdings muß dafür die Unterbrechung des Prozesses erst nach vollständiger Abkühlung bei geschlossenem Stromkreis erfolgen, um zu verhindern, daß das abgeschiedene Kupfer von der sauerstoffhaltigen verdünnten Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wird.

Die analytische Brauchbarkeit des ausgebildeten Verfahrens läßt sich jederzeit dadurch erweisen, daß das Gewicht der auf der Kathode abgeschiedenen gewogenen Kupfermenge durch Stromwendung in Lösung gebracht und neuerlich wieder auf der Kathode abgeschieden, mit Sicherheit bis auf 0,002—0,005 mg reproduzierbar ist.

Die wichtigsten Erfordernisse für die Ausführung des Verfahrens sind wohl die beiden Elektroden. Als Kathode dient eine zylindrisch gestaltete Netzelektrode (Abb. 32, *K*) aus Platin mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 30 mm. An diese ist der Länge nach, wie aus der Ab-

bildung hervorgeht, ein stärkerer Platindraht angeschweißt, der über ihr oberes Ende 100 mm vorragt. Um zu vermeiden, daß die Elektrode beim Herausziehen aus dem Elektrolysengefäß die Wand berührt, sind an ihrer oberen und unteren Kreisperipherie

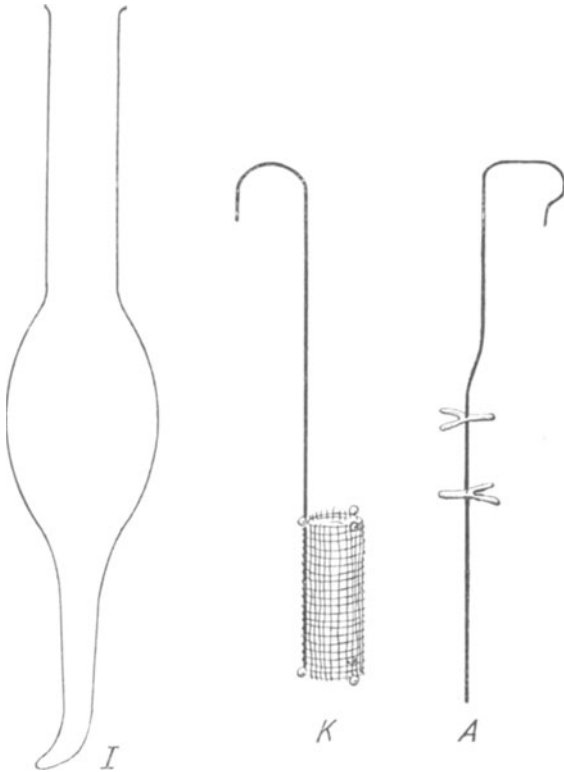


Abb. 32. Platinelektroden. (Natürl. Größe.)

I Innenkühler, *K* Netzkathode, *A* Anode.

je drei Glastropfen von 1,5 mm Durchmesser angeschmolzen. Es ist bemerkenswert, daß sich für diesen Zweck sog. Schmelzglas nicht geeignet gezeigt hat, weil es auch in diesen kleinen Quantitäten durch das Kochen während der Elektrolyse merklich in Lösung geht und fälschliche Gewichtsabnahmen verursacht. Als Anode (Abb. 32, *A*) dient ein Platindraht von 130 mm Länge, der der Zeichnung entsprechend abgebogen ist und an zwei Stellen übereinander 2 Y-förmig gestaltete Glasausläufer angeschmolzen trägt, um

der Anode eine bestimmte axiale Lage innerhalb der Kathode vorzuschreiben und zu vermeiden, daß sie die Kathode beim Herausziehen berührt. Die beiden Elektroden sind dazu bestimmt, innerhalb des Elektrolysengefäßes, ohne sich gegenseitig zu berühren, Platz zu finden. Das Elektrolysengefäß besteht aus einem einfachen Reagenrohr von 16 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von 105 mm, welches zweckmäßigerweise in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Haltevorrichtung eingespannt wird. Dort kann das Elektrolysengefäß bequem in der Höhe und nach der Seite hin verstellt werden und die umgebogenen Elektroden-

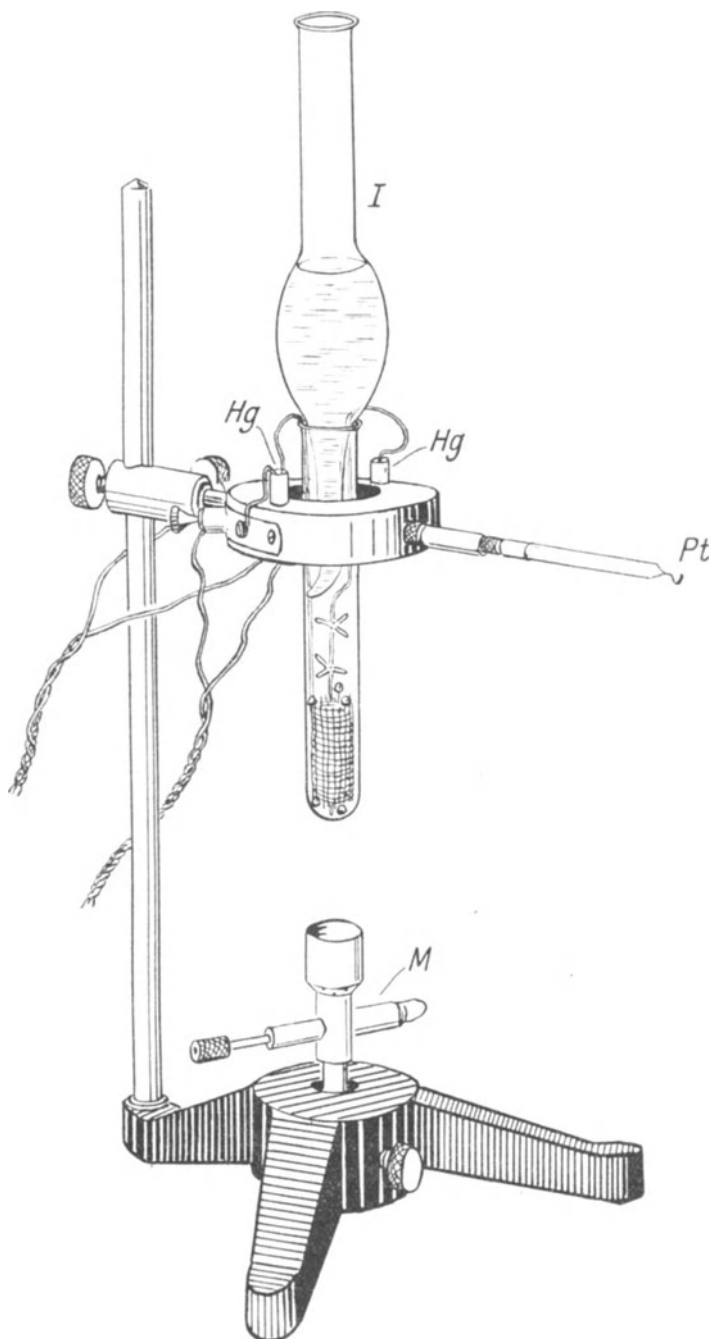


Abb. 33. Apparat zur Ausführung der elektroanalytischen Kupferbestimmung.
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

I Innenkühler, *Hg* Quecksilbernapfchen, *Pt* Platinhäkchen, *M* Mikrobrenner.

enden zum Eintauchen in die beiden Quecksilbernäpfchen gebracht werden, von denen aus die Stromzuleitung erfolgt.

Es hat sich schon bei den ersten Versuchen gezeigt, daß geringe Verluste durch Verspitzen oder auch nur Haftenbleiben von Flüssigkeitströpfchen an der Wand des leeren Teiles des Elektrolysengefäßes verursacht werden. Diesem Übelstand kann sehr leicht dadurch gesteuert werden, daß in die Öffnung des Elektrolysengefäßes ein lose schließender Innenkühler (Abb. 32, 33, *I*) aufgesetzt wird, der sich mit seinem seitwärts gewendeten Schnabel an die Innenwand stützt.

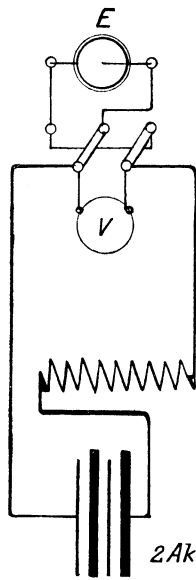


Abb. 34.
Schaltungsschema.

Er wird aus einem gewöhnlichen Reagensglas angefertigt, das in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen, und dessen geschlossenes Ende zu einem etwa 50 mm langen Schnabel entsprechend der Zeichnung ausgezogen wird und kommt mit Wasser gefüllt nach vorheriger Entfettung seiner äußeren Oberfläche mit Chromschwefelsäure in geschilderter Weise in Verwendung.

Als Stromquelle verwendet man am besten zwei Akkumulatoren, in deren Strom, wie aus der Stromleitungsskizze hervorgeht, 1. ein Widerstand, 2. ein Stromwender und 3. ein Voltmeter eingeschaltet sind. Aus dem Schaltungsschema (Abb. 34) erhellt die Anordnung.

Die Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung hat damit zu beginnen, daß man die Platinkathode, gleichgültig ob mit Kupfer beladen oder nicht, der Reihe nach in konzentrierte Salpetersäure, dann in Wasser, dann in Alkohol und schließlich in reinen Äther taucht und hoch über den Flammengasen des Bunsenbrenners trocknet. Die geringe Wärmekapazität des Platins einerseits und sein gutes Wärmeleitungsvermögen andererseits gestatten es schon nach kurzer Zeit, die Elektrode zu wägen. Zum Auskühlen hängt man sie an das an einem Glasstab angeschmolzene Platinhäkchen am Mikro-Elektrolysenapparat (Abb. 33). Die Kathode läßt sich bequem auf der linken Waageschale aufstellen, wo sie auf den 3 Glaströpfchen ihrer unteren Kreisperipherie aufruht. Das Elektrolysengefäß sowie der Kühler werden mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit Wasser

abgespült. Beim Einfüllen der der Elektrolyse zu unterwerfenden Flüssigkeit in das Gefäß hat man darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht höher als etwa 35—40 mm vom Boden aus reicht. Nun führt man die gewogene Kathode, hierauf die Anode in das Gefäß ein und bringt ihre freien Enden in dem entsprechenden Quecksilbernäpfchen zum Eintauchen. Endlich verschließt man die Öffnung des Elektrolysengefäßes mit dem mit kaltem Wasser gefüllten Kühler, wobei darauf zu achten ist, daß sein unterer Schnabel die Gefäßwand berührt, um so ein kontinuierliches Nachfließen der Flüssigkeit zu sichern. Nach erfolgtem Stromschluß bringt man durch Handhabung des Widerstandes die Spannung auf 2 Volt und beginnt mit der kleinen Mikroflamme von unten her zu heizen. Der an der axial stehenden Anode sich abscheidende Sauerstoff verhütet den Eintritt des Siedeverzuges, so daß die Flüssigkeit, ohne zu stoßen, in lebhaftes Wallen gerät. Es ist gut, ein passend durchlochtetes Glimmerblatt über das Elektrolysengefäß bis zum Flüssigkeitsspiegel zu schieben, um Erhitzung der höhergelegenen Teile zu vermeiden.

Ändert sich im Verlaufe des Versuches die Spannung, so bringt man sie durch Handhabung des Widerstandes auf den Wert von 2 Volt. In 10—20 Minuten kann man sicher sein, daß auch die letzten Kupferspuren auf die Elektrode aufgeladen sind. Man kann sich davon durch die Ferrocyankaliumprobe leicht überzeugen.

Um den Versuch zu Ende zu führen, taucht man das Elektrolysengefäß, während der Strom noch durch die Elektroden kreist, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, das nach einigen Minuten gegen ein zweites ausgetauscht wird. Der Mikro-Elektrolysenapparat ist in dieser Hinsicht sehr bequem, weil er durch Handhabung einer einzigen Klemmschraube gestattet, die ganze in Betrieb stehende Apparatur aus dem Bereiche der Flamme hinaus in das Kühlwasser zu befördern. Nach erfolgter völliger Abkühlung entfernt man den Kühler, ergreift, nachdem man sich die Hände sorgfältig gewaschen, mit der einen Hand die Anode, mit der anderen den Bügel der Kathode und zieht zuerst die Anode und sofort darauf die Kathode unter Vermeidung jeglicher seitlicher Berührung aus dem Elektrolysengefäß heraus. Die mit Kupfer beladene Kathode taucht man zuerst in destilliertes Wasser, dann in Alkohol, schließ-

lich in Äther, trocknet sie hoch oben in den Flammgasen eines Bunsenbrenners und hängt sie an das Platinhäkchen. Nach erfolgter Abkühlung wägt man sie wieder.

Bei der nachträglich zu schildernden Kupferbestimmung in Konserven ist der so erhaltene erste Kupferniederschlag auf der Elektrode meistens noch durch Beimengungen anderer Metalle, insbesondere Eisen und Zink, aber auch durch anhängende Spuren von Kieselsäure verunreinigt. Aus diesem Grunde wird die gewogene Elektrode in das Elektrolysengefäß zurückgebracht, das mittlerweile ausgespült und mit 5 ccm Wasser, mit einem Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure gefüllt worden ist. Dann wird durch Wendung des Stroms das Kupfer völlig gelöst, bis die Netzelektrode wieder ihre ursprüngliche Farbe zeigt und nun das in Lösung gebrachte Kupfer neuerlich auf die Kathode in der geschilderten Weise aufgeladen. Das sich nunmehr abscheidende Kupfer sieht nicht mehr trüb und mißfarbig aus, sondern scheidet sich in der typischen Farbe des Kupfers mit glänzender Oberfläche ab. Man findet in diesen Fällen auch immer das Gewicht nach der zweiten Elektrolyse geringer als bei der ersten und kann sich durch eine darauffolgende dritte davon überzeugen, daß der Wert der zweiten Elektrolyse oft bis auf 0,005 mg reproduzierbar ist.

Dr.-Ing. Bendetti-Pichler¹ hat mit großem Erfolge die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in schwach salpetersaurer Lösung ausgearbeitet. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, auch größere Mengen von Legierungen mit Salpetersäure in Lösung zu bringen und bis zur Marke in einem größeren Meßkolben zu verdünnen, um davon den 100. bis 500. Teil dann zur Analyse zu benutzen. Eine Reihe von Bedingungen ist dabei einzuhalten. Ich erwähne:

1. den Zusatz eines Krystalles von Kaliumsulfat in Fällen, wo die Konzentration der Salpetersäure noch etwas hoch ist, und wenn auch dies nicht Abhilfe schafft, das Zutropfen von Ammoniak ins Elektrolysengefäß, bis die Kupferausscheidung einsetzt;
2. eine etwas höhere Spannung (2,7—3,1 Volt) und
3. Zufügen eines einzigen Tropfens Alkohol bei Beginn der Analyse, um das Sprühen infolge der Gasentwicklung an der Anode zu verhindern. Während der Elektrolyse soll die Kathode 3—4 mm

¹ Mikrokupferbestimmung in Werkstättenabfällen, Metallaschen, Spänen und Kupferlegierungen durch Elektrolyse. Z. f. anal. Chem. Bd. 62, S. 321. 1923.

aus der Flüssigkeit herausragen, damit man 5 Minuten nach ihrem Beginn die Wände des Reagensglases noch mit 1proz. Salpetersäure abspritzen kann. Nach weiteren 20 Minuten ist die Elektrolyse unter allen Umständen beendet. Zu Beginn erwärmt man die zu elektrolysierende Flüssigkeit fast bis zum Sieden und richtet es so ein, daß das Bad bis zur Beendigung vollkommen erkaltet ist. Daher verzichtet man auf die Benützung des Innenkühlers.

Dann erst entfernt man zuerst die Anode und stellt sie, falls daran ein Bleisuperoxydniederschlag haftet, zu dessen Entfernung in ein Reagensglas mit Salpetersäure, der Oxalsäure zugesetzt wurde; dann zieht man die Kathode heraus und spült sie nur mit destilliertem Wasser ab. Auch dann, wenn der Kupferniederschlag schwammig sein sollte, bleibt er haften, sofern nur Wasser zur Verwendung kommt. Es hat sich gezeigt, daß sich das schwammig abgeschiedene Kupfer bei nachträglicher Verwendung von Alkohol infolge der Erscheinungen der Oberflächenspannung sehr leicht ablöst und davonschwimmt. Die gewaschene Elektrode wird kurze Zeit in den aufsteigenden Flammgasen eines Bunsenbrenners getrocknet und nach wenigen Minuten des Erkaltes gewogen. Die analytischen Belege, die sich auf Messingspäne, Stahlbronze, Rotgußspäne, Messingkollergangkrätze, Bronzespäne und Kugelmühlstaub verschiedener Herkunft erstrecken, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den doppelt belegten Makroanalysen. Ein zweifelloser Vorzug dieses Verfahrens gegenüber der Elektrolyse in rein schwefelsaurer Lösung liegt darin, daß auch größere Mengen anderer Metalle, namentlich des sonst so störenden Eisens, die restlose Aufladung des in Lösung befindlichen Kupfers auf die Kathode nicht behindert.

b) Die Bestimmung des Quecksilbers.

Eine solche in kleinsten Mengen organischer Substanzen hat auf meine Veranlassung Herr Dr. August Verdino¹ ausgearbeitet. Dabei zeigte es sich vor allem, daß der bei der elektrolytischen Kupferbestimmung beschriebene Apparat ohne weiteres dazu verwendbar ist; es ist nur notwendig, die Platinnetzelektrode zu vergolden. 50 mg reines Goldblech werden in Königswasser gelöst und

¹ Verdino, A.: Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über C-H-Bestimmungen in solchen. Mikrochemie Jahrg. 6, H. 1/6, S. 5—13. 1928.

am Wasserbad nach wiederholtem Hinzufügen von Wasser zur Trockene abgedampft. Der Rückstand wird in 5 ccm Wasser gelöst, mit 0,65 g reinem Kaliumcyanid versetzt und bei 3,5 Volt Spannung und einer Temperatur von 55° durch zwei Stunden der Elektrolyse unterworfen. Es zeigte sich weiter die Erscheinung, die früher noch nie aufgetreten war, daß winzigste Quecksilbertröpfchen manchmal am umgebogenen Griff der Elektrode, obzwar sie nur im Netzanteil vergoldet ist, haften bleiben, so daß man genötigt ist, bei vergoldeten Elektroden diesen Griff vor der Wägung stets in der Flamme auszuglühen. Da sich die sog. nasse Verbrennung leider nicht als allgemein anwendbar erwiesen hat, wird die organische Substanz zum Zwecke ihrer Zerstörung in der üblichen Weise in einer offenen Schmelzpunktschmelzcapillare aus Hartglas in der Menge von 3—8 mg abgewogen und in der Bombe mit etwa 10 Tropfen konz. Salpetersäure ($D = 1,41$) bei einer Temperatur von 270—280° während zweier Stunden zersetzt. Nach dem Erkalten wird der kondensierte Flüssigkeitstropfen aus der Capillare durch Erwärmen zurückgetrieben und nach neuerlichem Erkalten die Bombe in der üblichen Weise geöffnet. Die abgesprengte Spitze über dem Elektrolysegefäß spült man zuerst durch und führt den Inhalt der Bombe quantitativ in dieses über, wobei mit haarfeinem Wasserstrahl die meist in der Bombe verbleibende Capillare durch häufiges, mindestens 10maliges Durchspülen ausgewaschen wird. Die gesamte, auf diese Weise im Elektrolysegefäß angesammelte Flüssigkeit soll etwa 5 ccm betragen. Nun setzt man die beiden Elektroden ein und elektrolysiert durch 40 Minuten bei 3,5 Volt, wobei das Elektrolysegefäß in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintaucht, dessen Temperatur auf 40° gehalten wird. Zur Beendigung der Elektrolyse tauscht man dieses gegen ein mit kaltem Wasser gefülltes aus, entfernt nach 5 Minuten bei geschlossenem Stromkreis aus der erkalteten Elektrolysenflüssigkeit die beiden Elektroden und wäscht die Netzkathode der Reihe nach in Wasser, Alkohol, Äther, trocknet sie schließlich ohne zu erwärmen nur durch Schwenken an der Luft, glüht nur den umgebogenen Griff schwach ab und wägt nach erreichter Gewichtskonstanz, das ist nach 5 Minuten.

Bei dieser Bestimmung ist es notwendig, die Nullpunktschwankungen der Waage zu berücksichtigen; denn die geringsten Abweichungen beeinflussen das Resultat in sehr merklicher Weise, weil in diesem Falle nicht eine Verbindung, sondern das Element

selbst gewogen wird. Immerhin ist aber die Genauigkeit des Verfahrens so groß, daß die voraussichtlichen Abweichungen nicht mehr als $\pm 0,005$ mg betragen. Es muß noch bemerkt werden, daß das derart aufgeladene Quecksilber nur durch schwaches Ausglühen der Netzkathode, nicht aber durch Eintauchen in konz. Salpetersäure völlig entfernt werden kann.

An dieser Stelle verdient auch ein Verfahren der Bestimmung des Quecksilbers angeführt zu werden, welches von Meixner und Kröcker¹ in Höchst am Main ausgearbeitet worden ist und das demnach den Bedürfnissen der Großindustrie entsprochen haben muß.

In eine Verbrennungsröhre wird zwischen Asbest abgegrenzt auf eine Strecke von 12 cm Ätzkalk eingefüllt und in einem Verbrennungsgestell ausgeglüht. Nach der Vertreibung des Wassers führt man in Porzellanschiffchen abgewogen die Substanz in den kalten leeren Teil des Rohres ein. Über den Schnabel des Rohres stülpt man ein mit Goldresten gefülltes Röhrchen, dessen verjüngtes Ende mit dem Schlauch der Mariotteschen Flasche verbunden wird. Während man die Luft in einem Tempo wie bei den Halogenbestimmungen einströmen läßt, muß die Mariottesche Flasche etwas flotter saugen, so daß an der Stelle, wo das Röhrchen über den Schnabel gestülpt ist, Luft nur eingesaugt werden, nicht aber austreten kann. Bei der Verbrennung werden Chlor, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Wasser vom Kalk zurückgehalten, der Quecksilberdampf gelangt jedoch unverändert bis zum Schnabel und wird von hier aus mit einem kleinen Flämmchen in das Goldröhrchen getrieben, während es mit einem nassen Läppchen gekühlt wird. Aus der Mariotteschen Flasche ist bei richtiger Ausführung etwa 1 l Wasser abgelaufen. Das Goldröhrchen wird nach dem Abnehmen abgewischt, nach halbstündigem Aufenthalt in einem mit Chlorcalcium versehenen Schliffgläschen ausgekühlt und später ohne dieses gewogen. Der Gewichtszuwachs entspricht dem Quecksilber.

Die Verarbeitung von Gemüsekonserven

erfolgt in der Weise, daß der gesamte Inhalt einer Konservenbüchse in einem tarierten, breithalsigen Stehkolben, den er ungefähr bis zur Hälfte füllt, umgeleert wird und auf 0,1 g genau auf einer Tarawaage gewogen wird. Konserven,

¹ Meixner, A. u. F. Kröcker: Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabrikbetriebe. Mikrochemie Jahrg. 5, S. 120. 1927.

die ganze Erbsen oder ganze Bohnen enthalten, werden zuerst in einer großen Reibschale zerquetscht und zu einem gleichmäßigen Brei zerrieben. Dazu setzt man Salpetersäure ($d = 1,4$) ungefähr im Gewichte des 10. Teiles der Konservenmasse und erhitzt auf dem Wasserbade unter öfterem Umschwenken. Nach etwa 1—2 Stunden nimmt die Konserve eine gleichmäßig breiige Beschaffenheit an, sie wird so dünnflüssig, daß sie sich leicht aus dem Kolben ausgießen läßt. Nach dem Erkalten wird das Ganze wieder gewogen, um die durch den Zusatz von Salpetersäure erfolgte Gewichtszunahme bei der Berechnung des Kupfergehaltes berücksichtigen zu können. Von diesem Vorrat werden nach guter Durchmischung Portionen von 20—25 g in tarierte Reagensgläser, deren unteres Ende zu Kugeln von 30—40 mm Durchmesser aufgetrieben ist, eingegossen und auf 0,01 g genau gewogen. Über diese stülpt man einen gewöhnlichen Kjeldahl-Kolben und dreht das Ganze rasch um. Nachdem der Inhalt aus dem Reagensglas mit der kugeligen Auftreibung ausgeronnen ist, entfernt man es aus dem Halse des Kjeldahl-Kolbens und wägt es wieder mit einer Genauigkeit von 0,01 g zurück.

Da das Gelingen des Verfahrens und vor allem die Raschheit der nassen Verbrennung von der genauen Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln abhängig ist, sei es ausführlich beschrieben. Der Kolben wird zuerst über freier Flamme erhitzt und die Substanz unter Einblasen von Luft soweit als möglich eingetrocknet. Dies erfolgt mit Hilfe einer winkelig gebogenen Glasröhre von 10 mm im äußeren Durchmesser. Ihr längerer Schenkel liegt im Halse des Kjeldahl-Kolbens und endet mit seinem offenem Ende im Kolbeninneren. Der zweite Schenkel hängt von der Mündung des schief liegenden Kjeldahl-Kolbens vertikal nach abwärts; in seinem Verlaufe trägt er eine kugelige Erweiterung, die mit trockener Watte vollgestopft ist. Über seine Mündung stülpt man den Kautschukschlauch, der die Verbindung mit einem Wasserstrahlgebläse herstellt. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse werden 2—3 ccm konzentrierter Salpetersäure ($d = 1,4$) zugesetzt und weiter bis zur Trockene erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 5—7 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzt das Ganze vorsichtig bis zum Sieden, wobei große Mengen nitroser Dämpfe entweichen und beim Weiterkochen die Ausscheidung von Kohle beginnt. Nach neuerlichem Erkalten setzt man tropfenweise 2—3 ccm Salpetersäure zu. Die Lösung entfärbt sich beim Kochen. Sollte sie sich noch nicht ganz entfärben, so wiederholt man den Zusatz von Salpetersäure und das Erhitzen.

Der nahezu farblose Kolbeninhalt — bei eisenhaltigen Konserven bleibt der Rückstand gelb — wird nun über freier Flamme durch Einblasen von Luft bis zur Trockene eingedampft. Man entfernt durch einen raschen Luftstrom auf diese Weise 1 ccm Schwefelsäure in 1—2 Minuten. Die ganze Operation — Verbrennung und Abrauchen — dauert bei richtigem Arbeiten etwa 35—40 Minuten.

Der Rückstand im Kolben wird nun mit etwa 2 ccm Wasser übergossen und kurze Zeit über freier Flamme gekocht, wodurch nitrose Dämpfe entfernt werden, die sich bei der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure bilden, und der heiße Inhalt mit Hilfe eines kleinen Trichterchens quantitativ in das Elektrolysengefäß ausgeleert. Durch 3maliges Auswaschen mit je 1—2 ccm heißen Wassers wird der Inhalt des Kjeldahl-Kolbens restlos in das Elektrolysengefäß übergeführt. Diese Lösung wird nun ohne Rücksicht auf eine etwaige Suspension von kristallisierter Kieselsäure und Gips der Elektrolyse unterworfen. Dadurch erspart man sich jede Filtration und erhält den richtigen Kupferwert nach der zweiten Elektrolyse in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser.

Herr Oberinspektor Dr. Poda hat die Brauchbarkeit des ausgearbeiteten Verfahrens für die Untersuchung des Kupfergehaltes von Gemüsekonserven in

der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck in mehrfacher Weise geprüft und erwiesen.

Erstens wurden von ihm zwei verschiedene Konserven des Handels sowohl nach der im Codex alimentarius austriacus vorgeschriebenen Methode, Veraschung unter Zusatz von Soda, Auflösung in Salpetersäure, Ausscheidung und Wägung des Kupfers als Kupfersulfür, als auch auf mikroelektroanalytischem Wege untersucht.

	Bohnenkonserve:		in 1 kg Konserve:
Kupfer als Sulfür gewogen.	37,1,		36,0 mg Cu
Kupfer mikroelektroanalytisch bestimmt.	37,3,		37,9 mg Cu in 1 kg Kons.
	Spinatkonserve:		in 1 kg Konserve:
Kupfer als Sulfür gewogen.	230,9,		228,3 mg Cu
Kupfer mikroelektroanalytisch bestimmt.	224,8,		226,2 mg Cu in 1 kg Kons.

Zweitens wurde ein aus frischen Erbsen im Laboratorium bereiteter Brei mit bestimmten Mengen von Kupfersulfat versetzt.

Die Mikroelektroanalyse ergab:

Probe I: zugesetzt			44,4 mg Cu in 1 kg
gefunden.			44,0 " " " 1 "
			44,8 " " " 1 "
Probe II: zugesetzt			78,6 " " " 1 "
gefunden.	78,9,	78,4,	78,8 " " " 1 "
Probe III: zugesetzt			100,0 " " " 1 "
gefunden.		99,0,	99,8 " " " 1 "

Nach diesen befriedigenden Ergebnissen wurde drittens in einer größeren Anzahl von Gemüsekonserven des Handels das Kupfer mittels Mikroelektroanalyse bestimmt:

Erbsen (J. R. & Co., Bozen)	39,9,		40,4 mg Cu in 1 kg Kons.
Fisolen (K. & Söhne, Außig)	39,8,		40,8 " " " 1 " "
Bohnen (W. H., Graz)	113,0,	113,2,	" " " 1 " "
Bocksbart (W. H., Graz)	227,5,	226,2	" " " 1 " "
Spinat (R. B. & Co., Bregenz)	224,0,	245,3	" " " 1 " "
Spinat (R. B. & Co., Bregenz)	171,2,	170,5	" " " 1 " "
Erbsen (K. & Söhne, Außig)	33,8,	33,5	" " " 1 " "
Spinat (Ig. E., Wien)	107,2,	106,8	" " " 1 " "
Spinat (R. B. & C., Außig)	229,5,	230,5	" " " 1 " "
Spinat (R. B. & C., Bregenz)	316,5,	318,0	" " " 1 " "
Bohnen (I. G. H., Krems)	31,1,	30,4	" " " 1 " "
Erbsen (R. B. & C., Bregenz)	33,7,	33,2	" " " 1 " "
Erbsen (P. & G., Pilcante)	64,0,	64,2	" " " 1 " "
Spinat (I. G. H., Krems)	32,8,	33,9	" " " 1 " "
Erbsen (R. B. & Co., Bregenz)	55,8,	54,8	" " " 1 " "
Erbsen (R. B. & Co., Bregenz)	50,0,	50,5	" " " 1 " "
Spinat (Ig. E., Wien)	47,0,	47,2	" " " 1 " "
Erbsen (Ldw. Gen., Mödling)	52,5,	53,0	" " " 1 " "
Erbsen (K. & Söhne, Außig)	29,5,	30,5	" " " 1 " "

Die vorstehenden Doppelbestimmungen zeigen meistens eine Übereinstimmung bis auf 1 mg Kupfer in 1 kg Konserve. Diese Genauigkeit ist für die Praxis der Lebensmitteluntersuchung vollkommen ausreichend; gibt ja doch die Veraschungsmethode nach dem Codex alimentarius austriacus gewiß keine bessere Übereinstimmung von Doppelbestimmungen.

Das Kupfer ist, wenn man ungefähr 20—25 g der mit Salpetersäure hydrolysierten Konserve der nassen Verbrennung und nachträglichen Elektrolyse unterwirft, mit einer Genauigkeit von $+0,01$ mg, d. h. mit einer Maximalabweichung der Doppelbestimmungen eines Hydrolysates von $0,02$ mg behaftet, wenn auch die Wägung des Hydrolysates auf $0,01$ g vorgenommen wird, weil man es nicht in der Hand hat, die weniger angegriffenen, gequollenen Massen völlig gleichmäßig zu verteilen.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Abweichungen von Doppelbestimmungen in Milligrammen Kupfer auf 1 kg Konserve 1 mg im Kilogramm Konserve ausmachen muß, was mit den vorliegenden Doppelbestimmungen völlig in Einklang steht.

Die angeführten Untersuchungen der Handelskonserven sind in chronologischer Reihenfolge verzeichnet, wie sie vom Jahre 1912—1915 zur Untersuchung eingeliefert worden sind.

Interessant ist, daß, während in den ersten Jahren die von den meisten Fabriken gelieferten Konserven „überkupfert“ waren — einige darunter enthielten sogar erhebliche Mengen Kupfer —, in der späteren Zeit selten eine überkupferte Probe zu finden war.

Die Beseitigung dieses Übelstandes ist jedenfalls, wenigstens zum größten Teile, der eingeführten fleißigen Kontrolle und öfterem Einschreiten von seiten der Anstalt zu verdanken, weil die Fabrikanten infolge wiederholter Anzeigen und Bestrafungen gezwungen wurden, die gesetzliche Vorschrift einzuhalten.

Zu diesem Erfolge hat nicht wenig die rasche und sichere Kupferbestimmung mit Hilfe der Mikroelektroanalyse beigetragen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Kupferbestimmung in einer Gemüsekonzerve nach der geschilderten mikroelektroanalytischen Methode von halbwegs Geübten in kaum mehr als einer Stunde bis zum fertigen Resultat durchzuführen ist, und daß ihre Genauigkeit jene der üblichen Methoden des Codex alimentarius austriacus, welche mehrere Tage in Anspruch nehmen, sogar übertrifft.

X. Die mikroanalytische Karboxylbestimmung.

Das wichtigste Erfordernis für die korrekte Durchführung solcher Bestimmungen sind eine korrekt gestellte $\frac{n}{100}$ -Salzsäure und eine $\frac{n}{100}$ -Natronlauge, die man so bereitet, wie bereits auf S. 127 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß für die mikroanalytische Carboxylbestimmung sowohl beim Stellen der Lösungen als wie bei Ausführung der Bestimmung lediglich Phenolphthalein als Indicator Verwendung finden darf. Auch bei der Stellung der Lösungen hat man sich sorgfältig gedämpfter Erlenmeyer-Kölbchen von je 50 oder 100 ccm oder weit besser eines Quarzkölbchens dieser Größe zu bedienen, um vom Glasfehler vollkommen unabhängig zu sein.

Für die Ausführung der Bestimmung wird die Substanz aus einem kleinen Wägegläschen, wie wir es namentlich bei der Stickstoffbestimmung benützen, in der Menge von 4—8 mg in das Quarz-

kölbchen abgewogen. Da bei der Titration schwach dissoziierter organischer Säuren, deren Salze in wässriger Lösung die Erscheinung der Hydrolyse zeigen, was zu unrichtigen Resultaten führt, muß die Titration in 50proz. Alkohol als Lösungsmittel, wo die Hydrolyse vollkommen zurückgedrängt wird, ausgeführt werden. Da aber Alkohol fast immer schwach saure Reaktion zeigt, hat man sich zuvor für eine Reihe von Bestimmungen einen neutral reagierenden 50proz. Alkohol frisch zu bereiten. 10 ccm reinen absoluten Alkohols und 10 ccm Wasser werden mit 2 Tropfen 1proz. alkoholischen Phenolphthalein versetzt, zum Kochen erhitzt und mit $\frac{n}{100}$ -Lauge bis zur ersten Spur einer Rosafärbung titriert; hierauf mit 0,1 ccm $\frac{n}{100}$ -Salzsäure entfärbt und $\frac{1}{2}$ Minute im Kochen gehalten, dann kochend heiß bis zum Auftreten schwacher Rosafärbung mit $\frac{n}{100}$ -Natronlauge neutralisiert. Von diesem neutralen, 50proz. Alkohol bringt man 2—4 ccm auf die im Quarzkölbchen abgewogene Substanz, erwärmt sie, wenn nötig, um die Lösung zu unterstützen, titriert mit $\frac{n}{100}$ -Natronlauge bis zur ersten Spur einer Rosafärbung, gibt gleich darauf 0,1 ccm $\frac{n}{100}$ -Salzsäure zu und kocht durch $\frac{1}{2}$ Minute, um die Kohlensäure sicher auszutreiben. Hierauf titriert man in einem Zuge mit $\frac{n}{100}$ -Natronlauge bis zum Eintritt der ersten Spur schwacher Rosafärbung, die wenigstens mehrere Sekunden bestehen bleiben soll. Man wird sich überzeugen können, daß 0,01 ccm $\frac{n}{100}$ -Natronlauge einen deutlichen Umschlag zwischen Farblosigkeit und einem mehrere Sekunden bestehen bleibenden Rosa gibt. Dem Anfänger, namentlich aber dem weniger Farbensensiblen bereitet diese Bestimmung Schwierigkeiten. Der mit normalem Farbensinn Ausgestattete beherrscht die korrekte Ausführung der Methode nach einigen mißlungenen Versuchen vollkommen.

Berechnung der Analyse:

Das Molekulargewicht der COOH-Gruppe beträgt 45. Bezeichnen wir die Anzahl Milligramm der der Bestimmung zugeführten Substanz mit s , die Anzahl Kubikzentimeter verbrauchter Natronlauge mit n , so ergibt sich:

$$\log \text{COOH} \% = \log n + \log 45 + (1 - \log s).$$

Wenn man in Betracht zieht, daß man sich aus der Untersuchung saurer Salze oder saurer Ester über die Basizität einer Säure orientieren kann, so ergibt sich, daß diese maßanalytische

Carboxylbestimmung den einfachsten Weg darstellt, auf dem man über die Größe des Molekulargewichtes bei Säuren Aufschluß zu erhalten vermag. Ein Beispiel soll dies erläutern: Man fände bei einer organischen Säure einen Carboxylgehalt von 45%. Dieser Säure entspräche demnach ein Äquivalentgewicht von 100 und ein Molekulargewicht von 100, falls sie einbasisch wäre. Als solche könnte sie nur einen neutralen Äthylester vom Molekulargewicht 128 bilden. Als zweibasische Säure hätte sie das doppelte Molekulargewicht und ihr saurer Äthylester ($M = 228$) müßte einen Carboxylwert von 19,7% Carboxyl liefern. Von einer dreibasischen Säure mit dem Molekulargewichte 300 sind zwei saure Ester denkbar, von denen der eine bei einem Molekulargewichte von 356 12,6%, der andere bei einem Molekulargewichte von 328 hingegen 27,4% Carboxyl verlangt. Dasselbe Beispiel läßt sich für eine vierbasische Säure ($M = 400$) durchführen. Ihre einbasische Äthylestersäure ($M = 428$) verlangt einen Carboxylgehalt von 9,3%, ihre zweibasische Äthylestersäure ($M = 456$) einen solchen von 19,75% und die dreibasische ($M = 428$) einen solchen von 31,5% Carboxyl. Fände man jedoch bei der Titration einen Carboxylgehalt von 15,4%, so würde dieser Befund nur durch die Anschauung restlos zu erklären sein, daß es sich im vorliegenden Falle um eine fünfbasische Säure vom Molekulargewichte 500 handelt, von welcher bei der Veresterung zwei Carboxylgruppen unbesetzt geblieben sind.

XI. Die mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen¹.

Man kann sagen, daß ihre Ausführbarkeit mit der Konstruktion eines entsprechenden Apparatchens gegeben war. Aus dessen Zeichnung (Abb. 35) ist zu entnehmen, daß das Siedekölbchen *SK* mit einem Fassungsraum von etwa 3—4 ccm einen seitlichen Ansatz *A* zum Einführen der Substanz und zum Durchleiten von Kohlendioxyd während der Bestimmung trägt. Um zu vermeiden, daß während der Bestimmung Dämpfe daraus entweichen, wird sein

¹ Der erste, der die Bedingungen für die Abspaltung von Alkoxygruppen unter dem Einfluß siedender Jodwasserstoffsäure in Form von Alkyljodid klar erkannte und dadurch die Makromethoxylbestimmung schuf, war Professor Zeisel in Wien. Man kann daher für die Mikromethoxylbestimmung nach Analogie des üblich gewordenen Ausdruckes Mikro-Dumas, auch Mikro-Zeisel sagen.

Querschnitt verengt, was durch Hineinschieben eines lose sitzenden Glasstabes oder noch besser, weil leichter, eines dünnwandigen zugeschmolzenen Glasrohres gelingt. Damit es nicht in das

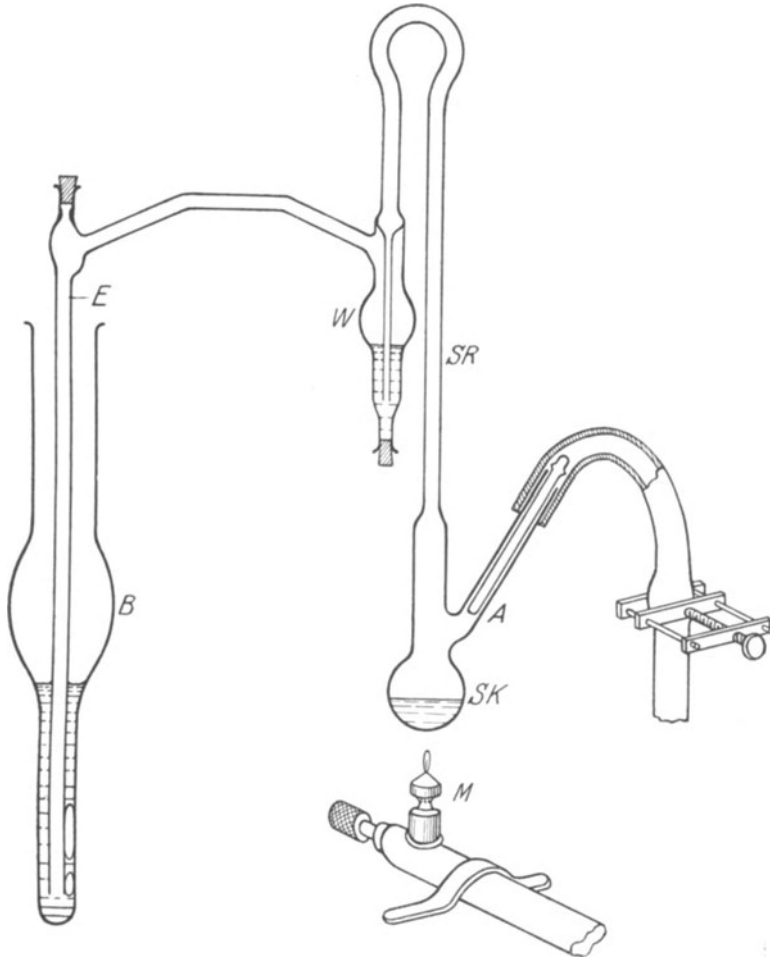


Abb. 35. Mikro-Methoxybestimmungsapparat. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

M Mikrobrenner, *SK* Siedekölbchen mit aufsteigendem Steigrohr *SR* und seitlichen Ansatzröhrchen *A*, in seinem Innern befindet sich das Verschlussstäbchen und darüber ist der Verbindungsschlauch mit Quetschhahn gezogen, *W* Waschvorrichtung, *E* Einleitungsrohr, *B* bauchige Eprouvette.

Innere des Kölbchens hineinrutscht, brachte ich ursprünglich in diesem seitlichen Ansatzröhrchen ein Glaskügelchen an; in neuerer Zeit ziehe ich es vor, das aus dem entsprechenden Glasröhrchen

gefertigte Verschußstäbchen an einer Stelle leicht zu kröpfen, wodurch das Hineinrutschen viel einfacher verhindert wird. Schneidet man das Ansatzröhrchen etwas schräg ab, so vermeidet man damit auch völlig eine etwaige Verlegung des Gasstromes. Das aus dem Siedekölbchen emporsteigende Siederohr *SR* biegt oben um und geht in die Waschvorrichtung *W* über, die früher vor jeder Bestimmung mit einer Suspension von gewaschenem roten Phosphor in Wasser von seiner unteren Mündung her bei schief gehaltenem Apparate mit einem ausgezogenen Glasrohr bis zu einem Viertel ihrer Höhe gefüllt wurde. Viel besser als die Phosphorsuspension bewährt sich nach Friedrichs Vorschlag eine Mischung gleicher Volumina 5proz. Natriumthiosulfatlösung und 5proz. Cadmiumsulfatlösung. Den Verschuß der Waschvorrichtung bildet ein winziger Kork, der in die Mündung paßt. Die Waschvorrichtung steht mit dem vertikalen Gaseinleitungsrohr durch ein nach oben konvexes Röhrchen in Verbindung. Dieses nach oben konvexe Röhrchen wird am besten mit einem durchbohrten Kork, der entzweigeschnitten und über dem Röhrchen zusammengebunden worden ist, umgeben, um den Apparat an dieser Stelle in eine Klemme einspannen zu können. Wählt man die Korkbohrung etwas weiter als den äußeren Durchmesser des Glasröhrchens, so bleibt dem Apparaten noch eine kleine Beweglichkeit nach allen Richtungen, wodurch er gegen Zerschlagen ganz wesentlich geschützt ist. Der untere lange, gerade Teil des Gaseinleitungsrohres *E* endet offen. Der über der Ansatzstelle des gebogenen Röhrchens befindliche kurze Teil des Gaseinleitungsrohres besitzt 1 oder 2 Wandverdickungen, durch die es zu einer Verengung des Lumens kommt. Vor Benutzung des Apparates bringt man ein Wassertröpfchen von oben her in das Röhrchen und darauf in die obere offene Mündung einen passenden Kork. Mit diesem „Wasserverschuß“ ist es mir gelungen, ohne Anwendung komplizierter Hilfsmittel einen für Jodmethyldämpfe und Dämpfe ähnlicher Verbindungen absolut einwandfreien sicheren Verschuß des Röhrchens zu erzielen. Als Vorlage dient eine auf einer Unterlage stehende bauchige Epruvette *B*, die mit alkoholischer Silberlösung beschickt wird.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Absorption von Jodmethyl quantitativ bereits im engen Unterteil der bauchigen Epruvette erfolgt, wenn dieser, wie in der Zeichnung angedeutet, nur einen Querschnitt von 7—8 mm in einer Länge von 50 mm besitzt,

denn die Silberlösung in einer zweiten, daran angeschlossenen Vorlage hat niemals eine Trübung erfahren.

Auf eine Erscheinung anderer Art ist A. Friedrich¹ bei der Mikromethoxylbestimmung gekommen, indem er feststellen konnte, daß die Umsetzung des Jodalkyls mit dem alkoholischen Silbernitrat um so unvollständiger erfolgt, je mehr alkoholische Silbernitratlösung in Verwendung kommt. Dieser Fehler beträgt pro Kubikzentimeter alkoholische Silbernitratlösung 0,06—0,07 mg AgJ. Daher schlägt Friedrich vor, die Vorlage, das ist die bauchige Eprouvette mit genau 2 ccm alkoholischem Silbernitrat zu beschicken und der jeweils gefundenen Menge von Silberjodid 0,12 mg AgJ als Korrektur zuzuzählen. Von ihm rührt auch die wertvolle Anregung her, statt der Phosphorsuspension das Gemisch von Thio-sulfat und Cadmiumsulfat anzuwenden.

Da für die restlose Abspaltung der Methoxylgruppen die vollkommene Auflösung der Substanz erforderlich ist, preßt Friedrich Pastillen, die im Siedekölbchen zuerst je nach ihrer Löslichkeit in Phenol oder Essigsäureanhydrid aufgelöst werden, bevor die Jodwasserstoffsäure zugesetzt wird. Zum Hintanhalten des Siedeverzuges fügt er ein etwa 20 mg schweres, zu einem Kügelchen zusammengedrehtes Stanniolblättchen zu.

Vor jeder Bestimmung wird der Apparat entleert, die beiden Korke entfernt und zuerst unter dem Strahl der Wasserleitung und endlich mit destilliertem Wasser abgespült. Es hat sich als unerläßlich erwiesen, das Siedekölbchen vor jeder Bestimmung zu trocknen, am besten, indem man über das Ansatzröhrchen den Schlauch der Pumpe stülpt und unter schwachem Erwärmen einen lebhaften Luftstrom durchsaugt. Im Interesse der restlosen Gewinnung des Jodsilberniederschlags ist es gelegen, daß jene Glasoberflächen, die später mit dem Niederschlag in Berührung kommen, vollkommen rein und fettfrei gemacht werden. Zu diesem Zwecke füllt man die gewaschene bauchige Eprouvette mit Schwefelchromsäuregemisch voll und stellt den Methoxylbestimmungsapparat mit seinem Gaseinleitungsrohr in sie hinein. Nach wenigen Minuten wird das Gaseinleitungsrohr außen sowie vom kurzen oberen Ansatz aus innen mit destilliertem Wasser rein gespült. Die Waschvorrichtung füllt man mit 3—4 Tropfen 5proz.

¹ Über die Mikromethoxylbestimmung. Hoppe-Seylers Z. Bd. 163, S. 141. 1927.

Natriumthiosulfatlösung und ebensoviel 5proz. Cadmiumsulfatlösung, indem man den Apparat nahezu horizontal hält und mit einem ausgezogenen Glasröhrchen die Lösungen hineinlaufen läßt. Das zuvor mit destilliertem Wasser reingespülte Gaseinleitungsrohr wird schließlich noch außen und innen mit Alkohol abgespült, eine Maßnahme, die sich als sehr empfehlenswert erwiesen hat. Hierauf bringt man aus einer Spritzflasche oder mit einem Glasstab einen Tropfen destilliertes Wasser auf die obere Öffnung und darüber sofort den entsprechenden Kork, um den erwähnten Wasserverschluß herzustellen. Der Apparat wird nun mit dem Kork in einer Stativklemme befestigt, die bauchige Eprouvette, sorgfältig mit Wasser und, um dieses zu entfernen, auch mit Alkohol ausgespült und mit alkoholischer Silbernitratlösung so weit gefüllt, daß deren Niveau etwas über ihren verjüngten Teil reicht. Bei richtigen Dimensionen der bauchigen Eprouvette sind dazu genau 2 ccm erforderlich. Durch Senken der Klemme führt man das Gaseinleitungsrohr bis auf den Grund der bauchigen Eprouvette ein, die man am besten auf eine Unterlage stellt. Die aufsteigenden Blasen werden dort infolge Raummangels flachgedrückt und kommen somit zu einer reichlichen flächenhaften Berührung mit der alkoholischen Silberlösung, woraus sich die Vollständigkeit der Absorption erklärt.

Den Apparat beschickt man nun von seinem Ansatzröhrchen aus zuerst mit etwa 1,5 ccm reiner Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen ($d = 1,70$), setzt dann entweder 2 Tropfen Essigsäureanhydrid oder einige Krystalle Phenol¹ oder manchmal auch beides zu — denn dies hat sich sehr bewährt — und schließlich die abgewogene Substanz. Durch Einführen des gekröpften beiderseits geschlossenen Glasröhrchen in das Ansatzröhrchen wird er verschlossen und die Verbindung mit einem Kippschen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd mit einem Kautschukschlauch hergestellt, der über das vorragende Ende des besagten Verschlußstückes und über das Ansatzröhrchen gestülpt wird. Vom anderen Ende des Schlauches hat man zuvor ein Watteflöckchen oder einige weiche Bindfadenstücke mit einem Draht eingeschoben. Über dieser Stelle bringt man einen Schraubenquetschhahn an. Durch diesen Kunstgriff ermöglicht man eine außerordentlich feine Regulierung

¹ Weishut, F.: Monatshefte f. Chemie Bd. 33, S. 1165. 1912; Bd. 34, S. 1549. 1913.

des Gasstromes und erreicht es mit Leichtigkeit, daß in der Silberlösung nie mehr als 2 Gasblasen auf einmal im Aufsteigen begriffen sind.

Nun bringt man in einer Entfernung von etwa 15 mm unterhalb des Siedekölbchens eine ganz klein gedrehte, entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners an. Es ist selbstverständlich, daß durch die Erwärmung eine Beschleunigung des Gasstromes stattfindet, und es wäre ein Fehler, jetzt den Quetschhahn zu handhaben, denn nach Eintritt des Siedens stellt sich von selbst das ursprüngliche Tempo der aufsteigenden Blasen wieder ein. Nach längstens 3 Minuten sieht man die ersten Anfänge einer Niederschlagsbildung am unteren Ende des Einleitungsrohres. In der Regel ist nach der 8. bis 10. Minute eine weitere Vermehrung des mittlerweile grobflockig krystallinisch gewordenen Niederschlags nicht mehr zu beobachten. Nichtsdestoweniger läßt man, um die letzten Reste von Jodmethyl in die Vorlage überzutreiben, die Flüssigkeit bis nach Ablauf der 20. Minute sieden.

Um den Versuch zu beenden, entfernt man den Brenner, stellt den Apparat mit der Klemme so hoch, daß das untere Ende des Einleitungsrohres in den leeren Teil der bauchigen Erweiterung der Vorlage hineinreicht, entfernt den Kork vom Wasserverschluß und spült das Einleitungsrohr zuerst außen und dann mit einem kurzen Stoß von oben her aus einer Spritzflasche mit Wasser ab. Sollten trotzdem noch einige Teilchen von Jodsilber daran haften geblieben sein, so wiederholt man dieses Abspülen mit einigen Tropfen Alkohol, um darauf sofort wieder das Abspülen in der geschilderten Weise mit Wasser vorzunehmen. Die aufeinanderfolgende Benutzung von Alkohol und Wasser als Spülflüssigkeit löst auch hartnäckig festsitzende Niederschlagsteilchen infolge des bekannten Oberflächenspannungsphänomens, falls die Glasfläche ursprünglich rein und fettfrei gewesen ist, mit Leichtigkeit los. Sollte trotz aller Vorsicht an irgendeiner Stelle ein größeres Teilchen nicht zu entfernen sein, so kann man es mit vollem Erfolg durch Benutzung des „Federchens“ loslösen. Der Inhalt der bauchigen Eprouvette hat sich beim Abspülen so weit vermehrt, daß das Niveau etwas über die Mitte der bauchigen Erweiterung reicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen konzentrierter halogenfreier Salpetersäure stellt man die Vorlage in ein schwach siedendes Wasserbad, bis die Erscheinungen beginnenden Siedens bemerkbar sind. Man

vermeide es, mehr Salpetersäure anzuwenden, weil es sonst zur Bildung von Glyoxal kommt, das besonders infolge seiner schweren Löslichkeit Anlaß für zu hohe Methoxylwerte geben kann. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß sich das Abdampfen des Alkohols, wie es die Makroanalyse vorschreibt, als vollkommen überflüssig erwiesen hat und daß in der kurzen Zeit der Erwärmung von 1—2 Minuten die Halogensilberdoppelverbindung völlig bis zum Ende zersetzt worden ist. Das abgeschiedene Jodsilber wird nach erfolgter Abkühlung unter dem Wasserstrahl oder in einem mit kaltem Wasser gefüllten Becherglas auf einem Filterröhrchen in der bekannten Weise abgesaugt und nach entsprechender Zeit gewogen.

Die Vorbereitung der Substanz für die Methoxylbestimmung.

Ursprünglich habe ich die Wägung der Substanz in 1 mm weiten, 12 mm langen Glascapillaren vorgenommen, indem die Capillare zuerst leer und dann nach senkrechtem Aufstoßen in die entsprechend getrocknete Substanz wieder gewogen wurde. Bei dieser Einfüllungsart durch Einbohren der Capillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelang es, 3—5 mg davon unterzubringen. Nach allseitigem Abwischen konnte für die 2. Wägung die Capillare so auf die Waagschale gebracht werden, daß ihr gefülltes Ende über diese vorragte. Um bei den weiteren Hantierungen Verluste zu vermeiden, wurde ein quadratisches Stückchen Stanniol von 6 mm Seite auf das Analysenheft gelegt und die Capillare in horizontaler Lage darauf so übertragen, daß ihr gefülltes Ende in die Mitte des Quadrates zu liegen kam und durch Zusammenlegen und Zusammendrehen des Stanniolblättchens jeder weitere Verlust vermieden werden konnte. Schon diese ersten Versuche machten mich mit den Vorteilen bekannt, die diese kleinen Mengen von Zinn bei der Ausführung der Methoxylbestimmung haben: die sonst so sehr zum Stoßen neigende Jodwasserstoffsäure siedet infolge des ausgeschiedenen Stannojodids andauernd ruhig, ohne zu stoßen, weshalb auch die Einbringung von Tonscherben und ähnlichen den Siedeverzug hintanhaltenden Mitteln bei der Ausführung der Methoxylbestimmung in der beschriebenen Form völlig überflüssig ist.

Seit dem Jahre 1913 verwende ich für die Abwägung der Substanz nicht mehr Glascapillaren, sondern Stanniolhütchen. Ein

quadratisches Stück Stanniol von etwa 16 mm Seite wird durch Abschneiden der Ecken in die Form eines regelmäßigen Achtecks gebracht und über dem Ende eines Glasstabes von 5 mm Durchmesser, dessen Kanten abgelaufen sind, durch Zusammenrollen zwischen den Fingern und Aufpressen auf das Analysenheft zu einem Nöpfchen geformt, welches sich durch entgegengesetztes Drehen leicht vom Glasstab entfernen läßt, worauf es gewogen wird. Im Laufe der Zeit sind unter dem Namen Stanniol Präparate in Handel gekommen, die nicht reines Zinn, sondern Aluminium waren. Der Siedeverzug der Jodwasserstoffsäure konnte durch Hütchen aus diesem Produkt nicht hintangehalten werden. Es hat sich gezeigt, daß die Methoxylbestimmungen zu niedrig ausfallen, wenn diese Stanniolhütchen übermäßig groß und zu schwer sind. Das ist leicht begreiflich, denn die Konzentration der Jodwasserstoffsäure wird durch größere Zinnmengen merklich herabgesetzt. Seit wir regelmäßig darauf achten, daß das Hütchen nie mehr als 20 mg wiegt und das Siedekölbchen vor jeder Bestimmung sorgfältigst trocknen, sind keine Mißerfolge bei Methoxylbestimmungen mehr zu verzeichnen gewesen.

Das gewogene Hütchen bringt man aus der Waage auf das Analysenheft, füllt die für die Bestimmung erforderliche Substanzmenge von 3—5 mg mit der Federmesserspitze ein und rollt schließlich das Hütchen zwischen den drei Fingern der rechten Hand zu einem kleinen Wickel zusammen, der nach kurzer Wartezeit gewogen und danach auf einem Kupferblock im Exsiccator zum Apparat übertragen werden kann.

Der rote Phosphor.

Das käufliche Handelspräparat eignet sich nicht ohne weiteres für die Methoxylbestimmung. Um es zu reinigen, wird es auf dem siedenden Wasserbade eine halbe Stunde lang mit stark ammoniakalischem Wasser digeriert, abgesaugt, erschöpfend mit Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen. Das so vorbereitete Präparat wird für den Gebrauch in weithalsigen Glasstöpselflaschen unter Wasser aufbewahrt. Vor jeder Bestimmung hat man das über dem roten Phosphor stehende Wasser abzugießen, durch neues zu ersetzen und den Phosphorschlamm aufzuschütteln. Ich bemerke ausdrücklich, daß Phosphorpräparate, die in dieser Weise einen solchen Wasserwechsel durch fast ein Jahr täglich erfahren haben, tags darauf immer wieder einen deutlichen Geruch nach Phosphorwasserstoff zeigen.

5 proz. Natriumthiosulfatlösung, 5 proz. Cadmiumsulfatlösung.

Statt des roten Phosphors verwenden wir heute zur Zurückhaltung von elementarem Jod und von Schwefelverbindungen ein

Gemenge von 5 proz. Natriumthiosulfatlösung und 5 proz. Cadmiumsulfatlösung. Je nach dem Fassungsraum und der Länge der Capillare in der Waschvorrichtung des Apparates wird man mindestens 3 Tropfen von jeder der beiden Lösungen zur Beschickung benötigen.

Die Jodwasserstoffsäure¹.

Da man heutzutage sowohl von den Firmen E. Merck in Darmstadt als von Kahlbaum in Berlin mit besonderer Sorgfalt hergestellte Jodwasserstoffsäure für die Zwecke der Methoxylbestimmung von der Dichte 1,7 erhält, so lohnt es sich nicht, die Darstellung und Reinigung dieses Reagens selbst vorzunehmen. Zu beachten ist, daß alle Einflüsse, welche die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und die Jodabscheidung herbeiführen, wie etwa das Stehen im Licht, namentlich aber schlechter Verschluß, sorgfältig zu vermeiden sind. Wir haben die Erfahrung gemacht, daß ein Präparat, welches nach zwei Jahren schon sehr tiefbraun und undurchsichtig geworden war, zu niedrige Methoxylwerte lieferte, offenbar weil die Konzentration der unzersetzten Wasserstoffsäure unter den Wert von 1,7 gesunken ist. Wohl nur in ganz seltenen Fällen dürfte man genötigt sein, Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,90 zu verwenden.

Um dem Verderben der reinen Jodwasserstoffsäure vorzubeugen, bestellen wir sie heutzutage nur in Packungen zu 25 g. Für denjenigen, der nicht sehr viele Methoxylbestimmungen auszuführen hat, empfiehlt es sich, die frisch bezogene Jodwasserstoffsäure in Röhren von nicht mehr als 5 ccm einzuschmelzen, aus denen man bei Bedarf 1 ccm entnimmt.

Die alkoholische Silberlösung.

20 g Silbernitrat löst man in 500 g 95proz. Alkohol und kocht sie durch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Dabei scheidet sich infolge der Reduktion Silber in feinsten Verteilung ab, von welchem nach 1—2tägigem Stehen in eine größere dunkle Vorratsflasche abgegossen wird.

Maßanalytische Mikromethoxylbestimmung.

Herr Professor Dr. Hans Lieb hat es unternommen, die von Kirpal und Bühn in Prag² empfohlene Abänderung bei der mikro-

¹ Vgl. auch Friedrich: Mikrochemie Jg. VII, Neue Folge I, S. 191.

² Kirpal u. Bühn: Monatshefte f. Chemie Bd. 36, S. 853. 1915.

analytischen Bestimmung der Methoxygruppen zu versuchen. Es hat sich dabei gezeigt, daß Pyridin in der Menge, wie die sonst angewendete Silberlösung, nicht genügt, um das gebildete Methyljodid völlig zu absorbieren. Aus diesem Grunde wurde die erste bauchige Eprouvette mit einem zweiten seitlich angesetzten Gaseinleitungsrohr, welches in eine zweite ebenso gestaltete bauchige Eprouvette bis zum Boden hineinragt, versehen und mit Hilfe eines dicht schließenden Korks an das Gaseinleitungsrohr des Methoxyapparates angesteckt (Abb. 36). Erst bei dieser Anordnung trat völlige Absorption des gebildeten Methyljodids ein. Die beiden Vorlagen wurden in eine Abdampfschale aus Glas mit ebenem Boden ausgeleert und mit Alkohol quantitativ abgespült. Dem durch Abdampfen auf dem Wasserbad gewonnenen und in Wasser gelösten Rückstand wird eine minimale Menge von Kaliumchromat, am besten mit einer haarfeinen Glascapillare zugesetzt und hierauf mit $n/100$ -Silberlösung bis zum Eintritt der ersten Spuren eines schwach bräunlichen Tones titriert. Dieser Farbumschlag ist bei Tageslicht nach einiger Übung gut, bei künstlicher Beleuchtung etwas schwerer wahrzunehmen. Obwohl die Resultate außerordentlich befriedigend sind und

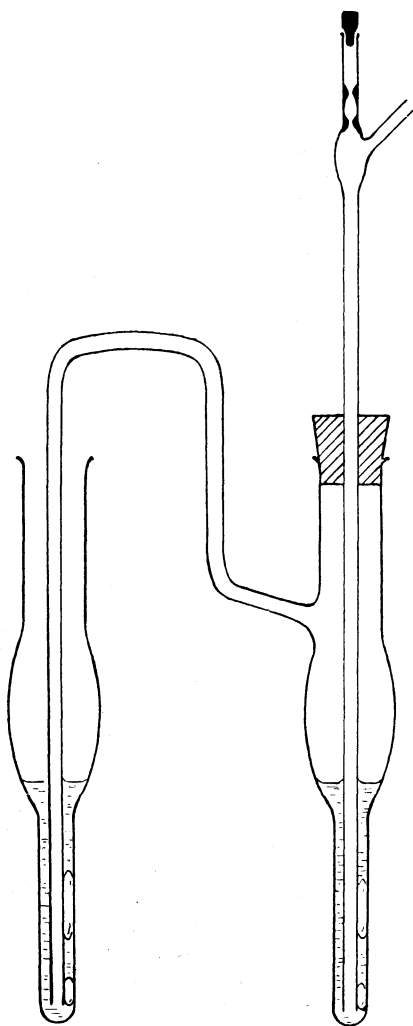


Abb. 36. Vorlage zur Ausführung der Methoxy- und Methylimidbestimmungen unter Verwendung von Pyridin als Absorptionsmittel.
($1/2$ natürl. Größe.)

Obwohl die Resultate außerordentlich befriedigend sind und überdies die Pyridinmethode

auch bei schwefelhaltigen Körpern einwandfrei anwendbar ist, empfiehlt sich doch die gravimetrische Methode der Methoxylbestimmung mehr.

Berechnung der Analyse:

$$\log \% \text{O} \cdot \text{CH}_3 = \log \text{AgJ} + \log \text{Faktor} + 1 - \log \text{Subst.}$$

Einige Analysenbeispiele zur Mikromethoxylbestimmung.

a) Gewichtsanalytisch bei Abwesenheit von Schwefel.

Vanillin:

$$3,750 \text{ mg} : 5,78 \text{ mg AgJ} = 20,37 \% \text{OCH}_3.$$

$$\text{Ber.:} = 20,40 \% \text{OCH}_3.$$

Veratrumsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$:

$$3,210 \text{ mg} : 8,24 \text{ mg AgJ} = 33,92 \% \text{OCH}_3.$$

$$\text{Ber.:} = 34,07 \% \text{OCH}_3.$$

b) Gewichtsanalytisch bei Anwesenheit von Schwefel.

5proz. Cadmiumsulfatlösung als Schwefelwasserstoff absorbierendes Mittel in der Waschvorrichtung des Methoxylbestimmungsapparates.

Vanillin (mit einem Zusatz von Kaliumsulfat).

$$4,030 \text{ mg (mit } 3,71 \text{ mg K}_2\text{SO}_4) : 6,23 \text{ mg AgJ} = 20,43 \% \text{OCH}_3.$$

$$\text{Ber.:} = 20,40 \% \text{OCH}_3.$$

c) Maßanalytisch mit und ohne Schwefel. Pyridin als Absorptionsmittel für Methyljodid nach Kirpal.

Vanillin ohne Zusatz.

$$5,750 \text{ mg} : 3,73 \text{ ccm } \frac{1}{100} \text{ n-AgNO}_3 = 20,13 \% \text{OCH}_3.$$

$$\text{Ber.:} = 20,40 \% \text{OCH}_3.$$

Vanillin mit einem Zusatz von Kaliumsulfat.

$$6,084 \text{ mg (mit } 2,167 \text{ mg K}_2\text{SO}_4) : 3,94 \text{ ccm } \frac{1}{100} \text{ n-AgNO}_3 = 20,10 \% \text{OCH}_3.$$

$$\text{Ber.:} = 20,40 \% \text{OCH}_3.$$

Bezüglich der historischen Entwicklung, Kritik und einschlägigen Literatur verweise ich auf den außerordentlich gründlichen Artikel „Über Methoxyl- und Methylimidbestimmung“ von J. Herzig, Wien, in Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden 1921, S. 509—534, sowie auf den Nachtrag dazu auf S. 917—919.

Zur Bestimmung von Glycerin und Alkohol haben Maximilian Ripper und Franz Wohack eine maßanalytische Mikromethoxylbestimmung beschrieben, die dem Verfahren von A. Klemenč nachgebildet ist. Näheres darüber in Zeitschr. f. d. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich Bd. 19, S. 372; Bd. 20, S. 102; Monatshefte f. Chemie Bd. 34, S. 6 und im Handb. d. biol. Arbeitsmethoden 1921, I, 3/3, S. 547—552.

Hier sei auch der Bestimmung von Methoxyl neben Äthoxyl nach W. Küster u. W. Maag¹ Erwähnung getan. Sie machen dabei Gebrauch von der von Willstätter und Utzinger gefundenen Reaktion, daß sich Jodmethyl beim Einleiten in eine alkoholische Lösung von Trimethylamin als fast unlösliches Tetramethylamoniumjodid abscheidet, während Jodäthyl Trimethyl-Äthylammoniumjodid bildet, das auch in der Kälte in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Sie bedienen sich im wesentlichen auch des von mir beschriebenen Methoxylbestimmungsapparates mit einigen weniger Abänderungen.

¹ Küster, W. u. W. Maag: Hoppe-Seylers Z. Bd. 127, S. 190. 1923.

XII. Die mikroanalytische Bestimmung von Methylgruppen am Stickstoff¹.

Nachdem die mikroanalytische Methoxylbestimmung ausgearbeitet war, lag es nahe, auch die Bestimmung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen in Bearbeitung zu nehmen. Tatsächlich wurde das schon im Jahre 1913 in Innsbruck, allerdings mit sehr mäßigem Erfolge versucht, denn das Kölbchen sprang bei der damaligen Art der Ausführung nach einer, längstens zwei Bestimmungen, und das Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure konnte noch nicht mit voller Sicherheit und Bequemlichkeit ausgeführt werden.

Im Winter 1915 wurde die Sache von mir im Verein mit Herrn Professor Dr. Lieb neuerlich in Angriff genommen. Von den vielen Formen der Apparate, die anfänglich versucht wurden, hat sich die nachstehende als einwandfrei erwiesen.

Es hat sich ergeben, daß das aus dem Kölbchen *SK* Abb. 37 von etwa 20 mm Durchmesser etwas schräg gegen die Vertikale aufsteigende Siederohr eine Länge von 150—160 mm und einen äußeren Durchmesser von 6—7 mm haben soll. Kürzere und dickere Siederöhren *SR* machen wiederholte Destillationen notwendig, während man bei dieser Dimension schon bei der ersten Destillation fast den gesamten Wert für die am Stickstoff sitzenden Methylgruppen erhält. Das Röhrchen *A* für das Einbringen der Substanz und für den Eintritt des Kohlendioxidstromes in den Apparat besitzt, zum Unterschiede vom Methoxylapparat, hier ebenfalls eine erheblichere Länge von mindestens 100—140 mm. Es wird besser über dem kugeligen Anteil des Kölbchens als in die Kugel selbst eingepflanzt, weil dadurch die Lebensdauer des Kölbchens ungleich länger wird. Das Siederohr *SR* biegt um und verläuft etwas gegen die Horizontale geneigt 60 mm weit, und geht dann vertikal abwärts verlaufend in die Vorlage *V* über. Das fast horizontale 60 mm lange Stück umgibt man, wie beim Methoxylapparat, mit einem gebohrten und aufgespaltenen Kork, um den ganzen Apparat an dieser Stelle in eine Klemme einspannen zu können.

¹ Die ersten, die die Bedingungen für die Abspaltung von an ein Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen ermittelt und die erste einwandfreie Methylimidbestimmungsmethode geschaffen haben, waren Herzig und Meyer in Wien. Man kann daher die Mikro-Methyl-Imidbestimmungsmethode ebenso wie man von einem Mikro-Dumas oder einem Mikro-Zeisel sprechen kann, auch Mikro-Herzig-Meyer nennen.

Die Vorlage *V* für die abdestillierte Jodwasserstoffsäure bestand ursprünglich aus einem einzigen vertikal gestellten, zylindrischen Gefäß; es hat sich aber als empfehlenswert erwiesen,

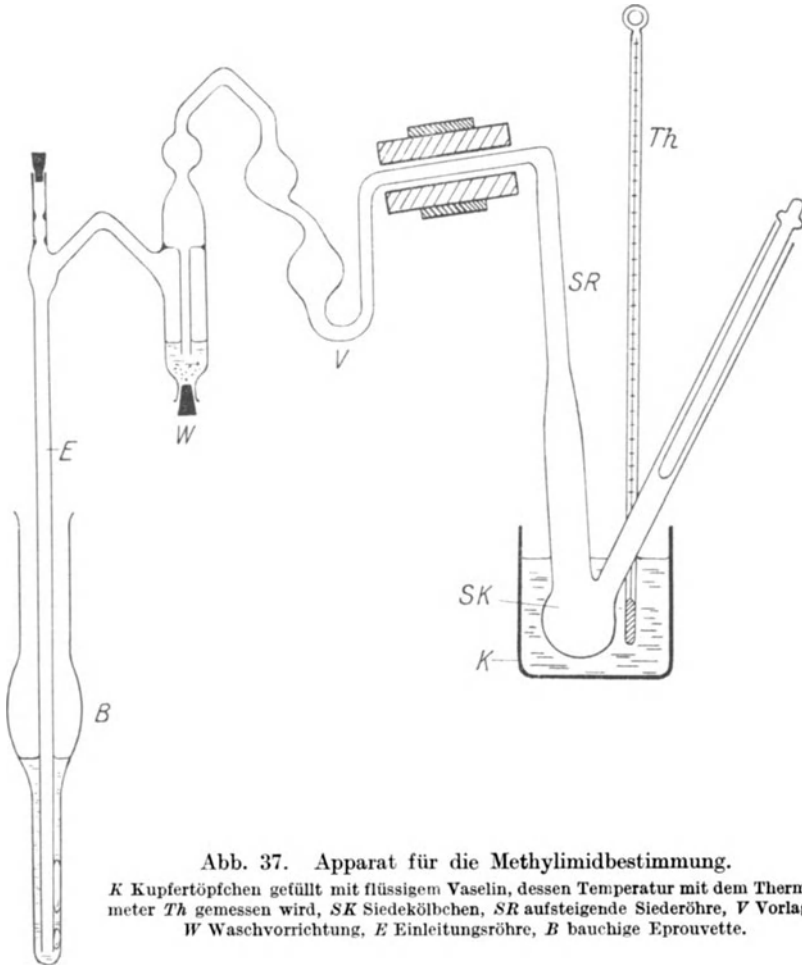


Abb. 37. Apparat für die Methylimidbestimmung.

K Kupfertöpfchen gefüllt mit flüssigem Vaseline, dessen Temperatur mit dem Thermometer *Th* gemessen wird, *SK* Siedekölbchen, *SR* aufsteigende Siederöhre, *V* Vorlage, *W* Waschvorrichtung, *E* Einleitungsröhre, *B* bauchige Epruvette.

dieses in zwei kleinere zu zerlegen, die miteinander durch ein schräges Rohr in Verbindung stehen, um ein Spritzen der glucksenden Jodwasserstoffsäure völlig zu vermeiden. Die sich daran anschließende Waschvorrichtung *W* besitzt, zum Unterschiede von der Waschvorrichtung beim Methoxyapparat, oben zwei bauchige Erweiterungen, geräumig genug, um beim Zu-

rücksaugen der Jodwasserstoffsäure vor einer neuerlichen Destillation die gesamte Füllung der Waschvorrichtung darin aufzunehmen.

Das an die Waschvorrichtung sich anschließende Gaseinleitungsrohr *E* ist hier genau so wie beim Methoxylapparat gestaltet, und auch als Vorlage ist dieselbe bauchige Eprouvette *B* für die alkoholische Silberlösung angewendet.

Bei den ersten Versuchen in Innsbruck nahmen wir das Erhitzen in einem Bad von Eisenfeile vor, ähnlich wie es Herzig und Meyer bei der Makroanalyse angewendet haben, die ein Sandbad benutzten. Die Folge dieser Erhitzungsart war, daß die Kölbchen diese Behandlung wohl nur zweimal überdauerten.

Seitdem der Apparat aus Jenaer Geräteglast ausgeführt wird, überdauert er eine große Reihe von Bestimmungen, ohne zu zerspringen. Die Erhitzung nehmen wir in einem gepreßten Kupfertöpfchen *K* von 50 mm Durchmesser und 50 mm Höhe vor, das mit gepulverten Kupferoxydabfällen aus alten Verbrennungsröhren gefüllt wird. Ein gleichzeitig eingetauchtes Thermometer *Th* läßt die herrschende Temperatur genau ablesen.

Für die Ausführung einer Bestimmung beschickt man die Waschvorrichtung ebenso, wie es bei der Methoxylbestimmung ausführlich besprochen wurde. Ursprünglich verwendeten wir dazu eine Phosphorsuspension, heute gleiche Volumina einer 5proz. Cadmiumsulfatlösung und einer 5proz. Thiosulfatlösung, die man bei schief gehaltenem Apparat mit einem ausgezogenen Glasröhrchen einfließen läßt und mit einem gut sitzenden Kork verschließt. In das Kölbchen bringt man zwei Messerspitzen Jodammonium (das ist die 10—20fache Menge der Substanz, an der die Bestimmung ausgeführt werden soll), hierauf etwa 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1,70$) und schließlich die in zusammengedrehten Stanniolhütchen abgewogene Substanz, auch Phenol und Essigsäureanhydrid, wie bei der Methoxylbestimmung, verschließt es mit dem Stäbchen und stellt die Verbindung mit dem Kippischen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd durch Darüberziehen des Schlauches her. Zuvor hat man das in bekannter Weise mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol gereinigte Gaseinleitungsrohr mit dem Wasserverschluß versehen und in die mit alkoholischer Silberlösung gefüllte bauchige Eprouvette bis an ihren Grund eintauchen lassen.

Regelt man die Erhitzung derart, daß die Jodwasserstoffsäure gerade noch im Sieden gehalten wird, so ist man bei methoxylhaltigen Substanzen unter diesen Bedingungen in der Lage, das Methoxyl für sich allein zu bestimmen, indem man den Versuch durch Ausspülen des Gaseinleitungsrohres und Weiterverarbeitung des gewonnenen Niederschlages, wie es bei der Methoxylbestimmung ausführlich besprochen wurde, unterbricht. Setzt man nun den Versuch mit einer neu beschickten Vorlage derart fort, daß man die Temperatur allmählich steigert, so erfolgt nach Erreichung einer gewissen, bei verschiedenen Körpern verschieden hoch gelegenen Temperatur über 220° meist noch unter 300° die Abspaltung der Methylgruppen in Form von Jodmethyl. Während die Abspaltung der Methoxylgruppen nach 20 Minuten vollkommen beendet ist, dauert die Abspaltung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen in der Regel eine Stunde und auch etwas darüber. Die Unterbrechung des Versuches erfolgt durch Verlöschen der Flamme und Abkühlenlassen des Heizbades bis gegen 150° bei fortwährend durchstreichendem Kohlendioxidstrom durch Tieferstellen der Vorlage und Abspülen des Gaseinleitungsrohres zum Zwecke der Entfernung der letzten Niederschlagsreste, worauf der Inhalt der Vorlage genau so, wie bei einer Methoxylbestimmung, auf Jodsilber weiterverarbeitet wird. So wie bei der Makroanalyse ist es auch bei der mikroanalytischen Bestimmung der Methylgruppen erforderlich, die Zersetzung und Destillation zu wiederholen. Zu diesem Zwecke stülpt man über das Röhrchen für die Einleitung des Kohlendioxids einen Schlauch und saugt die in der Vorlage angesammelte Jodwasserstoffsäure vorsichtig in das Kölbchen zurück. Die bauchige Erweiterung über dem Waschapparat hindert den Übertritt von Waschflüssigkeit in die für die Jodwasserstoffsäure allein bestimmte Vorlage. Nun beginnt der Versuch von neuem; tatsächlich erhält man bei Erreichung der Zersetzungstemperaturen eine zweite Abscheidung der Jodsilberdoppelverbindung in der Vorlage, und bei manchen Körpern ist noch eine dritte Destillation erforderlich, um bis ans Ende der Reaktion zu gelangen, das erst dann erreicht ist, wenn die Jodsilbermenge unter 0,5 % beträgt.

Auch bei der Bestimmung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen hat Herr Professor Dr. Lieb die Absorption in Pyridin versucht. Sie wird hier ebenso ausgeführt, wie sie bei der Methoxyl-

bestimmung beschrieben ist, hat aber für diese Bestimmung eine größere Bedeutung als für die Methoxylbestimmung; denn erfahrungsgemäß wird durch Pyridin nur Jodmethyl mit Leichtigkeit und vollständig absorbiert, während die Jodide der übrigen Alkyle entweder gar nicht oder unvollständig zur Absorption gelangen. Man ist also in der Lage, aus einem Unterschiede zwischen den auf gravimetrischem Wege und den auf titrimetrischem Wege gewonnenen Zahlen zu entscheiden, ob alle durch die gravimetrische Methode ausgewiesenen Methylgruppen auch wirklich Methylgruppen sind oder nicht.

Berechnung der Analyse:

$$\log \% \text{CH}_3 = \log \text{AgJ} + \log \text{Faktor} + 1 - \log \text{Subst.}$$

Einige Analysenbeispiele für die mikroanalytische Bestimmung der Methylimidgruppe.

a) Gewichtsanalytisch:

Theobromin $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$.

1.	3,780 mg:	1. Destillation	8,45 mg AgJ = 14,30% CH_3 .
		2. „	0,74 mg AgJ = 1,25% CH_3 .
			9,19 mg AgJ = 15,55% CH_3 .
			2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3 .
2.	4,005 mg:	1. „	4,22 mg AgJ = 6,74% CH_3 .
		2. „	3,64 mg AgJ = 5,82% CH_3 .
		3. „	1,66 mg AgJ = 2,62% CH_3 .
		4. „	0,73 mg AgJ = 1,19% CH_3 .
			10,25 mg AgJ = 16,37% CH_3 .
			2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3 .

Atropin: $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$.

1.	5,740 mg:	1. Destillation	4,16 mg AgJ = 4,64% CH_3 .
		2. „	0,54 mg AgJ = 0,60% CH_3 .
			4,70 mg AgJ = 5,24% CH_3 .
			1 CH_3 ber.: = 5,20% CH_3 .

Cocain-Hydrochlorid: $\text{HClN}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_{10} \begin{matrix} \diagup \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{matrix}$.

4,633 mg:	3,20 mg	AgJ = 4,42%	CH_3 am Sauerstoff.
	3,13 mg	AgJ = 4,34%	CH_3 am Stickstoff.
		1 CH_3 ber.:	4,42%.

b) Maßanalytisch:

Theobromin: $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$.

5,628 mg:	1. Destillation	5,76 ccm	$\frac{1}{100}\text{n-AgNO}_3 = 15,37\% \text{CH}_3$.
	2. „	0,64 ccm	$\frac{1}{100}\text{n-AgNO}_3 = 1,71\% \text{CH}_3$.
		6,40 ccm	$\frac{1}{100}\text{n-AgNO}_3 = 17,08\% \text{CH}_3$.
			2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3 .

Sehr bemerkenswerte Fortschritte in der Methylimidbestimmung verdanken wir Siegfried Edlbacher; er hat sie in Hoppe-Seylers Z. Bd. 101, S. 278—287. 1918 veröffentlicht. Er verwendet dazu einen Apparat¹, der sich von dem früher beschriebenen vor allem dadurch unterscheidet, daß das Zersetzungskölbchen aus Quarz erzeugt ist und mit Schliff und zwei Federklammern an die übrigen Glasteile angefügt wird. Dies setzt die Gefahr des Springens des Kölbchens wesentlich herab. Nach unseren Erfahrungen ist es vorteilhafter, am Quarzkölbchen nicht den Hohlkonus, sondern den Konus des Schliffes anzubringen, weil sonst bei stärkerer Ausdehnung des gläsernen Konus infolge höherer Temperatur der sich kaum ausdehnende Quarzhohlkonus gesprengt werden kann, wie es bei uns vorgekommen ist. Bei umgekehrter Anordnung des Schliffes ist hingegen weder dieses zu befürchten, noch daß der Schliff undicht wird, weil die Federklammern dagegen hinreichend Schutz bieten. Weiter hat Edlbacher statt einer zwei Waschvorrichtungen an dem sonst gleichgestalteten Apparate angebracht; er füllt beide mit einer 5proz. Cadmiumsulfatlösung. Diese genügt, um sowohl Jodwasserstoffsäure als auch Schwefelwasserstoff, der nach seinen Erfahrungen gegenwärtig in der käuflichen Jodwasserstoffsäure reichlich enthalten ist, vollkommen zurückzuhalten. Der Übertritt von Jod wird nach seinen Beobachtungen bereits durch die in größerer Menge angewandte und überdestillierende Jodwasserstoffsäure völlig verhindert, so daß ihm damals eine Phosphorsuspension entbehrlich erschien, was aber nicht abhalten soll, Thiosulfatlösung der Cadmiumsulfatlösung zuzusetzen. Den wichtigsten Fortschritt glaubte Edlbacher schließlich dadurch erzielt zu haben, daß er im Zusatz von 1 bis 2 Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten Goldchloridlösung ein Mittel gefunden habe, das die Abspaltung von Alkylgruppen katalytisch derart beschleunige, daß bereits mit einer einmaligen Destillation auch unter Benutzung einer Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 und einer Temperatur von 300—360° nach 30 Minuten alles Alkyl abgespalten werde. Die Zukunft wird uns erst lehren, ob diese katalytische Beschleunigung durch Goldchlorid für die verschiedensten Körperklassen allgemeine Geltung hat. Die von Edlbacher sonst einge-

¹ Der Mikromethylimidapparat mit Quarzkölbchen wird sowohl von Heraeus in Hanau als auch von Haack in Wien hergestellt.

schlagene Arbeitsweise deckt sich übrigens vollkommen mit der früher geschilderten.

In neuester Zeit hat A. Friedrich den Apparat zur mikroanalytischen Bestimmung des Alkyls am Stickstoff in vorteilhafter Weise insofern modifiziert, als in diesem Apparate der Gas- und Dampfstrom durch die sich kondensierende Jodwasserstoffsäure in seinem Tempo nicht behindert werden kann. Anfänglich stehen dem Gasstrom sowohl der Weg *a* wie der Weg *b* (Abb. 38),

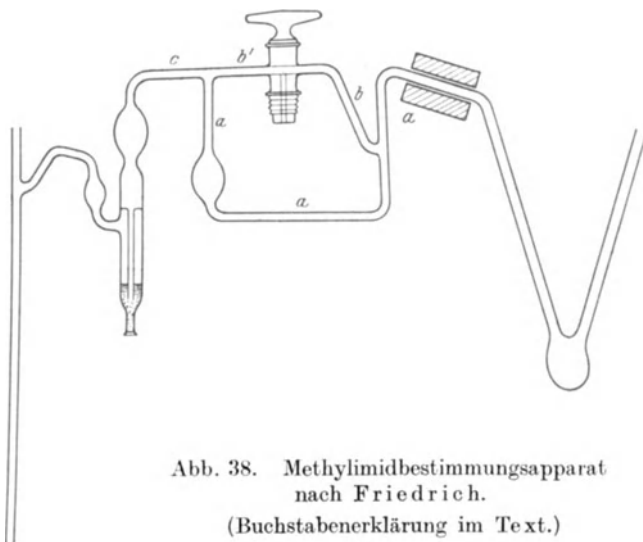


Abb. 38. Methylimidbestimmungsapparat
nach Friedrich.
(Buchstabenerklärung im Text.)

in dem ein Hahn eingeschaltet ist, nach *c* offen. Später aber, wenn die sich kondensierende Jodwasserstoffsäure sich in *a* angesammelt hat, geht der Strom nur mehr durch *b*. Während des Versuches wird der Anteil *a* in einer Krystallisierschale mit warmem Wasser gehalten. Der Hahn hat außer der normalen Bohrung eine in senkrechter Richtung verlaufende Rille, die es gestattet, die Außenluft mit *c* in Verbindung zu setzen. Bei dieser Stellung saugt man durch Abkühlen des Kölbcheninhaltes die überdestillierte Jodwasserstoffsäure in das Kölbchen zurück, ohne befürchten zu müssen, daß die vorgelegte Silberlösung oder der Inhalt der Waschvorrichtung mit zurückgesaugt werden könnten. Anfänglich hatte Friedrich das Kölbchen aus Quarz durch Schliff an die übrigen Teile angefügt, heute empfiehlt er, den ganzen Apparat, der von der Firma Paul Haack in Wien ge-

liefert wird, nach dem Vorbilde meines ursprünglichen Apparates aus Jenaer Geräteglas in einem Stück herstellen zu lassen.

Auch hier weist Friedrich¹ darauf hin, daß die vollständige Auflösung der Substanz vor dem Zufügen der Jodwasserstoffsäure in geeigneten Lösungsmitteln (Phenol, Essigsäureanhydrid) bei manchen Körpern notwendig ist. Auf Grund genauer Nachprüfungen der Versuche von P. Haas², die ihn zu Bemängelungen der Mikromethylimidbestimmung veranlaßten, kommt Friedrich zu dem Schluß, daß diese teils durch Verwendung von unreinen Reagenzien, teils durch unsachgemäße Durchführung der Bestimmung bedingt waren.

XIII. Die Mikroacetylbestimmung.

Von F. Pregl und A. Soltys³.

Schon in seiner Innsbrucker Zeit ist es mir klar gewesen, daß für die Aufklärung einer organischen Substanz mit Hilfe der Mikroanalyse auch ein lebhaftes Bedürfnis nach einer Mikroacetylbestimmung besteht. Daher fehlte es seit damals nicht an periodenweise angestellten Versuchen, ein solches Verfahren tatsächlich auszuarbeiten. Die ersten Versuche wurden von mir im Vereine mit Hans Lieb ausgeführt; sie beruhten im wesentlichen darauf, das vermeintlich allgemein anwendbare Wenzelsche Verfahren etwas verändert anzuwenden. Leider befriedigten die damaligen Ergebnisse nicht. Viel später wurde mit Dr. Soltys auf diesem Gebiete die sichere Feststellung gemacht, daß die Destillation durch Glas- und Quarzkühler bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator unbedingt falsche Werte liefert und daß nur ein Silberkühler an das Destillat keine störenden Beimengungen abgibt. Auch wurde schon damals erkannt, daß die Titration der kurz zum Sieden erhitzten Flüssigkeiten am besten in Quarzgefäßen erfolgt.

Im Herbst 1924 wurden diese Versuche systematisch im Vereine mit Dr. Milka Baltadschiewa neuerlich in Angriff genommen, anfänglich wieder nach dem Prinzip des Wenzelschen Verfahrens. Zur Verseifung und Destillation diente ein Kölbchen mit doppeltem Hals, wie es auch bei dem später zu beschreibenden Verfahren

¹ Friedrich: Mikrochemie Bd. 7, Neue Folge, S. 195. 1929.

² Haas, P.: Mikrochemie Bd. 7, Neue Folge, S. 69. 1929.

³ Übernommen aus: Mikrochemie Jg. VII, Neue Folge, S. 1. 1929.

beibehalten wurde. In den einen Hals trat damals Wasserstoff ein, der andere war mit einem kleinen Tropftrichter mit Hahn verschlossen. Einen zweiten, mit Glasperlen gefüllten Kolben, wie ihn Wenzel benützt, glaubten wir damals dadurch entbehren zu können, daß wir nach Beschickung des Verseifungskölbchens mit der zu zersetzenden Substanz (ca. 3 mg) und mit 0,3 ccm Schwefelsäure (2:1) dieses mit reingewaschenen Glasperlen bis in seinen Hals hinein vollfüllten. Das aufsteigende Destillationsrohr war mit dem Silberkühler mittels eines reinen Kautschukschlauchstückes in Verbindung und ein eingeführter dicker Silberdraht verhinderte die Kondensation in den aufsteigenden Röhren.

Die Bestimmung erfolgte in der Art, daß wir zuerst die Zersetzung der Substanz durch eine Viertelstunde bei der Temperatur des in einem Becherglase siedenden Wassers, in welches das Zersetzungskölbchen völlig eintauchte, durchführten; hierauf ließen wir Wenzelsche Phosphatlösung durch den Tropftrichter im Vakuum einfließen und die gesamte Flüssigkeit in die Vorlage überdestillieren, die schon zuvor mit 5 ccm $\frac{n}{100}$ -NaOH beschickt war. Nach neuerlichem Einlassen von 1 ccm Wasser durch den Tropftrichter in das Innere des Zersetzungskölbchens konnten die letzten Reste flüchtiger Bestandteile durch Vakuumdestillation in die Vorlage übergeführt werden. Dabei glaubten wir, keine mangelhafte Absorption befürchten zu müssen, wenn der Kühler 1—1 $\frac{1}{2}$ cm über der vorgelegten Lauge endete, eine Annahme, die sich später als völlig irrig erwiesen hat. Nach Wiederherstellung des Atmosphärendruckes vom Tropftrichter aus, Abnehmen der Pumpe und Abspülen des Silberkühlers wurde die Vorlage abgenommen, der Inhalt in einen Meßkolben von 50 ccm übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt. In 25 ccm wurde dann mit $\frac{n}{100}$ -Jodlösung das mitgegangene Schwefeldioxyd bestimmt und in der restlichen Hälfte unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator die Gesamtacidität festgestellt.

Auf diese Weise konnten zwar von einer ganzen Reihe von Substanzen scheinbar brauchbare Acetylwerte gewonnen werden. Leider zeigte es sich aber, daß gerade im Bereiche der Kohlehydrate, und zwar der Zuckerarten, und auch im Gebiete einiger anderer Körperklassen dieses Verfahren völlig unrichtige und zwar meist um mehrere Prozente zu hohe Resultate liefert. Da die Ursache dafür wohl in dem Umstande zu suchen war, daß

bei der Verseifung mit allerdings etwas verdünnter Schwefelsäure, namentlich aus den Zuckerarten, auch andere flüchtige Säuren entstehen, schlossen sich daran Versuche an, die Verseifung mit der zuerst von Freudenberg¹ für diesen Zweck angegebenen und verwendeten p-Toluolsulfosäure. Für eine Einwaage von rund 3 mg reichen 0,25 g p-Toluolsulfosäure völlig aus. Wir zogen es vor, uns p-Toluolsulfosäure selbst darzustellen und bis zur Erreichung des Literaturschmelzpunktes zu reinigen, weil manche im Handel befindliche Präparate nicht voll entsprachen. Im übrigen mußte aber, so wie schon früher beschrieben, auch in diesem Falle der Inhalt der Vorlage quantitativ in ein 50-ccm-Kölbchen umgefüllt und die eine Hälfte mit Jodlösung zur Bestimmung des Schwefeldioxyds und die andere Hälfte mit Phenolphthalein und n_{100} -Salzsäure zur Bestimmung des gesamten Säuregehaltes zurücktitriert werden. Schon bei diesen Versuchen zeigte sich ganz deutlich die Überlegenheit der Toluolsulfosäure gegenüber der Schwefelsäure, denn gerade auf dem Gebiete der Zuckerarten konnten nun meist richtige Werte erhalten werden. Die Schwierigkeiten, die sich dabei einstellten, bezogen wir damals noch lediglich auf die manchmal plötzlich auftretenden Glasfehler.

Der Umstand, daß auch bei der Verseifung mit Toluolsulfosäure Schwefeldioxyd abgespalten wird und man daher genötigt ist, seine Menge, die allerdings weit geringer ist als bei der Verseifung mit Schwefelsäure, zu bestimmen, nötigte bisher noch immer, den Inhalt der Vorlage in den Meßkolben überzuführen und in zwei gleiche Hälften zu teilen, was weder bequem noch der Genauigkeit zuträglich ist. Es ist daher als ein wesentlicher Fortschritt die Erkenntnis zu werten, daß man das gebildete Schwefeldioxyd durch Zwischenschaltung eines mit Glasperlen gefüllten U-Rohres, die mit einer konzentrierten Lösung von primärem Kaliumphosphat nach Sörensen benetzt sind, völlig zurückhalten kann. Allerdings ist es dann notwendig, zu verhindern, daß primäres Kaliumphosphat in das Destillat, sei es durch Verspritzen oder durch Verstäuben gelangt; zu diesem Zweck enthält dieses U-Rohr, wie aus der folgenden Beschreibung und Zeichnung hervorgeht, in dem dem Silberkühler zugekehrten Ende eine 3 cm lange Schicht festgestopfter Glaswolle.

¹ Freudenberg: Z. angew. Chem. Jahrg. 38, Nr. 13, S. 280, 26. März 1925. Hier finden sich auch weitere Literaturnachweise.

Die zweifellos noch vorhandene Unsicherheit veranlaßten den einen von uns (Soltys) die Bedingungen der restlosen Überführung bekannter Mengen von Essigsäure in die vorgelegte $n/100$ -Natronlauge zu studieren. Dazu wurde stets 1 ccm $n/20$ -Essigsäure aus dem Destillationskölbchen nach Passieren des U-Rohres in die Vorlage überzutreiben gesucht, und es ergab sich dabei folgendes:

1. Das Ende des Kühlrohres muß die Oberfläche der vorgelegten $n/100$ -Lauge zum mindesten berühren; ein zu tiefes Eintauchen ist nicht ratsam, weil sonst durch zu starkes Spritzen vielleicht doch Verluste eintreten könnten.

2. Bei Verwendung von Vorlagen aus Jenaer Hartglas erhielt man auch bei sorgfältigster Ausdämpfung wegen der langen Berührungsdauer mit der Flüssigkeit und ihren Dämpfen stets mehr oder weniger große Blindwerte. Nur eine Vorlage aus geblasenem Quarzglas entspricht allen Anforderungen.

3. Vor der Endtitration muß nach Zufügen von einem Überschuß von 1 ccm $n/100$ -Salzsäure durch anhaltendes Kochen auch der letzte Rest von Kohlensäure entfernt werden. Eine Kochdauer von 20 Sekunden hat sich als hinreichend erwiesen. Bei weit längerem Kochen bestünde die Gefahr eines Verlustes an Essigsäure.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich, daß die früher geschilderten, leidlich befriedigenden Ergebnisse nur darauf zurückzuführen waren, daß der Verlust an Essigsäure infolge Nichteintauchens des Kühlers einerseits und der Umstand andererseits, daß trotz Reinigung des Luft- oder Wasserstoffstromes durch Kalilauge und Natronkalk die Kohlensäure nicht ausgeschaltet werden konnte, sich kompensiert haben.

Damit war das letzte Hindernis aus dem Wege geräumt und die elementaren Bedingungen für eine Acetylbestimmungsmethode gegeben, die durch ihre Anwendbarkeit die Grenzen der ursprünglich für allgemein anwendbar gehaltenen Wenzelschen Acetylbestimmung weit übertrifft. Sie liefert Werte, die von den theoretisch berechneten nicht mehr als $\pm 0,5\%$ abweichen, ja ihnen bei einiger Übung noch wesentlich näherkommen.

Im nachstehenden sollen nun die erforderlichen Apparate und die Ausführung einer Analyse geschildert werden, an die sich die Mitteilung einiger Beleganalysen anschließen soll.

Das Destillierkölbchen mit seinem Zubehör.

(Natronkalkrohr, Blasenzähler und Innenschlifftrichter.) (Abb. 39.)

Auf den Hals von 8 cm Länge, 12 mm äußerem und 10 mm innerem Durchmesser folgt eine olivenförmige Erweiterung von 5 cm Länge, die an ihrer weitesten Stelle 35 mm im Durchmesser mißt. An diese ist unter einem Winkel von etwa 20° zum Hals der Einleitungsansatz von 7 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von 9 cm so angefügt, daß deren beide nicht aufgebörtelten,

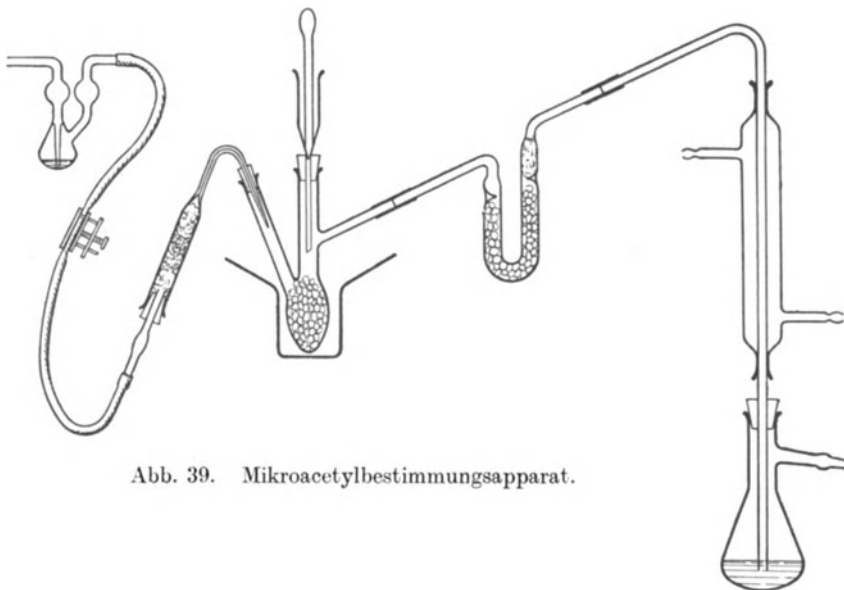


Abb. 39. Mikroacetylbestimmungsapparat.

sondern nur rund abgelaufenen Mündungen in einer Höhe stehen. Auf der anderen Seite trägt der Hals des Kölbchens einen unter etwa 25° gegen die Horizontale aufsteigenden Ansatz von 5 mm Durchmesser und 8 cm Länge. Mehrfache üble Erfahrungen haben gezeigt, daß Destillierkölbchen aus weichem Thüringerglas nur eine sehr kurze Lebensdauer besitzen. Aus diesem Grunde werden von nun ab sowohl die Destillierkölbchen wie auch das später zu beschreibende U-Rohr nur mehr aus Jenaer Geräteglas hergestellt und seitdem überdauern diese Stücke eine stattliche Anzahl von Bestimmungen. Zum Abschluß des Einleitungsansatzes dient das Natronkalkrohr samt Blasenzähler. An ein 8 cm langes Rohr von 11 mm äußerem Durchmesser ist eine Thermometercapillare von 10 cm Länge angesetzt und an ihrem freien Ende fein konisch

verjüngt, so daß ihr konisch auslaufendes Ende höchstens einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ mm und das Lumen an dieser Stelle höchstens $\frac{1}{3}$ mm Durchmesser besitzt. Dieses Rohr wird mit Natronkalk gefüllt und mittels Schlauchstückes an den Einleitungsansatz des Destillierkolbens hakenartig angeschlossen. Das weite Ende des Natronkalkrohres verbindet man mittels eines in einem Kautschukpfropfen steckenden Glasröhrchens und einen darüber gestülpten Kautschukschlauch, der einen Schraubenquetschhahn trägt, mit dem Blasenähler, der es gestattet, im Verlaufe der Vakuumdestillation die Stärke des Gasstromes zu beurteilen und mit dem Quetschhahn zu regeln. In den meisten Fällen läßt man nur Zimmerluft durchstreichen, bei besonders empfindlichen Körpern aber ist vielleicht eine Wasserstoffatmosphäre vorzuziehen, die ohne weiteres durch Verbindung des Blasenählers mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat erzielt wird. Da sowohl bei der Verseifung wie bei der Destillation das Kölbchen in siedendem Wasser erhitzt werden muß und bei den anfänglichen Versuchen diese Erhitzung in Bechergläsern stets zu Mißerfolgen und auch Beschädigungen des Kölbchens geführt hat, nehmen wir von jetzt ab die Erhitzung in einem hutartig geformten Kupfergefäß vor, welches in jeder Richtung befriedigt.

Der zum Verschuß des Kolbenhalses dienende Innenschlifftrichter besteht aus einem $4\frac{1}{2}$ cm langen Rohr von 12 mm Durchmesser, welches konisch verjüngt in ein Röhrchen von 4 mm Durchmesser und 7 cm Länge übergeht. An dem konischen Übergang von dem weiten Teil der Röhre in deren engeren ist ein Glasstab von 8 cm Länge als Verschußstück konisch eingeschliffen. Diese Form des Verschlusses ist einem quergestellten Hahn, wie sie bei Tropftrichtern üblich ist, ob der Entbehrlichkeit jeder Hahnspeise und der absoluten Dichtigkeit gegenüber dem Vakuum unbedingt vorzuziehen.

Das U-Rohr.

Ein U-Rohr mit ungleichen Schenkeln, von denen der eine 8, der andere 11 cm Länge besitzt, geht in Ansatzröhren von 5 bis 6 mm Durchmesser an seinen beiden Enden über. Es enthält in seinen beiden weiten Schenkeln bis zu einer Höhe von 6 cm Glasperlen. Von diesen durch eine Einbuchtung getrennt, befindet sich im längeren Schenkel darüber noch festgestopfte Glaswolle, während am kürzeren Schenkel eine ebensolche Einbuchtung

verhindert, daß eine vorfallende Glaskugel den Eintritt in das Ansatzröhrchen verschließe. Die beiden Ansatzröhrchen sind etwa 6 cm lang und derart gebogen, daß das zum kürzeren Schenkel gehörende und das vom längeren abführende unter einem Winkel von etwa 25° gegen die Horizontale aufsteigen.

Der Silberkühler.

Von einem Silberrohr von $5\frac{1}{2}$ —6 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von 65 cm ist ein 10 cm langes Stück derart hakenförmig abgebogen, daß der lange vertikale Schenkel mit dem kurzen, abgebogenen Teil einen Winkel von etwa 65° einschließt. Von der Abbiegung an, nach unten gerechnet, wird ein 20 cm langes Stück des Silberrohres von einem gewöhnlichen gläsernen Kühlmantel umschlossen, der daran mit zwei Kautschukpfropfen befestigt ist. Der unter dem Kühlmantel vorragende Teil des Silberrohres soll mindestens noch 15—20 cm betragen.

Das Quarzkölbchen.

Zum Vorlegen der Natronlauge und Auffangen des Destillates, sowie für die Durchführung der Endtitration eignet sich nur eine Vorlage aus geschmolzenem Quarz. Im wesentlichen hat sie die Form eines Erlenmaier-Kölbchens von 50 ccm Fassungsraum, dessen Hals eine Länge von $5\frac{1}{2}$ cm besitzt und an der Mündung nur rundgeschmolzen erscheint. In halber Höhe des Halses befindet sich ein 5 cm langer seitlicher Ansatz zum Anfügen des Pumpenschlauches. Der Boden des Kölbchens ist nicht eben, sondern schwach gerundet¹.

Die Ausführung der Acetylbestimmung.

Zur erfolgreichen Durchführung der Acetylbestimmung ist größte Sauberkeit die Grundbedingung.

Das Destillierkölbchen, der Innenschlifftrichter, das U-Rohr, der Silberkühler und das Quarzkölbchen müssen mit destilliertem Wasser sorgfältig gewaschen und an der Saugpumpe getrocknet werden. Die beiden Schlauchverbindungsstücke sind drei- bis viermal mit destilliertem Wasser auszukochen, wobei es vorteil-

¹ Die hier beschriebenen Apparate sind von der Firma Paul Haack, Wien, IX. Garelligasse 4, zu beziehen.

haft ist, das destillierte Wasser mit einigen Tropfen Lackmuskintur blau zu färben; das Auskochen muß so lange fortgesetzt werden, bis die Lösung durch die Schlauchstücke nicht mehr rot gefärbt wird. Nach diesen Vorbereitungen wird die Substanz (3—5 mg), am besten in Pastillenform gepreßt, in das Destillierkölbchen eingewogen und dieses dann mit mehrmals ausgekochten und am Wasserbade getrockneten Glasperlen bis zu den seitlichen Ansätzen gefüllt. Mittels des ausgekochten Gummistückes wird es nun mit dem U-Röhrchen verbunden, dessen Perlen vorher mit einer gesättigten Lösung von primärem Kaliumphosphat benetzt worden sind. Ein Überschuß von Kaliumphosphatlösung muß durch Ausblasen oder besser durch Absaugen mit der Saugpumpe entfernt werden, jedoch so, daß die Glaswolle im U-Röhrchen absolut trocken bleibt, weil sonst Kaliumphosphat in die Vorlage mitgerissen werden kann. Das U-Rohr wird nun mittels des zweiten ausgekochten Gummischlauchstückchens mit dem Silberkühler verbunden. Die Schlauchverbindungen des Kölbchens mit dem U-Rohr und des U-Rohres mit dem Kühler müssen Glas an Glas sitzen. Dann schaltet man das Quarzkölbchen an, das mit $\frac{n}{100}$ -NaOH¹ als Vorlage beschickt ist. Es ist empfehlenswert, die Natronlauge von vornherein mit Phenolphthalein zu versetzen, um bei der Destillation sofort zu erkennen, ob genug Lauge vorgelegt worden ist. Im Falle der Entfärbung hat die Analyse als verloren zu gelten. Der Silberkühler soll anfänglich, während der Verseifung, die Oberfläche der Natronlauge nicht berühren, weil es sonst beim späteren Abkühlen des Kölbchens leicht zum Zurücksteigen der Lauge kommen kann. Schließlich verbindet man noch das Natronkalkröhrchen mit dem Destillierkölbchen, und dieses durch ein längeres Schlauchstück mit dem Blasenähler, der mit Natronlauge beschickt ist. Zwischen Blasenähler und Natronkalkröhrchen ist der Schlauch mittels eines Schraubenquetschhahnes vollständig abgeklemmt. Man setzt nun den Tropftrichter ein, wobei man den Gummistopfen mit einem Tropfen Wasser dichtet.

Zur Durchführung der Verseifung gibt man durch den Tropftrichter 1 ccm 25proz. p-Toluolsulfosäure zu, dichtet den Innenschliff mit einem Tropfen Wasser und erhitzt das Kölbchen in einem Wasserbade 20 Minuten auf 100°, falls das Acetyl am Sauer-

¹ Pregl, „Das Nährungsverfahren“ bei der Bereitung von Normallösungen. Z. anal. Chem. Bd. 69, S. 23. 1925.

stoff hängt; bei N-Acetylverbindungen ist eine Verseifungsdauer von 40 Minuten notwendig.

Nach dieser Zeit kühlt man das Kölbchen durch Eintauchen in kaltes Wasser ab, schiebt das Silberrohr so tief in das Quarzkölbchen, daß es gerade die Oberfläche der Lauge berührt, und schaltet nach dem Abkühlen bei geschlossenem Quetschhahn langsam die Saugpumpe an. Es ist von großer Wichtigkeit, daß die Saugpumpe ein Vakuum von mindestens 15 mm Hg liefert, denn nur in absoluter Dichtigkeit sämtlicher Schlauchverbindungen liegt die Voraussetzung des Erfolges. Der Schraubenquetschhahn wird nun vorsichtig so weit geöffnet, daß den Blasenähler etwa eine Blase pro Sekunde passieren kann. Nach etwa 10 Minuten ist der Inhalt des Kölbchens zur Trockne eingedampft. Man kühlt ihn neuerdings, fügt nach dem Abkühlen durch den Tropftrichter 1 ccm Wasser zu, ohne das Vakuum zu unterbrechen, und destilliert wieder zur Trockne ab, was wiederum ungefähr 10 Minuten in Anspruch nimmt. Ein Teil der Essigsäure befindet sich noch im U-Rohr und muß aus diesem ebenfalls durch Abdestillieren bis zur Trockne in die Vorlage übergeführt werden. Das geschieht durch vorsichtiges Eintauchen des U-Rohres in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas, und zwar so, daß man zuerst nur mit der Oberfläche des heißen Wassers das U-Rohr berührt und es erst dann weiter eintaucht, wenn die Lösung an der untersten Stelle des U-Rohres zur Trockne gekommen ist, weil bei zu raschem Eintauchen Phosphat durch die Glaswolle mitgerissen werden kann. Nachdem das U-Rohr 10 Minuten vollständig in heißes Wasser eingetaucht war, ist die Destillation beendet und man unterbricht das Vakuum durch vorsichtiges Öffnen des Innenschliffes beim Tropftrichter. Darauf entfernt man möglichst rasch den Vakuumschlauch von der Vorlage.

Der Silberkühler wird nun nach Abnehmen des U-Rohres und des Pumpenschlauches entsprechend schräg gestellt und von oben mit destilliertem Wasser ausgewaschen und nach Abnehmen der Vorlage auch der in diese hineinreichende Teil von außen. Die vorgelegte Natronlauge wird mit $\frac{n}{100}$ -Salzsäure neutralisiert. Dann fügt man noch 1 ccm $\frac{n}{100}$ -Salzsäure zu, kocht etwa 20 Sekunden lang und titriert mit Natronlauge noch heiß zurück. Sollte nach dem Aufkochen die Flüssigkeit rot gefärbt sein, so ist der Vorgang mit noch 1 ccm Salzsäure zu wiederholen. Der Endpunkt der Titration mit Natronlauge ist durch das Auftreten der ersten

Spur einer nach dem Umschütteln etwa noch 30 Sekunden bestehenbleibenden Rotfärbung gekennzeichnet.

Berechnung der Analyse:

$$\log \% \text{ Acetyl} = \log \cdot \text{ccm} \cdot \text{verbr. } \frac{n}{100}\text{-NaOH} + \log \text{ Faktor} \\ + 1 - \log \text{ Subst.}$$

$$\text{Faktor} = 0,43023, \quad \log \text{ Faktor} = 63\,370.$$

Analysen.

Heptacetyl — α -methyl — Gentiobiosid. Ber. 46,3% COCH_3 .		
mg Subst.	verbrauchten ccm $\frac{n}{100}$ -NaOH	% COCH_3 gef.
2,275	5,64	46,0
5,193	5,58	46,2
Octacetyl — Gentiobiose. Ber. 50,7% COCH_3		
mg Subst.	verbrauchten ccm $\frac{n}{100}$ -NaOH	% COCH_3 gef.
2,996	3,51	50,4
3,600	4,25	50,8
Pentacetylkatechin. Ber. 43,0% COCH_3 .		
mg Subst.	verbrauchten ccm $\frac{n}{100}$ -NaOH	% COCH_3 gef.
8,418	8,36	42,7
4,773	4,75	42,8

Auch an dieser Stelle möchten wir den Herren Kollegen Helferrich (Greifswald) und Freudenberg (Heidelberg) für die Überlassung wertvoller Acetylverbindungen den besten Dank aussprechen.

XIV. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in kleinen Mengen organischer Substanzen.

a) Nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung.

Für die Bestimmung der Temperatur kleiner Flüssigkeitsmengen ist durch die glänzenden Leistungen der Firma Siebert & Kühn in Kassel in seinem neuen Beckmannschen Thermometer ein so ausgezeichnetes Hilfsmittel geschaffen worden, daß es für mich schon im Jahre 1912 verlockend war, Molekulargewichtsbestimmungen in kleinen Substanzmengen zu versuchen. Wenn wir an seine Berechnung aus der Siedepunktserhöhung denken, so ergibt sich, daß wir durch Herabdrücken der Menge eines Lösungsmittels auch eine proportionale Verminderung der angewendeten Substanzmenge vornehmen können. Außer ihren vorzüglichen Thermometern fertigte mir die genannte Firma auch ein entsprechend verkleinertes Siedegefäß mit

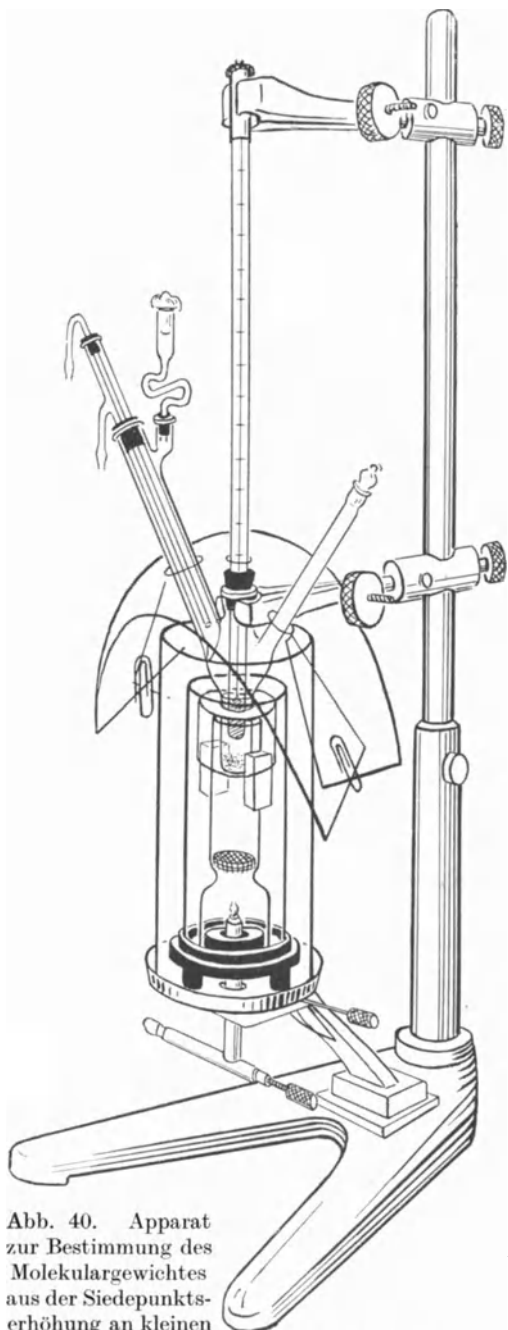


Abb. 40. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunkterhöhung an kleinen Substanzmengen. ($\frac{1}{4}$ natürl. Größe.)

Innenkühler an, in welchem bei Anwendung von etwa 3 g kleinen Platintetraedern 1,5 ccm Flüssigkeit erforderlich waren, um die klein dimensionierte Quecksilberkugel des Thermometers allseits zu umspülen. Bei den Versuchen, nach den bisher angewendeten Prinzipien das Lösungsmittel im Sieden zu erhalten, ergab sich die Unmöglichkeit, eine Konstanz des Siedepunktes zu erzielen. Erst als von dem Prinzip, eine ruhende Luftmasse zu erhitzen, abgegangen und die Versuchsanordnung so gewählt wurde, daß man die in gleichmäßiger Bewegung befindliche Luft erwärmte und am Siedegefäß vorbeistreichen ließ, konnte ein Gleichbleiben der abgelesenen Temperatur innerhalb mehrerer Minuten erzielt werden. Damit waren die Grundlagen für die Konstruktion eines Apparates gegeben, der es gestattet, mit einer einmaligen Eintragung von 7—10 mg Substanz bei 1,5 ccm Lösungsmittel eine Ermittlung des Molekulargewichtes vorzunehmen.

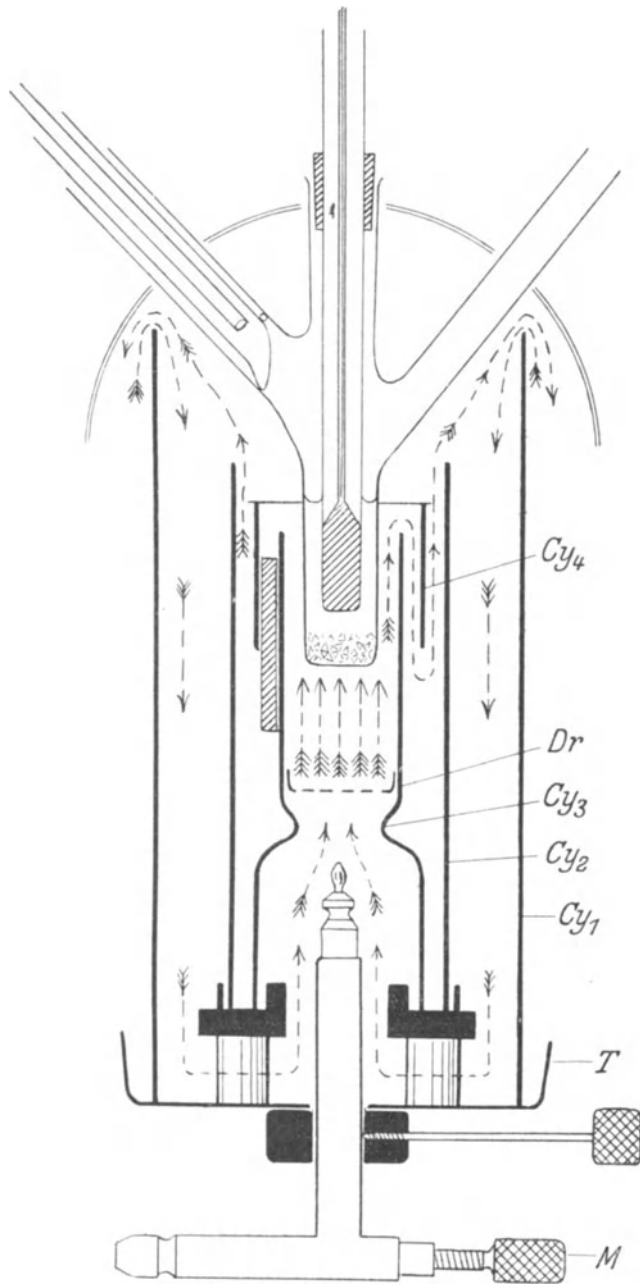


Abb. 41. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunkterhöhung an kleinen Substanzmengen (Durchschnitt). ($\frac{2}{3}$ natürl. Größe.)
T Teller, *M* Mikrobrenner, *Cy*₁, *Cy*₂, *Cy*₃, *Cy*₄ oben mit ange kitteter Glimmerplatte: die 4 Glaszylinder, *Dr* Drahtnetz.

Schon bei den ersten gelungenen orientierenden Versuchen, bei denen ich mich bereits der Mitarbeit des Herrn Professor Dr. H. Lieb erfreute, haben wir, um die Luftkonvektion zu verhindern und dem bewegten Luftstrom eine bestimmte Bahn vorzuschreiben, ineinandergesteckte Glasröhren und Glaszylinder angewendet.

Der heute von mir verwendete Apparat, dessen Gesamtansicht durch Abb. 40 und dessen innere Einrichtung durch Abb. 41 dargestellt wird, besteht im wesentlichen aus einem Stativ, in dem eine Stange vertikal verschoben und festgeklemmt werden kann. An dieser befinden sich zwei Klemmen, von denen die untere das Siedegefaß und die obere das im Siedegefaß steckende Beckmannsche Thermometer faßt. Diese Einrichtung gestattet es, diese beiden wichtigsten Teile des Apparates in den Heizraum einzubringen und daraus zu entfernen, ohne ihre gegenseitige Lage zu verändern.

Die Heizvorrichtung ist auf einem zentral durchlochtem Messingteller T von 90 mm Durchmesser aufgebaut, der mit einem Träger am Stativfuß angebracht ist. An diesem Metallteller ist auf drei Füßen stehend ein ebenfalls durchlochtes, kreisrund abgedrehtes Hartgummistück angeschraubt, welches nach oben drei vorstehende Rillen besitzt. Diese Rillen dienen dazu, zwei Zylinder Cy_2Cy_3 in konzentrischer Lage gegeneinander zu erhalten, während der größte, der äußere Cy_1 , auf dem vorerwähnten großen Metallteller seinen Platz findet. Die Anordnung dieser drei Zylinder ist ohne weiteres aus den beistehenden Zeichnungen ersichtlich. Ihre Dimensionen sind: Der äußere hat eine Höhe von 140 mm und einen Durchmesser von 84 mm, der zweite eine Höhe von 120 mm und einen Durchmesser von 48 mm, der dritte, innerste, ist ein oben abgeschnittener Rundbrenner-Lampenzylinder von 110 mm Höhe und einem Durchmesser von 36 mm an der Basis und von 26 mm im zylindrischen Teil. Über seiner verjüngten Stelle ist ein kreisrundes Kupfer- oder Messingdrahtnetz Dr angebracht, um den hier aufsteigenden Luftstrom in seinem ganzen Querschnitt gleichmäßig zu erwärmen. Über diesen ist an seinem oberen Ende ein vierter einfacher Zylinder Cy von 26 mm Höhe und einem Durchmesser von 36 mm mittels dreier dazwischengelegter Asbestpappestreifen darüberschoben. An seinem oberen Rand ist eine Glimmerplatte mit Wasserglas allenthalben festgekittet. Aus ihrer Mitte ist mit einem passenden Korkbohrer ein zentrales Loch von 16 mm

Durchmesser ausgebohrt, in das der zu erhitzende Teil des Siedegefäßes streng hineinpaßt.

Durch die zentrale Bohrung des Metalltellers sowie des Hartgummistückes kann von unten her ein fein regulierbarer Mikrobrenner mit entleuchteter Flamme bis etwa 15 mm unter das Drahtnetz eingeführt werden.

Bei der Zusammenstellung des Apparates hat man zuerst über den innersten Lampenzylinder den kurzen vierten Zylinder Cy_4 , wie er früher genannt wurde, mit den drei Asbeststreifen so anzu bringen, daß die Glimmerplatte vom oberen Rand des Lampenzylinders etwa 8—10 mm absteht. Nach Aufsetzen aller Zylinder auf ihre entsprechenden Unterlagen ist es vorteilhaft, sogleich die Flamme anzuzünden, damit die Glaszylinder rechtzeitig durchwärmt werden, während man mit der Herstellung und Wägung der Pastillen beschäftigt ist. Für die Ausführung der Bestimmung klemmt man das zuvor mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol gewaschene und in einem erwärmten Luftstrom getrocknete Siedegefäß in die untere Klemme, beschickt es mit den unmittelbar zuvor ausgeglühten Platintetraedern, setzt das Beckmannsche Thermometer mit dem gut eingepaßten Kork ein und befestigt sein oberes Ende in die obere Klemme, wobei man zu beachten hat, daß der Abstand des Quecksilbergefäßes bis knapp an die Tetraeder heranreicht, ohne sie zu berühren. Dann lüftet man neuerdings die obere Klemme, entfernt das Beckmannsche Thermometer, um aus einer ausgewogenen Pipette 1,5 ccm Lösungsmittel auf die Platintetraeder zu bringen, verschließt sofort durch Aufsetzen des Thermometers und setzt den Kühler in Tätigkeit. Durch Verschieben des Stabes mit den beiden Klemmen bringt man nun den zu erhitzenden Teil des Siedegefäßes, der sich bisher höher und seitlich vom aufsteigenden heißen Luftstrom befunden hat, über das zentrale Loch der Glimmerscheibe und senkt ihn dort so weit ein, daß das Siedegefäß von der Glimmerplatte in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus allseits fest umschlossen wird. Bei weiterem Senken des Siedegefäßes verschiebt sich der vierte Zylinder infolgedessen über den dritten etwas nach unten.

Der Weg, den die Luft aus dem Apparate infolge der Heizung nimmt, ist aus Abb. 41 deutlich zu entnehmen, ebenso wie der Umstand, daß die gesamte Apparatur von unten und von der Seite gegen Luftströmungen völlig gesichert ist, und daß sie von

oben her des Schutzes entbehren würde, wenn man nicht einen solchen in Form einer durchsichtigen Celluloidplatte anbrächte. Diese stellt ein Rechteck von 200 mm Länge und 130 mm Breite dar, in dessen Längsmittle drei kreisrunde Löcher mit dem Korkbohrer in einer gegenseitigen Entfernung von je 35 mm für den Durchtritt der drei vom Siedegefaß nach oben ragenden Teile ausgestochen sind. Um diese Celluloidplatte über den Apparat stützen zu können, sind von der Mitte ihrer Schmalseiten bis zu den beiden seitlichen Löchern Schnitte geführt und ein dritter von der Mitte der einen Längsseite bis zum mittleren Loch. Nach Aufbringen derselben werden die beiden seitlichen Schnittränder übereinandergezogen und mit üblichen Briefklemmen, wie aus der Zeichnung ersichtlich, befestigt.

Für die Erreichung gleichmäßigen Siedens ist eine Reihe von Bedingungen zu beobachten. Die Regulierung der Flamme hat stets so zu erfolgen, daß man bei maximal aufgedrehtem Mikrobrenner den Haupthahn, dem das Gas entnommen wird, so weit drosselt, daß die Mikroflamme sichtlich klein wird. Zweitens ist es gut, in den Verlauf der Schlauchleitung eine Quetschhahnregulierung zu verlegen, am besten, indem man in das Schlauchstück, über dem der Quetschhahn angebracht wird, ein Stück Watte oder einige Bindfäden einlegt. Diesen Quetschhahn drosselt man so weit, daß man dadurch noch weiter die schon durch den Haupthahn kleingemachte Mikroflamme eben merklich verkleinert. Zum Schlusse erst bedient man sich der feinen Schraubenregulierung am Mikrobrenner *M* selbst, um eine noch weitere, eben merkliche Verkleinerung der Flamme zu erzielen. Ich habe überdies noch in den Verlauf der Gasleitung einen kleinen Druckregler nach Art des Druckreglers bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung eingeschaltet, allerdings mit dem Unterschiede, daß diesem das axiale lange Röhrchen im Innern fehlt.

Von größter Wichtigkeit für die Erzielung konstanten Siedens ist der Innenkühler. Kommt es nämlich zum tropfenweisen Rückfluß von kondensiertem Lösungsmittel, so hat das unbedingt ein jedesmaliges Sinken der Temperatur zur Folge. Diese Erscheinung ist natürlich bei höher siedenden Lösungsmitteln besonders deutlich und störend. Hat die Spitze des Innenkühlers daher im Innern des Apparates einen größeren Spielraum, so wird jede Berührung des Apparates eine Änderung der Lage dieser Spitze und damit

ein Abreißen der rücklaufenden Flüssigkeit zur Folge haben können. Durch Anschmelzen von Glaströpfchen oder noch besser, durch Anschmelzen eines kurzen Platindrahtstückes an die Spitze des Kühlers ist eine Unterbrechung des kontinuierlichen Rückflusses zu umgehen.

Der Schutz des Apparates gegen Luftströmungen ist so groß, daß heftige Bewegungen mit einem Tuch in unmittelbarer Nähe keinerlei Änderungen des Thermometerstandes hervorrufen. Hingegen beeinflußt ihn die Sonnenbestrahlung, namentlich wenn sie intermittierend erfolgt. Daher führen wir diese Bestimmungen stets vor direktem Sonnenlicht geschützt aus.

Vom Beginne des Siedens an bis zur Erreichung eines gleichbleibenden Standes des Quecksilberfadens, den man mit der Lupe, wie wir sie auch beim Mikroazometer verwenden, beobachtet, verläuft in der Regel ein Zeitraum von 15 Minuten, weil die Glasmassen der Zylinder erst in dieser Zeit eine gleichmäßige Durchwärmung erfahren. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei stärkerem Sieden nicht nur die Temperatur rascher konstant wird, sondern auch die Werte besser ausfallen. Vor jeder Ablesung überwindet man die Trägheit des Quecksilbers durch leises Klopfen mit einem Glasstab, der mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen ist, oder abwechselnd mit zwei Fingern. Findet man durch mehrere Minuten den Stand des Quecksilbers bis auf $0,002^\circ$ gleich, so schreitet man an die Eintragung der zuvor schon in Pastillenform abgewogenen Substanz.

Für die Herstellung von kleinen Pastillen war die Konstruktion einer entsprechenden Pastillenpresse (Abb. 42a, b, c) erforderlich, die nach meinen Angaben vom Universitätsmechaniker F. X. Eigner in Innsbruck ausgeführt worden ist. Sie besteht aus drei Teilen, erstens einer kreisrunden Grundplatte von 45 mm Durchmesser, die oben eben poliert ist; zweitens einer ebenso großen Stahlplatte von 9 mm Dicke mit einem zentral ausgebohrten glattwandigen Loch von 2 mm Durchmesser, das sich nach oben hin trichterförmig erweitert. Legt man diese Platte auf die Grundplatte auf, mit der trichterförmigen Erweiterung nach oben, so wird ihre axiale Bohrung unten durch die Grundplatte abgeschlossen. Durch Einbringen der Substanz in das Bohrloch von der trichterförmigen Erweiterung aus und einmaliges Nachstopfen mit dem in die Bohrung genau passenden Zapfen des mit einem Griff

ausgestatteten Stopfers gelingt es, durch verhältnismäßig leichten Handdruck eine fest zusammenhaltende Pastille in den Raum zu pressen. Um sie aus der Pastillenkammer zu entfernen (Abb. 42 c), schiebt man einen 8 mm breiten Metallring zwischen die Grundplatte und die die Pastille in ihrem Innern tragende Platte, stößt die Pastille mit einem kurzen Schlag auf den Stopfer durch, worauf sie innerhalb des Ringes auf die Grundplatte zu liegen kommt. Gegenwärtig wird die Grundplatte mit dem Ring in einem Stück hergestellt, so daß ihre ebene Fläche beim Pressen, die geränderte beim Herausschlagen der Pastille nach oben zu liegen kommt.

Es hat sich gezeigt, daß der Anfänger bei Gebrauch der beschriebenen Pastillenpresse übermäßige Gewalt anwendet und überdies nicht axial drückt, so daß meist der Zapfen des Stopfers abbricht. Um diesem Übelstande abzuhelpen, verfertigte mir Herr Mechaniker Anton Orthofer die aus beiliegender Abbildung ohne weiteres verständliche Pastillenpresse (Abb. 43), die eine Führung für den Stopfer besitzt und daher seitliches Abknicken verhindert.

Um das Liegenbleiben der Pastille im seitlichen Rohre zu vermeiden, empfiehlt es sich, die gewogene Pastille in ein Röhrchen mit 3—4 mm Durchmesser und 15 mm Länge überzuführen, das an seinem geschlossenen Ende eine kleine seitliche Ausbuchtung trägt und an das überdies ein etwa 150 mm langer, 1 mm dicker Glasfaden angeschmolzen ist (Abb. 44). Man führt es möglichst tief in das seitliche Rohr ein und zwingt die Pastille durch Drehen zum Herausfallen.

Erfahrungsgemäß empfiehlt es sich, in dieser Weise Pastillen im Gewichte von 7, höchstens 10 mg anzufertigen. Sie werden in Substanzröhrchen, wie sie bei der Stickstoffbestimmung Verwendung finden, mit einer Genauigkeit von nur 0,01 mg gewogen, und die erste sofort in den Apparat eingetragen, sobald der Siedepunkt konstant geworden ist. Nach erfolgter Lösung steigt der Siedepunkt erst allmählich, dann rasch und stellt sich sofort wieder unverrückt ein, was in längstens 2—3 Minuten der Fall ist. Danach trägt man die zweite Pastille ein, so daß also die eigentliche Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz mit zwei Eintragungen, wenn alle Versuchsbedingungen korrekt sind, in längstens 5—6 Minuten beendet ist.

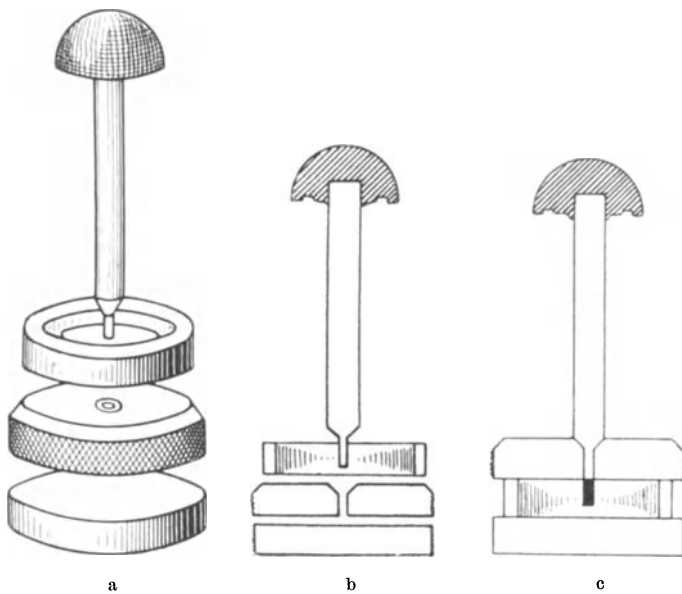


Abb. 42. a) Pastillenpresse, Ansicht, b) Durchschnitt, c) Auspressen der fertigen Pastille. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

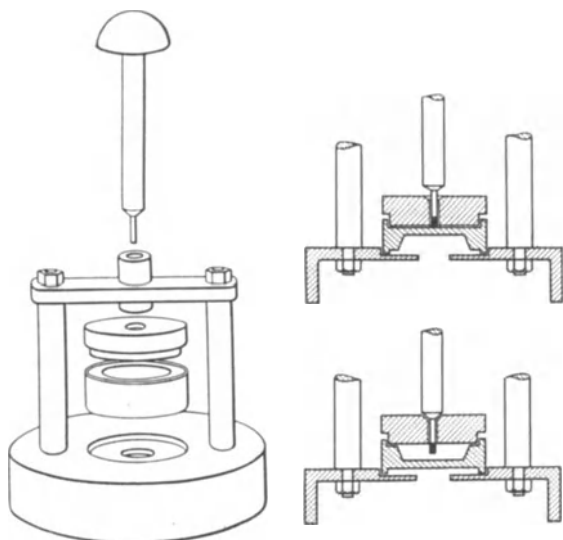


Abb. 43. Neue Pastillenpresse mit Führung.



Abb. 44. Einfüllröhrchen. (Natürl. Größe.)

Da die Wiedergewinnung der gelösten Substanz nach einer solchen Bestimmung heutzutage keinerlei Schwierigkeiten mehr bietet, wird es in den meisten Fällen möglich sein, nach erfolgtem Umkrystallisieren des Gewonnenen noch über ein Material von 12—15 mg zu verfügen, in dem alle Elemente bestimmt werden können. Welchen wissenschaftlichen Wert die so erreichte Möglichkeit besitzt, nicht nur die elementare Zusammensetzung, sondern sogar die Größe des Molekulargewichtes einer geringen Menge einer überaus wertvollen Substanz zu ermitteln, bedarf wohl keiner näheren Begründung.

Über die Berechnung des Molekulargewichtes siehe S. 241.

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Äthylalkohol als Lösungsmittel.

$$L = 1,175$$

$$K = 11,5$$

Naphthalin, Mol.-Gew.: 128.

$$s_1 = 14,44 \text{ mg}$$

$$= 0,112$$

$$M_1 = 126$$

$$s_2 = 28,42 \text{ mg}$$

$$= 0,211$$

$$M_2 = 132$$

Biliansäurediäthylester, Mol.-Gew.: 506.

$$s_1 = 14,00 \text{ mg}$$

$$= 0,028$$

$$M_1 = 489$$

$$s_2 = 22,31 \text{ mg}$$

$$= 0,044$$

$$M_2 = 496$$

II. Benzol als Lösungsmittel.

$$L = 1,34 \text{ g}$$

$$K = 26,7$$

Azobenzol Mol.-Gew.: 182.

$$s_1 = 9,67 \text{ mg}$$

$$= 0,102$$

$$M_1 = 189$$

$$s_2 = 22,57 \text{ mg}$$

$$= 0,245$$

$$M_2 = 184$$

Methylbenzanthrachinon Mol.-Gew.: 272.

$$s_1 = 10,28 \text{ mg}$$

$$= 0,079$$

$$M_1 = 259$$

$$s_2 = 17,71 \text{ mg}$$

$$= 0,128$$

$$M_2 = 276$$

III. Eisessig als Lösungsmittel:

$$L = 1,598 \text{ g}$$

$$K = 30,0$$

Anthrachinon Mol.-Gew.: 208.

$$s_1 = 11,68 \text{ mg}$$

$$= 0,107$$

$$M_1 = 205$$

$$s_2 = 20,46 \text{ mg}$$

$$= 0,191$$

$$M_2 = 201$$

Diphtaloyl-o-Naphthylendiamin Mol.-Gew.: 418.

$$s_1 = 12,43 \text{ mg}$$

$$= 0,055$$

$$M_1 = 424$$

$$s_2 = 19,83 \text{ mg}$$

$$= 0,091$$

$$M_2 = 409$$

IV. Aceton als Lösungsmittel:

$$L = 1,20 \text{ g}$$

$$K = 16,7$$

Azobenzol Mol.-Gew.: 182.

$$s_1 = 8,30 \text{ mg}$$

$$= 0,063$$

$$M_1 = 183$$

Verbindung $C_{18}H_{16}N_2O$ Mol.-Gew.: 276.

$$s_1 = 13,11$$

$$= 0,066$$

$$M_1 = 276$$

$$s_2 = 15,50$$

$$= 0,110$$

$$M_2 = 196$$

$$s_2 = 23,94$$

$$= 0,113$$

$$M_2 = 295$$

b) Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach A. Rieche¹.

Während das früher beschriebene Verfahren für niedrig siedende Lösungsmittel, wie Äther, Aceton und Alkohol, den Vorzug verdient, eignet sich für höher siedende Lösungsmittel, wie Benzol, Wasser, Pyridin und Eisessig, ganz besonders der Apparat von A. Rieche (Abb. 45), obwohl er 4 ccm Lösungsmittel und daher Substanzmengen von 15—25 mg erfordert. Auch eine vorübergehende Überhitzung des Beckmannschen Thermometers ist fast ausgeschlossen, weil es ständig von einer Mischung der siedenden Flüssigkeit und ihrer Dämpfe umspült wird. Das im Kölbchen *K* (Abb. 45) siedende Lösungsmittel nebst Dampf wird ständig aus einer Düse *D* gegen das Thermometer gespritzt; während sich der Dampf am Kühler kondensiert, sinkt der flüssige Anteil in das Siedegefäß durch das Fallrohr *F* zurück. Dort sitzt ein kleiner Bremskegel *B*, der verhindert, daß die Flüssigkeit den umgekehrten Weg nimmt. Die Erhitzung erfolgt über einem Asbestdrahtnetz mit einem Mikrobrenner. Zur Hintanhaltung des Siedeverzuges

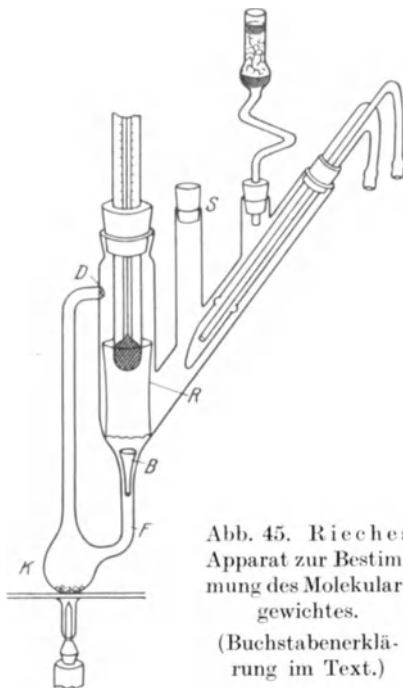


Abb. 45. Rieches Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes.
(Buchstabenerklärung im Text.)

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. Bd. 59, S. 2186. 1926.

dienen 0,3 g Platintetraeder, und den Schutz gegen Luftströmungen besorgt ein einfacher Pappzylinder. Da in diesem Apparat ein gewisser Teil des Lösungsmittels stets unterwegs ist, sind die ermittelten Werte meist etwas zu niedrig, aber höchstens um 5%.

Für die Ausführung einer Bestimmung bringt man in den gereinigten und getrockneten Apparat die Platintetraeder, setzt den Bremskegel und das Thermometer mittels eines dicht schließenden Korkes genau und zentriert so ein, daß seine Quecksilberkugel im inneren Rohrzyylinder *R* verschwindet, wobei sein tiefster Punkt bis etwa 5 cm unter den oberen Rand des Apparates hineinreicht. Das Ganze klemmt man in ein Stativ über einem Asbestdrahtnetz fest und umgibt es mit einem stehenden Pappzylinder. Mit einer ausgewogenen Pipette werden 4 ccm Lösungsmittel beim Tubus *S* eingefüllt, der mit einem Kork verschlossen wird; man verschließt den zweiten Tubus mit einem Chlorcalciumröhrchen und bringt den außen völlig trockenen Kühler so an seinen Platz, daß er nirgends die Wand berührt. Genau unter der Mitte des auf dem Drahtnetz aufruhenden Siedegefäßes befindet sich in einer Entfernung von 1—3 cm der Mikrobrenner, dessen leuchtende Flammenspitze das Drahtnetz eben schwach berührt. Wird zu stark geheizt, dann zeigt sich, daß die Flüssigkeit nur in das Fallrohr in die Höhe siedet, ohne daß die Düse bläst; das Thermometer erreicht dabei auch keine Konstanz. Man behebt diesen Übelstand dadurch, daß man die Flamme verkleinert und näher an das Drahtnetz heranbringt.

Wenn die Temperatur durch 5 Minuten hindurch auf $0,002^{\circ}$ konstant geblieben ist, wird durch den Tubus *S* die erste Pastille im Gewichte von 15—25 mg eingeworfen. Bei der Einwaage ist nur eine Genauigkeit von 0,1 mg erforderlich. Nach 2—3 Minuten erfolgt die zweite Ablesung der Temperatur. Bleibt diese durch weitere 2 Minuten konstant, dann erfolgt die Eintragung der zweiten Pastille und darauf die dritte Ablesung der Temperatur, wenn diese wieder durch 2—3 Minuten konstant geblieben ist.

Um zu vermeiden, daß namentlich bei Verwendung von Pyridin und Eisessig die Thermometerkugel durch die manchmal in das Fallrohr in die Höhe siedende und aufspritzende Flüssigkeit getroffen wird, zieht man das Thermometer so weit in die Höhe, daß sich die Thermometerkugel nur 1—2 cm unter der Düse befindet.

c) Die Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsapparat nach K. Rast¹.

Es ist ein bleibendes Verdienst von K. Rast, gezeigt zu haben, daß der Campher im Vergleich mit anderen Lösungsmitteln sich einerseits durch eine außerordentlich hohe molekulare Schmelzpunktsdepression, andererseits durch ein meist überlegenes Lösungsvermögen auszeichnet. Während die Schmelzpunktsdepression für 1 Mol. gelösten Stoffes im Kilogramm Benzol 5° , Eisessig $3,9^{\circ}$, Wasser $1,86^{\circ}$ beträgt, erreicht die molekulare Schmelzpunktsdepression bei Verwendung von Campher als Lösungsmittel den Wert von 40° . Daher war es Rast möglich, ein Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung auszuarbeiten, welches an Einfachheit der Mittel und an Kleinheit der erforderlichen Mengen alle anderen üblichen überbietet; denn man benötigt dazu weder einen besonderen Apparat noch ein Beckmannsches Thermometer. Ein gewöhnlicher Schmelzpunktsapparat reicht für die Temperaturbestimmung in diesem Falle vollkommen aus. Der einzige Luxus, den wir uns dabei leisten, ist ein in fünftel Grade geteiltes Thermometer für die Strecke von 120 — 180° . Die erforderlichen Substanzmengen sind $0,2$ bis höchstens $0,3$ mg und liefern verblüffend genaue Werte für das Molekulargewicht.

Bei Substanzen, die sich ausnahmsweise in Campher nicht lösen, oder sich bei 170° bereits zersetzen, läßt sich selbstverständlich dieses Verfahren nicht anwenden.

Erfordernisse.

1. Ein schönes, fehlerfreies Stück natürlichen oder synthetischen Camphers wird unter Besprengen mit etwas Äther in einer Reibschale zu einem gleichmäßigen Pulver zerrieben. Nachdem es in dünner Schicht auf Papier ausgebreitet und vor Staub geschützt, mehrere Stunden gelegen ist, dunstet der Äther vollständig ab, und man erhält den Campher als homogenes Pulver (Camphora trita), an dem man den Schmelzpunkt und unter Verwendung einwandfrei reiner, bekannter Substanzen die molekulare Gefrierpunktsdepression ein für allemal bestimmt. Ein gegenwärtig bei uns in Verwendung stehendes Präparat zeigt z. B. den Schmelzpunkt von $176,4^{\circ}$ und eine molekulare Gefrierpunktsdepression von 38° .

¹ Rast, K.: Ber. dtsch. chem. Ges. Bd. 55, S. 1051 u. 3727. 1922.

2. Schmelzpunktcapillaren, die man sich aus alten, zuvor gereinigten Reagensgläsern vor der Gebläseflamme konisch zieht. Bei einer Länge von etwa 4 cm soll das engere Ende, das zuerst zugeschmolzen wird, ein Lumen von etwa 2 mm haben, das weitere mindestens ein solches von 3 mm (Abb. 46 I). Man bemühe sich, beim Zuschmelzen des engeren Endes womöglich eine schön gerundete Halbkugel und weder eine Spitze noch einen dicken Glas-tropfen zu bilden. Es empfiehlt sich, solche Capillaren in größeren Mengen vorrätig zu halten und ganz besonders für die nachträglich zu beschreibende Einbringung fester Substanzen noch folgende Hilfscapillaren und Glasstäbchen in Vorrat herzustellen. Für die Einbringung der Substanz bedarf man gewöhnlicher Schmelzpunktcapillaren von $\frac{1}{2}$ mm, höchstens 1 mm lichter Weite und einer Länge von mindestens 5 cm. Dazu gehören Glasstäbchen, 6 cm lang, mit denen man eben noch leicht durch das Lumen der Capillaren durchfahren kann.

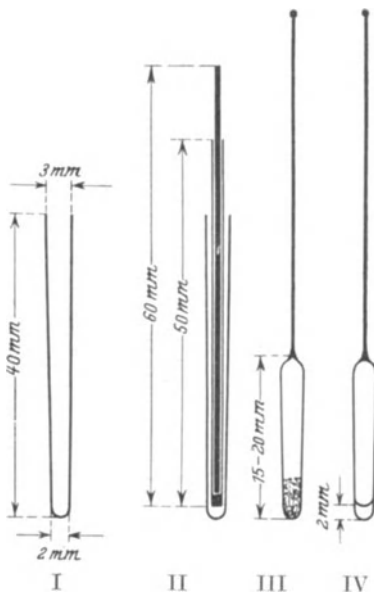


Abb. 46. I Die Capillare zur Molekulargewichtsbestimmung nach Rast. II deren Beschickung, III nach dem Abschmelzen, IV nach dem Schmelzen und Wiedererstarren des Inhaltes.

ebenfalls in einer Länge von 5 cm und dazugehörige Glasstäbchen in der Länge von mindestens 6 cm, die ebenfalls leicht durchgeschoben werden können.

Die Ausführung.

Die zuvor auf das genaueste gewogene konische Capillare stellt man vertikal in die Bohrung eines Korkes oder in ein Tarafläschchen und bringt den Körper, dessen Molekulargewicht bestimmt werden soll, in der Menge 0,2 bis höchstens 0,3 mg so ein, daß man sie frei bis auf den Boden der Capillare fallen läßt und daß nichts an den Wänden hängenbleibt. Leichter ist diese Bedingung zu erfüllen, wenn man die Substanz in die früher beschriebene Schmelzpunkts-

capillare von 0,5 mm lichter Weite durch deren Aufstoßen auf ein Uhrglas in der Höhe von 1—2 mm einpreßt, diese Capillare außen sorgfältig abwischt und sie nun bis auf den Boden der konischen einführt, um dort ihren Inhalt mit dem dazugehörigen Glasstäbchen auszustoßen (Abb. 46 II). Nun erfolgt die zweite Wägung. Auf die am Boden befindliche Substanz bringt man etwa die zehnfache Menge Campher. Auch hier empfiehlt es sich, den auf einem Uhrglas befindlichen Campher zuerst durch Aufstoßen der weiteren Schmelzpunktcapillare in der Höhe von etwa 3—4 mm einzupressen und wie früher beschrieben, in die konische Capillare zu übertragen. Unter Umständen ist man genötigt, beim Nachkontrollieren auf der Waage noch ein zweites Mal Campher mit der Capillare in der geschilderten Weise einzuführen, um annähernd die zehnfache Menge der abgewogenen Substanz zu erreichen. Jedenfalls vermeide man es, beim Ausstoßen des Camphers mit dem Glasstäbchen bis in die abgewogene Substanz im Grunde vorzustößen, weil dadurch schwere Fehler entstehen können. Nun erfolgt die dritte Wägung, aus der man die genaue Camphermenge erfährt. Hierauf läßt man die konische Capillare in ihrer Mitte über kleiner Flamme bis zum Verschuß zusammenfallen und zieht einen nicht zu dünnen Faden von 4 cm Länge aus. Der hohle Teil mit der abgewogenen Füllung soll eine Länge von etwa 15 mm haben (Abb. 46 III).

In einem kleinen Kölbchen erwärmt man konz. Schwefelsäure bis auf einige Grade über dem Schmelzpunkt des Camphers. Man erfaßt die abgeschmolzene Capillare an dem ausgezogenen Glasfaden, taucht den hohlen Teil ein, und durch energische Quirlbewegungen bringt man unter Kontrolle der Lupe die Substanz zur völligen Lösung. Nach dem Abkühlen (Abb. 46 IV) befestigt man die Capillare mit ihrem Glasfaden am Schmelzpunktthermometer, führt beides in den Schmelzpunktsapparat ein und beginnt nun unter ständiger Kontrolle mit der Lupe das Verhalten des Schmelzgutes zu beobachten. Die Temperatur des Schmelzbades soll pro Minute nicht um mehr als 2° steigen, man erhitzt daher am besten mit der Sparflamme des Bunsenbrenners; einige Grade unter dem Schmelzpunkt verwandelt sich der Inhalt der Capillare in eine trübe Flüssigkeit, in welcher mit der Lupe ein feines Krystallskelett wahrnehmbar ist. Während es anfänglich die ganze Flüssigkeit durchsetzt, verschwinden die Krystalle bei steigender Tem-

peratur von oben her, die letzten, am Boden liegenden, in der Regel mit einer kleinen Wirbelbewegung. In diesem Augenblick liest man die Temperatur auf $0,5^\circ$ genau ab. Dann kühlt man ab, wiederholt die Beobachtung und kontrolliert so die erste Ablesung.

d) Die Molekulargewichtsbestimmung an flüssigen Körpern nach A. Soltys.

In jüngster Zeit hat Dr. Arnulf Soltys die verfeinerte Methode der Rast'schen Molekulargewichtsbestimmung auch auf Flüssigkeiten ausgedehnt. Vor ihm hat bereits Houben¹ das erste von Rast beschriebene Verfahren auf Flüssigkeiten angewendet, bei dem größere Substanz- und größere Kampfermengen erforderlich sind. Soltys vermeidet das Hängenbleiben auch der geringsten Flüssigkeitsspuren an der Innenwand der gewogenen Schmelzpunktscapillare dadurch, daß er die Einführung der darin abzuwägenden Flüssigkeit mit einem Glasröh-

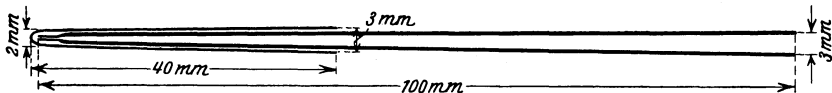


Abb. 47. Einführen der Flüssigkeit in die Schmelzpunktscapillare.

chen vornimmt, die an ihrem Ende plötzlich zu einer haarfeinen 1,5—2 mm langen Capillare ausgezogen ist. Man bereitet sich diese Einfüllröhrchen am einfachsten durch Ausziehen eines entsprechend dimensionierten gewöhnlichen Biegerohres, weil deren Herstellung aus dünnwandigen Capillaren Schwierigkeiten bereitet. Die haarfeine Capillare füllt man durch Eintauchen in die betreffende Flüssigkeit, wischt sie außen ab, führt sie in die Schmelzpunktscapillare bis zum Boden so ein, daß die Auslaufspitze nirgends die Seitenwand berührt und bläst ihren Inhalt, der auf 0,2—0,3 mg bemessen sein soll, auf dem Boden aus (Abb. 47). Nach der rasch auszuführenden zweiten Wägung wird die erforderliche Menge Kampfer eingebracht und nun weiter verfahren, wie bereits früher für feste Körper angegeben; man unterlasse es lediglich, die Substanz durch Quirlen in einem Vorbade zu mischen, weil sonst leicht Flüssigkeitsspuren im oberen Ende der zugeschmolzenen Capillare hängenbleiben können und falsche

¹ Journ. f. prakt. Chem., Bd. 105, S. 27. 1922/23.

Depression ergeben. Dadurch, daß sich der Campher mit der Flüssigkeit vollsaugt, ist die Mischung von vornherein so gut, daß der Schmelzpunkt schon nach dem ersten Schmelzen und Wiedererstarrenlassen im Schmelzpunktapparat selbst, konstant ist.

Das Molekulargewicht sehr leicht flüchtiger Substanzen, wie Benzol oder Alkohol, oder solcher, die die Eigenschaft haben, an den Glaswänden hochzukriechen, wie Eisessig, kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, weil Verluste, besonders bei Zuschmelzen der Capillare nicht sicher zu vermeiden sind.

Analysen.

Subst.	mg Subst.,	mg Campher	Depression	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
Anilin	0,323	3,479	37,6	94	93
	0,388	5,944	26,6	93	93
Nitrobenzol	0,531	4,703	33,8	127	123
	0,237	4,599	15,7	125	123

Die Berechnung erfolgt nach der gewöhnlichen Formel, $M = \frac{1000 \cdot s \cdot k}{L \cdot \Delta}$, worin s die abgewogene Substanzmenge im mg, k die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des verwendeten Campherpräparates, L die Menge des abgewogenen Camphers in mg, Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung bedeuten.

XV. Die Mikropolarisation nach Emil Fischer¹.

Die ersten Versuche, das optische Drehungsvermögen an kleinsten Substanzmengen zu bestimmen, wurden im Laboratorium von F. Emich ausgeführt².

Erst Emil Fischer hat dem Verfahren eine Form gegeben, die es leicht und allgemein anwendbar macht. 5—10 mg der zu untersuchenden Substanz werden in kleinen Glasfläschchen mit tadellos eingeriebenem Stöpsel eingewogen, hierauf das erforderliche Lösungsmittel zugefügt und wieder gewogen. Daraus ergibt sich ohne weiteres der Prozentgehalt der gewogenen Lösung. Um die Konzentration derselben zu ermitteln, ist die Kenntnis der Dichte notwendig. Zu deren Bestimmung benützte Emil Fischer ein kleines Pyknometer. Die Polarisationsröhren haben einen

¹ Fischer, Emil: Ber. dtsch. chem. Ges. Bd. 44, S. 129. 1911.

² Donau: Monatshefte f. Chemie Bd. 29, S. 333. 1908.

inneren Durchmesser von 1,5 mm und sind ganz mit Hartgummi zwecks Abhaltung des seitlichen Lichtes umkleidet. In neuerer Zeit liefert die Firma Schmidt und Haensch in Berlin über Anregung von H. Naumann¹ auch Mikropolarisationsröhren aus schwarzem Glas mit Mattierung, wodurch die die Ablesung störenden Rohrreflexe, die bei dem früheren farblosen Rohre häufig auftraten, in Wegfall kommen. Sie fassen bei 5 cm Länge 0,1 cm, bei einer Röhrenlänge von 10 cm 0,2 cm. Die luftblasenfreie Füllung dieser Polarisationsröhren erfordert die Übertragung der Lösung mit feinen und lang ausgezogenen Capillaren, die bei vertikalem Stand der Röhre bis auf den Grund der Röhre eingeführt werden müssen. Eine von mir stammende Vereinfachung besteht darin, daß man diese Einfüllcapillaren durch Anbringen einer bau-

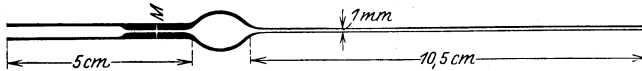


Abb. 48. Einfüllpyknometer.

chigen Erweiterung über dem capillaren Teil und einer zweiten, mit Ringmarke versehenen capillaren Verengung oberhalb dieses in ein Einfüllpyknometer verwandelt, mit dem man zuerst die Dichte an der Waage bestimmt und danach ohne Benützung eines anderen Gefäßes die Einfüllung vornimmt (Abb. 48).

Die gefüllte Röhre wird in den Mikropolarisationsapparat von Schmidt und Haensch in Berlin eingelegt, worin sich etwa trübe Flüssigkeiten nach einiger Zeit durch Senkung klären. Es ist ein Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld, an dem die Beleuchtung fix angebracht ist. Sie besteht aus einer Nernstlampe, aus deren Licht nach dessen spektraler Zerlegung, die gewünschte Strahlengattung, in der Regel die der Fraunhofer'schen Linie *D* herausgeholt wird. Leider erhält man heutzutage keine Nernstlampe mehr nachgeliefert; wir behelfen uns vorläufig mit einer Glühlampe mit linearem Glühfaden. Die neueren Apparate werden mit einer anderen Lichtquelle ausgestattet. Die auf $0,01^\circ$ mögliche Ablesung ist bei passender Einstellung der einzelnen Teile, aber auch im 10-cm-Rohr noch so scharf, daß der mittlere Fehler nur $0,02^\circ$ beträgt.

¹ Naumann, H.: Mikropolarisationsröhren mit mattierter Wandung. Biochem. Z. Bd. 211, S. 238. 1929.

XVI. Notizen über die Reinigung kleiner Substanzmengen.

Auch der Mikroanalytiker kommt öfter in die Lage, Reinigungsoperationen an kleinen Substanzmengen vorzunehmen. Ist das Material in einigen Zentigrammen vorhanden, so sind dafür Verfahren bereits allenthalben bekannt und in Übung. Handelt es sich aber darum, mit noch kleineren Substanzmengen sein Auslangen finden zu müssen, so ist noch größere Vorsicht und zweckmäßigere Auswahl des einzuschlagenden Weges erforderlich, um die unvermeidlichen Verluste auf das kleinste Maß zu beschränken. Es ist nicht meine Absicht, im nachfolgenden eine erschöpfende Darstellung in dieser Richtung zu geben; im Gegenteil, an die Spitze dieser Erörterungen stelle ich den Hinweis auf Emichs Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., München: J. F. Bergmann 1926, wo diese Frage erschöpfend behandelt wird. An dieser Stelle sollen nur jene Verfahren besprochen werden, die von uns regelmäßig oder oft mit größtem Vorteil angewendet worden sind.

Für das Umkrystallisieren solch geringer Mengen, etwa des Rückstandes nach einer Mikromolekulargewichtsbestimmung, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Gefäße die abgesprengten, 40—50 mm langen unteren Enden gewöhnlicher Reagensgläser von etwa 14 mm Durchmesser zu verwenden. Beim Ablaufenlassen ihres Randes ist es leicht möglich, einen kleinen Schnabel anzubringen (Abb. 49), und durch Anschmelzen eines Glasstäbchens erhalten sie einen bequemen Griff.

In solchen Gefäßen läßt sich die Lösung über der kleingedrehten entleuchteten Flamme des Mikrobrenners bereiten, ohne daß man im engen Gläschen ein Hinausschleudern infolge Siedeverzuges befürchten müßte, wenn in dem schräg gehaltenen Gefäß mit einem kleinen Glasquirl beständig gerührt wird.

Diesen bereitet man sich aus einem durch Ausziehen vor der Flamme gewonnenen Glasstab von 1 mm Dicke und etwa 120 mm Länge. Eines seiner Enden ist vor der Flamme zu einem schräg-



Abb. 49.
Mikrotrichter
und Mikro-
becher.
(Natürl. Gr.)

hängenden Glastropfen von 2—3 mm Durchmesser verdickt, während das andere zylindrisch bleibt, um beim Gebrauch zwischen Daumen und Zeigefinger hin- und hergerollt zu werden.

Die Filtration heißer bereiteter Lösungen, die in diesem Falle besser nicht völlig gesättigt sein sollen, erfolgt am einfachsten über Watte oder Asbest als Filtermasse, die in die sog. Mikrotrichterchen (Abb. 49) trocken eingeführt und leicht festgedrückt wird. Diese bereitet man sich aus den oberen Enden gewöhnlicher Reagensgläser, die etwa 40 mm vom Rande vor der Flamme zu einem 1,5—2 mm weiten und etwa 40—50 mm langen Röhrechen verjüngt werden. Die im übrigen plötzlich übergehende Stelle des weiten Teiles in das enge Röhrechen besitzt eine nur angedeutete kugelige Erweiterung von etwa 5 mm Durchmesser zur Aufnahme der Filtermasse.



Abb. 50.
Mikro-
nutsche
von
Schwin-
ger. ($1/2$
natürl.
Größe.)

Die filtrierte Lösung fängt man am besten in einem der früher verwendeten kurzen, weiten Reagensgläser auf, wo man sie unter beständigem Quirlen nach Belieben über dem Mikrobrenner eindampft. Durch Quirlen der hernach abgekühlten Lösung gelingt es sogar, Substanzen, die sonst sehr träge krystallisieren, im Verlaufe von wenigen Minuten zur Ausscheidung zu bringen.

Für das Absaugen von so gewonnenen Krystallisationen im Gewichte von nur wenigen Milligrammen leistet ganz besonders gute Dienste die Mikronutsche (Abb. 50) von Emil Schwinger, die in ihrer Konstruktion etwas an Haushofers Papierfilter erinnert. Sie besteht aus einer 100 mm langen dickwandigen Glasröhre von 10 mm im äußeren Durchmesser und einen Innendurchmesser von 2—2,5 mm. Ihr oberes Ende ist senkrecht zur Längsachse eben abgeschliffen und poliert, das untere hingegen abgeschragt, um das Abtropfen zu erleichtern. Aus Röhren gleichen äußeren Durchmessers, die nur ein um höchstens 1 mm weiteres Lumen haben können, ist der trichterförmige erweiterte Oberteil angefertigt. Er hat eine Länge von 45 mm und ist im Bereiche von 35 mm seiner Länge auf eine innere Weite von 10 mm erweitert. Das unerweitert gebliebene untere Ende ist ebenfalls senkrecht zur Achse eben abgeschliffen und poliert, so daß es auf die obere Schlißfläche der früher erwähnten Glasröhre ziemlich gut paßt. Diese beiden Glasstücke werden durch ein entsprechendes Schlauch-

stück, das über beide zur Hälfte übergreift, in gegenseitiger Lage festgehalten, nachdem man ein mit dem Korkbohrer ausgeschnittenes, kreisrundes Hartfilterstück zwischen die beiden Schliffflächen gebracht hat. Für die Zwecke des Absaugens von Krystallisationen befestigt man den röhrenförmigen Unterteil dieser Mikronutsche mittels eines ausgebohrten Kautschukpfropfens in einem gewöhnlichen kleinen Absaugekolben oder, wenn es sich darum handelt, auch die Mutterlauge quantitativ zu gewinnen, in der mittleren Tubulatur einer doppelt tubulierten und auf einer Glasplatte aufgeschliffenen Glasglocke. Zum Auffangen des Filtrates stellt man unter die Glasglocke eine kleine Abdampfschale. Der Gebrauch dieser Vorrichtungen erklärt sich von selbst. Es wäre hier nur noch zu erwähnen, daß sich zum Aufbringen der Krystallisationen und zu ihrem Nachwaschen kleine Spritzflaschen mit feiner Ausflußöffnung, die man sich aus gewöhnlichen Reagensgläsern anfertigt, als besonders angenehm im Gebrauch erwiesen haben. Nachdem alles Flüssige abgetropft ist, schiebt man das Kautschukverbindungsstück völlig auf den Glasunterteil und bringt den nun freigewordenen Glasoberteil samt Papierfilter auf ein Uhrglas, über dem man die Krystalle aus dem engen Lumen des Glasoberteiles mit einem ziemlich gut passenden, quer abgeschnittenen, scharfkantigen Glasstab herausschiebt.



Denselben Zweck erfüllt die von mir angegebene Mikro-Zentrifugalnutsche (Abb. 51). Da sie in ihrer Handhabung bequemer und angenehmer ist, wird sie vielfach der Schwingerschen Nutsche vorgezogen. Ich lasse die seinerzeit gegebene Beschreibung folgen¹:

„Aus einer gewöhnlichen Thüringer Biegeröhre von 5—6 mm Durchmesser schneidet man sich ein etwa 11 cm langes Stück ab und läßt es in der Mitte in der Strecke von etwa 6 mm so weit durch Stauchen zusammenfallen, daß nur ein capillares Lumen von etwa 0,2—0,5 mm übrigbleibt. Dabei ereignet es sich sehr leicht, daß das Lumen zu dem einen Ende der capillaren Verjüngung schärfer absetzt und auf der anderen Seite allmählich konisch sich verjüngt. Von dieser konischen Stelle aus gerechnet schneidet man die Röhre in der Entfernung von etwa 20 mm gerade ab und erweitert die

¹ Mikrochemie Jahrg. 2, S. 76. 1924.

Mündung vor der Flamme schwach trichterförmig. Vom anderen Ende der Capillare aus gerechnet, schneidet man die Röhre in einer Entfernung von 50 mm auch eben ab und läßt die Kante des Randes vor der Flamme glatt ablaufen.

Für den Gebrauch verschließt man das längere Ende des Röhrens mit einem gut passenden, porenlosen Korke und von dem kürzeren Ende aus führt man ein kleines Watteflöckchen in die capillare Verjüngung ein und stopft sie dort fest, am besten mit einem Glasfaden entsprechender Dimension. Vor dem Gebrauch füllt man von der trichterförmig erweiterten Mündung einige Tropfen jenes Lösungsmittels ein, welches zum Umkrystallisieren Benützung gefunden hat, setzt die so beschickte Nutsche in ein Gläschen der Handzentrifuge, auf deren Boden sich ein Bäuschchen Watte befindet und treibt nach Herstellung des entsprechenden Gegengewichtes durch Zentrifugieren das aufgebrachte Lösungsmittel in den unteren über dem Korke befindlichen Raum der Röhre. Nachdem der Apparat derart ausgewaschen worden ist, entfernt man zuerst den Kork und hierauf das unten angesammelte Lösungsmittel durch Ausschleudern mit der Hand. Nun wird die untere Mündung wieder mit dem Korke verschlossen, das ganze Apparatchen aufgestellt, darauf von der trichterförmigen Mündung aus die Krystallmasse samt Mutterlauge aus dem kleinen Schälchen, in dem sie angeschlossen, mit einem Spatelchen eingebracht und mit dem Federchen nachgekehrt. Durch neuerliches Zentrifugieren trennt sich die Mutterlauge von der Krystallmasse und sammelt sich über dem Verschlußkork an. Mit wenigen Tropfen Lösungsmittel wird aus dem Schälchen unter Anwendung des Federchens der letzte Rest auf die über dem Wattefröpfchen angesammelte Krystallisation aufgebracht und kurze Zeit stehen gelassen, damit das neue Lösungsmittel Gelegenheit findet, die Krystallmasse zu durchfeuchten und um die letzten Mutterlaugeanteile bei der nächsten Anwendung der Zentrifuge völlig in die Tiefe zu reißen. Entfernt man nun den Kork, so bleibt die Mutterlauge im Unterteil der Röhre, ohne auszufließen. Erst mit einem leichten Schlage der das Röhren haltenden Hand auf die Tischplatte gelingt es, die Mutterlauge in das darunter befindliche Schälchen bei Berühren seines Bodens fast restlos ausfließen zu lassen. Man hat so die Möglichkeit, die Mutterlauge auf eine zweite Krystallisation zu verarbeiten. Durch neuerliches Zentrifugieren der unten

verstopften Nutsche gelingt es, die darin noch immer befindliche Krystallisation fast völlig zu trocknen. Man entfernt sie, indem man mit einem Stahldraht oder Glasfaden entsprechender Dimension von unten her das Watteflöckchen mit den darauf befindlichen Krystallen aus der trichterförmigen Mündung auf ein darunter befindliches Uhrglas hinausschiebt. War das Watteflöckchen gut in den konischen Abteil gestopft, so trennt es sich nachher leicht und ohne Fasern zu hinterlassen von den Krystallen.

Strzyzowski¹ und namentlich Emich² haben bereits Apparate angewendet und beschrieben, womit man sehr kleine Niederschlagsmengen sicher abfiltrieren kann. Diesen gegenüber stellt der hier beschriebene nur eine Vergrößerung dar, aber gerade darum erschien er mir mitteilenswert, weil er sich für Krystallmengen jener Größenordnung besonders brauchbar erweist, mit denen eben der Organiker dann zum Schluß zu tun hat, wenn er mit dem isolierten Material noch eine Mikroanalyse auszuführen beabsichtigt; ferner weil er leicht zu handhaben und weil nur ein Glasstück erforderlich ist, das jederzeit und immer wieder benützt werden kann.

Für die Reinigung kleinster Substanzmengen durch Sublimation hat sich der schon in einem früheren Abschnitt beschriebene sog. Regenerierungsblock als sehr brauchbar erwiesen. Soll die Sublimation bei gewöhnlichem Druck vorgenommen werden, so genügt es meist, den zu reinigenden Körper in ein etwa 200 mm langes, einseitig geschlossenes Glasrohr von 7 mm äußeren Durchmesser einzubringen, dessen geschlossenes Ende in den Regenerierungsblock eingelegt wird. Die Möglichkeit, daselbst die Temperatur zu kontrollieren, gestattet es, diesen Vorgang mit großer Sorgfalt und ohne Überschreitung der eben erforderlichen Temperatur durchzuführen. Sind für die Sublimationen höhere Temperaturbereiche erforderlich, als sie mit dem Mikrobrenner des Regenerierungsblockes erreicht werden können, so lassen sie sich leicht durch einen schräg hingestellten Bunsenbrenner erzielen. Soll gleichzeitig ein indifferentes Gas durchgeschickt werden, so bedient man sich eines etwas längeren Rohres mit einer capillaren Verengung in seinem ersten Drittel, auf die zunächst eine Lage Asbest und hierauf der zu reinigende Körper gebracht wird. An

¹ Strzyzowski: Österr. Chem. Ztg. 1913, S. 123.

² Emich, F.: Lehrbuch d. Mikrochemie. Wiesbaden 1911.

das kürzere, aus dem Regenerierungsblock vorragende Ende des Röhrchens schließt man den entsprechenden Gasentwicklungsapparat an. Bei der Sublimation im Vakuum bedient man sich natürlich des ersterwähnten einseitig geschlossenen Rohres, dessen offenes Ende durch einen darübergezogenen Schlauch mit der Pumpe verbunden ist. In allen Fällen gewinnt man den gereinigten Körper nach durchgeführter Sublimation dadurch, daß man den Bereich der Röhre ausschneidet, wo sich das Sublimat angesammelt hat, um es von dort leichter mit einem reinen scharfkantigen Glasstab auf ein Uhrglas herauszuschaben.

Für eine Reihe anderer Verfahren der Sublimation und insbesondere der Destillation und Fraktionierung von Flüssigkeiten sei nochmals auf das Lehrbuch von Emich verwiesen.

XVII. Die Berechnung der ausgeführten Mikroanalysen.

Sie wird jetzt wohl ausschließlich auf logarithmischem Wege mit genauen Atomgewichten unter Benutzung der logarithmischen Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster durchgeführt. Ich verweise hier ausdrücklich auf die „Erläuterungen“, die Thiel zu Tafel 5 in der 35. bis 40. Auflage seines Büchleins (S. 120—125) gibt, und möchte noch besonders hervorheben, daß man niemals die Mühe scheuen darf, bei der Berechnung des Prozentgehaltes einer Formel die Rechnung für sämtliche darin enthaltene Elemente, auch dann, wenn nur ein oder zwei Elemente in Frage kommen, durchzuführen, also auch für den Sauerstoff, weil man nur, wenn die Summe sämtlicher Prozentzahlen den Wert von 100 ergibt, die Gewähr hat, fehlerfrei gerechnet zu haben. Für die Berechnung der Analysen sollen im nachfolgenden, genau so wie Küster es empfiehlt, die entsprechenden Faktoren und ihre Mantissen angegeben werden. Außerdem dürfte es vielleicht dem Mikroanalytiker angenehm sein, jene Zahlen vorzufinden, die bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode bei Anwendung von nur 1,50 cm der häufigst verwendeten Lösungsmittel gebraucht werden.

Da in Küsters logarithmischen Rechentafeln leider die Multipla für die Methoxyl-, Äthoxyl-, Methyl- sowie für die Carboxylgruppe fehlen, sind auch diese, da man sie besonders häufig bei der Formelberechnung braucht, hier aufgenommen worden.

Gesucht:	Gefunden:	Faktor:	Log:
C	CO ₂	0,2727	43573
H	H ₂ O	0,1119	04875
Cl	AgCl	0,2474	39334
Br	AgBr	0,4255	62894
J	AgJ	0,5406	73284
S	BaSO ₄	0,1373	13782
P	MgNH ₄ PO ₄ · 6 aq	0,1264	10164
P	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2786	44499
P	Amm. phos. molybdat	0,014524	16209
P ₂ O ₅	„	0,03326	52192
As	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,4827	68371
K	K ₂ SO ₄	0,4488	65203
Na	Na ₂ SO ₄	0,3238	51026
Mg	MgO	0,6032	78044
Ca	CaSO ₄	0,2944	46887
Ba	BaSO ₄	0,5885	76972
Co	CoSO ₄	0,3803	58008
Cr	Cr ₂ O ₃	0,6843	83522
Al	Al ₂ O ₃	0,5291	72357
Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994	84473
Mn	MnSO ₄	0,3638	56086
Cu	CuO	0,7989	90250
Pb	PbSO ₄	0,6833	83458
	PbO	0,9283	96770
	PbO ₂	0,8662	93763
Sn	SnO ₂	0,7877	89634
O · CH ₃	AgJ	0,1321	12096
O · C ₂ H ₅	AgJ	0,1918	28287
CH ₃	AgJ	0,06398	80605

1 cem einer $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung entspricht:

0,3748 mg As log: 57330

1 cem einer $\frac{n}{100}$ -Silbernitratlösung entspricht:

0,310234 mg O · CH₃ log: 49169

0,150234 mg CH₃ log: 17677

1 cem $\frac{n}{100}$ -NaOH entspricht:

0,45008 mg COOH log: 65323

0,43023 mg CH₃ · CO log: 63370

Multipla von:

	O · CH ₃		O · C ₂ H ₅	
1.	31,02(34)	49169	1.	45,04 65360
2.	62,05	79273	2.	90,08 95463
3.	93,07	96881	3.	135,12 13072
4.	124,10	09376	4.	180,16 25568
5.	155,12	19167	5.	225,20 35257
6.	186,14	26985	6.	270,24 43175

CH ₃		COOH		
1.	15,02(34)	17 677	1. 45,008	65 329
2.	30,05	47 781	2. 90,016	95 431
3.	45,07	65 391	3. 135,024	13 039
4.	60,10	77 884	4. 180,032	25 534
5.	75,12	87 576	5. 225,040	35 226
6.	90,14	95 494	6. 270,048	45 144

Berechnung des Molekulargewichtes.

$$M = K \frac{100 \cdot s}{L \cdot A_t} = 100 \cdot \frac{K}{L} \cdot \frac{s}{A_t}$$

M = gesuchtes Molekulargewicht,

K = Siedepunktskonstante,

s = Gewicht der angewendeten Substanz,

L = Gewicht des Lösungsmittels,

t = beobachtete Siedepunktserhöhung.

Äthyläther (Siedepunkt 34,6°, $d_{20} = 0,714$),

$$v = 1,5 \text{ ccm} \quad \frac{K}{L} = 20,17,$$

$$L = 1,071 \text{ g} \quad \log \frac{K}{L} = 30466,$$

$$K = 21,6,$$

Aceton (Siedepunkt 56,1°, $d_{20} = 0,792$),

$$v = 1,50 \text{ ccm} \quad \frac{K}{L} = 14,56,$$

$$L = 1,188 \text{ g} \quad \log \frac{K}{L} = 16323,$$

$$K = 17,3,$$

Chloroform (Siedepunkt 61,2°, $d_{20} = 1,483$),

$$v = 1,5 \text{ ccm} \quad \frac{K}{L} = 17,44,$$

$$L = 2,22 \text{ g} \quad \log \frac{K}{L} = 24160,$$

$$K = 38,8,$$

Äthylalkohol (Siedepunkt 78,3°, $d_{20} = 0,789$),

$$v = 1,50 \text{ ccm} \quad \frac{K}{L} = 10,14,$$

$$L = 1,183 \text{ g} \quad \log \frac{K}{L} = 00602,$$

$$K = 12,0,$$

Benzol (Siedepunkt 80,5°, $d_{20} = 0,879$),

$$v = 1,50 \text{ ccm} \quad \frac{K}{L} = 19,49,$$

$$L = 1,318 \text{ g} \quad \log \frac{K}{L} = 28985.$$

$$K = 25,7,$$

Wasser (Siedepunkt 100° , $d_{20} = 0,998$),

$$v = 1,5 \text{ ccm} \qquad \frac{K}{L} = 3,440,$$

$$L = 1,497 \text{ g} \qquad \log \frac{K}{L} = 53659,$$

$$K = 5,15,$$

Eisessig (Siedepunkt $118,1^\circ$, $d_{20} = 1,049$),

$$v = 1,50 \text{ ccm} \qquad \frac{K}{L} = 19,51,$$

$$L = 1,573 \text{ g} \qquad \log \frac{K}{L} = 29028,$$

$$K = 30,70.$$

XVIII. Schlußbemerkungen.

Bei der Abfassung des vorliegenden Buches war ich bestrebt, eine Darstellung all der Umstände und notwendigen Leistungen zu geben, die für das Gelingen einwandfreier Mikroanalysen erforderlich sind, und habe mich mit einer stellenweise vielleicht tadelnswerten Weitläufigkeit bemüht, auch jene scheinbar selbstverständlichen Kleinigkeiten ausführlich zu besprechen, die sowohl dem Ungeschulten als auch dem persönlich experimentell Arbeitenden nicht der Erwähnung wert erscheinen dürften.

Der Versuch, ob meine Darstellung ausreicht, einen begabten und geschickten jungen Chemiker in die Lage zu versetzen, nach meinen Angaben ohne persönliche Unterweisung mit Erfolg zu arbeiten, ist zwar bereits mehrfach mit Erfolg gemacht worden; die wichtigsten Voraussetzungen dafür sind große Ausdauer und insbesondere angeborene „chemische Aseptik“. Aber bei der Seltenheit dieser Eigenschaft ist es jedenfalls leichter, einer größeren Zahl von Lernbegierigen durch einen geordneten Unterricht und persönliche Unterweisung die Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse zu vermitteln. Aus diesem Grunde, und weil ich den größten Wert darauf lege, daß in den verschiedensten chemischen Laboratorien unmittelbar von uns Unterrichtete wirken und ihre Kenntnisse und Fertigkeiten verbreiten, habe ich schon seit Jahren an meinem Institute Kurse eingerichtet, die viermal im Jahre abgehalten werden. Sie beginnen in der Regel am 1. September, 1. Dezember, 1. März und 1. Juni. Die Teilnehmerzahl ist natürlich durch die verfügbaren Plätze und Waagen beschränkt;

es empfiehlt sich daher, Anfragen und Anmeldungen mehrere Monate zuvor an mich zu richten.

Der Lehrgang, der bisher in solchen Kursen eingehalten wurde, richtet sich im allgemeinen nach der relativen Schwierigkeit der Materie, wobei allerdings mit Rücksicht auf den verfügbaren Platz und die verfügbaren Apparate, die verschiedenen Kursteilnehmer immer mit verschiedenen Aufgaben beschäftigt werden müssen. Im allgemeinen ist aber der Lehrgang etwa folgender:

Nachdem sich der Anfänger mit der Waage und dem Wägen vertraut gemacht hat, geht er zuerst an die Ausführung der Rückstandsbestimmung, dann kommt entweder der Mikro-Dumas oder der Mikro-Kjeldahl, oder die mikroanalytische Carboxylbestimmung an die Reihe. Dabei finden zuerst Substanzen Verwendung, die keine besonderen Schwierigkeiten und Tücken bieten und zum Schluß immer solche, die aus irgendeinem Grunde eine besondere Aufmerksamkeit beanspruchen.

Dazu sind im Mittel 8 Tage ernster Arbeit erforderlich. Ist dieses Pensum erledigt und sind damit die ersten Schwierigkeiten überwunden, dann schließt sich daran für den einen die Methoxylbestimmung, für den anderen die Halogen- oder Schwefelbestimmung; mit anderen wieder beginnt man bereits mit der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, die sie wohl mindestens 1—2 Wochen in Anspruch nimmt. Eine kleine Unaufmerksamkeit ist oft die Quelle unrichtiger Werte und der Anlaß, deren Ursachen zu ermitteln. Daß dabei oft der Anfänger nicht den kürzesten Weg der Überlegung und des Experimentes geht, liegt in der Natur der Sache. Aber gerade solche Vorkommnisse halten wir für besonders lehrreich und lassen daher womöglich den Lernenden wenigstens im Anfange sich selbst behelfen, denn nur dadurch gewinnt er für den kommenden Ernstfall die notwendige Sicherheit und das Selbstvertrauen.

Durch Wechsel des Programmes und seine Erstreckung auf die übrigen, in diesem Buche besprochenen Methoden waren bisher immer für den Geschickten mindestens 4 Wochen ernster Arbeit erforderlich, in der Regel wird man aber mit 5 oder 6 Wochen Lernzeit zu rechnen haben.

Vor Abschluß dieser Lernperiode empfehle ich immer noch, je eine Stickstoff- und eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zum Zwecke der gründlichen Einprägung aller Einzelheiten auszuführen.

XIX. Bezugsquellen.

Bei der Ausarbeitung meiner Methoden wurde ich im Laufe der Jahre von verschiedenen Firmen, von denen ich manche schon oben an gegebener Stelle erwähnt habe, unterstützt. Einige haben sich nach meiner persönlichen Erfahrung in besonders dankenswerter Weise mit vollem Verständnis für die Bedürfnisse der Mikroanalyse, für die gewissenhafte Herstellung deren Bedarfsartikel eingestellt, wie z. B.:

1. Dr. Wilh. H. F. Kuhlmann, Präzisionswaagenfabrik, Hamburg 33, Steilshoperstraße 103, liefert die mikrochemische Waage samt Gewichtssatz, ferner Tarafläschchen und Taraschrote. Mehrfache Erfahrungen Herrn Dr. Kuhlmanns sind der Grund, daß er von nun ab seine Apparate nur an Fachmänner mit Ausschluß jeglichen Zwischenhandels abgibt.

2. Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4, baut sämtliche gläserne Bedarfsartikel für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, ferner vorzüglich geeichte Präzisionsmikroazotometer, die Destillationsapparate für die Ausführung des Mikro-Kjeldahl, die Apparate für die Ausführung der Methoxyl- und Methyl-Imidbestimmung. Außerdem können von dieser Firma alle übrigen für die organische Mikroanalyse erforderlichen Glasapparate, die in diesem Buche beschrieben wurden, alle Metallapparate, Platinschiffchen, Platintiegel, sowie sämtliche erforderlichen Reagenzien bezogen werden.

3. Dr. Siebert und Kühn, Kassel, verfertigt die kleinen Beckmannschen Thermometer, baut die kleinen Siedegefäße und liefert auch die kleinen Platintetraeder.

4. Anton Orthofer, Mechaniker am Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz, baut sämtliche Metallapparate.

Sachverzeichnis.

- Absaugen, Mikronutsche nach Schwinger 244.
—, Mikrozentrifugalnutsche 245.
Absaugvorrichtung, automatisch, für Bariumsulfat nach Wintersteiner 160.
Absorptionsapparate 43—53.
—, Durchmesser der Ansatzröhrchen 52.
—, Einfluß der Luftfeuchtigkeit 50.
—, Einfluß der Temperatur 51.
—, Elektrostatische Ladungen 50.
—, nach Flaschenträger 53.
—, Reinigung 48—49.
Acetylbestimmungsapparat 220—222.
Acetylbestimmung, Ausführung 222 bis 225.
Askarite 47.
Arsenbestimmung, gewichtsanalytisch 175—180.
—, maßanalytisch 177—179.
- Bestimmung der Halogene und des Schwefels 131—167.
— des Schwefels und der Halogene nach Carius 165—167.
Berechnung der ausgeführten Mikroanalysen 248—251.
Bezugsquellen 253.
Blasenzähler, dessen Eichung 29—30.
Bleisuperoxyd 31.
Bremspropf 33.
Büretten 126.
- Carius, Bestimmung des Schwefels und der Halogene nach 165—167.
- Druckregler 25.
- Elektrische Heizung 42.
Elektrolyse, Schaltungsschema 188.
Elektroden 186.
- Federchen 158.
Filterröhrchen 136—140.
Flanellappen 48—49.
- Gabel zum Auflegen auf die Waage 50.
Gemüsekonserven 193—196.
Gewichte 15.
Granate 38—41.
—, Füllmittel 39—41.
- Halogenbestimmung, Ausführung 144 bis 150.
—, Berechnung 151.
—, Reagenzien 140—143.
Halogene, Bestimmung mehrerer nebeneinander 151—152.
Halogenfilterröhrchen 136—140.
- Innenkühler (Elektrolyse) 186.
- Jodbestimmungen 147.
Jodbestimmung nach Leipert 150.
- Kalilauge, nicht schäumend, 50proz. 108.
Karboxylbestimmung, maßanalytisch 196—198.
Kippscher Apparat 98—101.
— nach Hein 101.
Krönigischer Glaskitt 45.
Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Ausführung 80—87.
—, Berechnung der Analyse 86—87.
—, blinde Versuche 63—65.
—, Verbrennung explodierender und schwer verbrennlicher Substanzen 85.
—, Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse 57—63.
— in Salzen 85.
—, Füllung des Verbrennungsrohres 30 bis 38.

- Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung,
 verschiedene Betrachtungen 66—71.
 —, Vorbereitung fester Substanzen 72
 bis 77.
 —, Vorbereitung flüchtiger Substanzen
 79.
 —, Vorbereitung flüssiger Substanzen
 77—80.
 Kupfer, mikroelektrolytische Bestim-
 mung 185—191.
- Luftfeuchtigkeit und Absorptionsappa-
 rate 50.
- Mariottesche Flasche 53—54, 59—60.
 Metalle, ihre Bestimmung in Salzen 180
 bis 184.
 Methoxyl- und Äthoxylbestimmung 198
 bis 208.
 Methoxylbestimmung, maßanalytisch
 207.
 —, Reagenzien 205—206.
 —, Vorbereitung der Substanz 204 bis
 205.
 Methylimidbestimmung 209—216.
 Methylimidbestimmungsapparat nach
 Friedrich 215.
 Methylrot 128.
 Mikroacetylbestimmung 216—225.
 Mikroazotometer 104—108.
 Mikroblasen, Erkennung 112.
 Mikro-Dumas 90—120.
 —, Ablesung 115—116.
 —, Arbeitsgang 118—119.
 —, Ausführung der Bestimmung 111
 bis 116.
 —, Berechnung einer N-Bestimmung
 116—117.
 —, Fehlerquellen 120.
 —, Füllung des Verbrennungsrohres 102
 bis 104.
 — in Flüssigkeiten 117—118.
 —, Kupferoxyd und Kupfer 102.
 —, Vorbereitung der Substanz 109 bis
 111.
 Mikroelektrolyse 185—196.
 Mikroexsiccator 75.
 Mikrochemische Waage von Kuhl-
 mann 13—21.
 Mikro-Kjeldahl 120—130.
 —, Apparat nach Parnas und
 Wagner 122—125.
- Mikromuffel 182—183.
 Mikro-Neubauertiegel 155.
 Mikronutsche nach Schwing er 244.
 Mikropolarisation 241—242.
 Mikrozentrifugalnutsche 245.
 Molekulargewichtsbestimmung 225 bis
 241.
 —, ebouilloskopisch 225—235.
 — nach Rast 237—239.
 — nach Rast in Flüssigkeiten 240—241.
 — nach Rieche 235—236.
- Natronasbest 48.
 Netzkathode 186.
 Normallösungen, $\frac{1}{100}$ 127.
- Öllauge nach Sørensen 127.
- Pastillenpresse 233.
 Perlenrohr 133.
 Platinkontaktsterne 135.
 Phosphorbestimmung 167—175.
 —, maßanalytisch 174.
 —, Reagenzien 170—171.
 — Zerstörung der Substanz im Sauer-
 stoffstrom 171.
 Phosphor, Zerstörung der Substanz
 nach nasser Verbrennung 173.
 Phosphorfaktor 169.
 Präzisionsauswaschpipette 130.
 Präzisionsmikroazotometer 104—108.
- Quecksilber, Bestimmung durch Elek-
 trolyse 191—193.
 Quecksilbergasometer 87—90.
- Regenerierungsblock 76, auch 44.
 Rehlederlappchen 49.
- Sauerstoff und Luft 23.
 Saugstäbchen nach Emich 140.
 Schläuche, künstliche Alterung 24.
 Schlußbemerkungen 251—252.
 Schwefelbestimmung, Ausführung 152
 bis 162.
 —, Berechnung 162.
 —, gewichtsanalytisch 152—162.
 —, maßanalytische Bestimmung 163
 bis 164.

- Spiralenrohr 134.
Stickstoffbestimmung, gasvolumetrisch,
 siehe „Mikro-Dumas“.
Sublimation 147.
- Tarawägung 19.
Thiosulfatlösung, $\frac{n}{100}$ 179.
Trockenblock 74.
- Umkrystallisieren 243.
U-Rohr mit Blasenähler 27–28.
- Verbindungsschläuche 54–57.
Verbrennungsgestell 41–43.
- Waage, Anleitung zur Ausführung von
 Wägungen 12–13.
–, Aufstellung 13.
–, Empfindlichkeit 18.
–, Nullpunktverschiebung 14.
–, Reinigen 16.
– und Wägen 7–21.
Wägegläschen 73.
Wägeröhrchen 109–110.