

Sehr wichtig für das Ergebnis der Analyse ist die Temperatur der Kupferrolle. Zu deren Messung bediene ich mich zweier Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt, die auf die einzelnen Abschnitte der Rolle mit einem zwischen den Lippen befeuchteten Platindraht aufgestäubt werden. An dem Ende der Rolle, das dem Rohrschnabel näher liegt, soll wohl Cholesterin ($F = 146^\circ$), nicht aber Cholalsäure ($F = 197^\circ$) schmelzen; am anderen Ende sowie auf der daran angrenzenden Hälfte der Rolle sollen beide schmelzen. Die Einstellung der Temperatur erfolgt durch Verschiebung der Flamme, nötigenfalls durch Kürzung der beiden ins Flammenbereich hineinragenden Drahtenden. Bei Wiedereinhaltung derselben Bedingungen wird man bei demselben Rohr immer wieder dieselben Temperaturverhältnisse erzielen. Sollte einmal versehentlich die Temperaturgrenze überschritten worden sein oder das Bleisuperoxyd stark hellere Verfärbungen zeigen, so wechsele man es oder verdampfe zum mindesten während des Ausglühens einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, den man im Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt hat.

Ist der Sauerstoffstrom in der geschilderten Weise während des Ausglühens durch 10 Minuten durch das Rohr geschickt worden, so kann man mit der Verbrennung beginnen.

Die Absorptionsapparate.

Für den Bau dieser war von allem Anfange an die Vermeidung komplizierter Oberflächen, einspringender Winkel und vorspringender Kanten geboten. Anfänglich verwendete ich solche aus gewöhnlichem Eprovetten-glas mit einem äußeren Durchmesser von 14 mm und einem, die Absorptionsmittel aufnehmenden Raum in einer Länge von 14 cm . Bei diesem immerhin großen Raum war der Einfluß der Temperatur bei der Gewichtsbestimmung so groß, daß es stets mühsamer Wiederholungen der Wägungen erforderte, bis die richtige endgültige Zahl ermittelt werden konnte. Im vorletzten Sommer war diese große Abhängigkeit von der Temperatur wegen der hohen Sommertemperatur in Graz nicht sehr auffällig störend. Anders hingegen gestaltete sich die Sache während der kühlen Herbsttage in Innsbruck, wo immer lange Zeit erforderlich war, um das endgültige Gewicht der Absorptionsapparate zu ermitteln. Daher habe ich bald darauf den Apparaten eine Form gegeben, welche sie im höchsten Grade unabhängig macht von den störenden Temperatureinflüssen. Für die Absorption des Wassers sowie des Kohlendioxyds werden röhrenförmige Apparate verwendet, welche aus einer äußerst dünnwandigen, 8 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasröhre angefertigt sind (sogenanntes „Spindelglas“, weil daraus Aräometerspindeln gemacht werden).

A. Beim Chlorcalciumrohr ist der 8 mm im äußeren Durchmesser messende Rohrabschnitt 7 cm lang. An beiden Enden verjüngt er sich und geht in 4 mm im äußeren Durchmesser betragende, starke Röhrrchen (r) über. Vor dem Ansetzen des zweiten Röhrrchens füllt man in den konisch verjüngten Teil ein Bäuschchen festgestopfter Glaswolle (gl),

hierauf eine 5 cm lange Schicht feinschaumigen Chlorcalciums von Hirsekorngröße und darauf fest angepreßt neuerlich ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*). Wenn nun das zweite Röhrchen an das noch offene Ende angesetzt wird, so bleibt ein 1—1½ cm langer Teil (*l*) des Rohrrinnern leer und dient bei der Verbrennung zur Aufnahme des sich kondensierenden Wassers (Fig. 281).

B. Das Kalirohr (Fig. 282) besitzt in seinem mittleren Teil eine Länge von 12 cm. Auch hier wird die Füllung während der Anfertigung vor der Glasbläserlampe vorgenommen und zwar, nachdem an der einen Seite ebenfalls ein etwa 4 mm im äußeren Durchmesser starkes Röhrchen (*r*) in der Länge von 4—5 cm angesetzt worden ist. Man bringt

dann in die Verjüngung ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*), hierauf eine 3 cm lange Schichte von Chlorcalcium und auf diese fest gepreßt ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*). Nun schiebt man mit einer engen Glasröhre eine Flocke (*fl*) von Glaswolle bis in die Nähe des Glaswollbäuschchens, so zwar, daß zwischen beiden ein Raum von etwa 1 cm vollkommen leer (*l*) bleibt. Nun füllt man eine Strecke von 6—8 cm des Rohres mit lockerer Glaswolle, indem man Flocke an Flocke (*fl*) anreihet, verjüngt es am Ende und setzt,

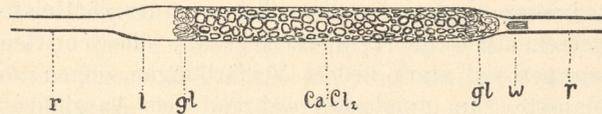


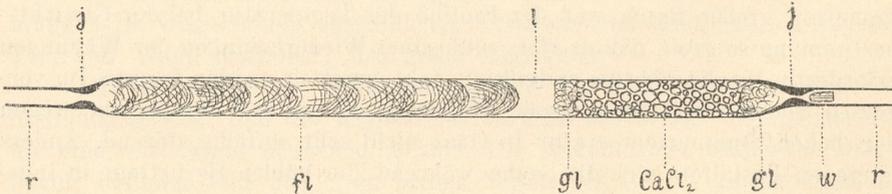
Fig. 281.

Chlorcalciumrohr ($\frac{2}{3}$ nat. Gr.).

r Ansatzröhrchen. *w* Wattepföpfchen. *gl* Glaswolle, gestopft.
l leerer Raum. $CaCl_2$ Chlorcalcium, schaumig, pfefferkorngröÙ.

dann in die Verjüngung ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*), hierauf eine 3 cm lange Schichte von Chlorcalcium und auf diese fest gepreßt ein Bäuschchen Glaswolle (*gl*). Nun schiebt man mit einer engen Glasröhre eine Flocke (*fl*) von Glaswolle bis in die Nähe des Glaswollbäuschchens, so zwar, daß zwischen beiden ein Raum von etwa 1 cm vollkommen leer (*l*) bleibt. Nun füllt man eine Strecke von 6—8 cm des Rohres mit lockerer Glaswolle, indem man Flocke an Flocke (*fl*) anreihet, verjüngt es am Ende und setzt,

Fig. 282.



Kalirohr ($\frac{2}{3}$ nat. Gr.).

r Ansatzröhrchen, *w* Wattepföpfchen, *j* Verjüngungen des Lumens, *gl* Glaswolle, gestopft.
fl Glaswollflocken, *l* leerer Raum. $CaCl_2$ Chlorcalcium, schaumig, pfefferkorngröÙ.

so wie an dem gegenüberliegenden Ende, das 4 mm im äußeren Durchmesser betragende Verbindungsröhrchen vor der Bläserlampe an.

Durch Hineinhalten des mit Glaswolle gefüllten Anteils in die Bunsenflamme gelingt es, die Flocken stellenweise zum Ansintern zu bringen und ein nachträgliches Verschieben der Flocken beim Füllen mit Lauge zu verhüten. Durch Verdickung der Wandstärke der beiden Verbindungsröhrchen erzeugt man auf einer Strecke von 2 mm eine Verjüngung (*j*) des Lumens bis auf einen ½ mm. Zur Schonung des Chlorcalciums schmilzt man die beiden Verbindungsröhrchen etwa 4 cm von den Ansatzstellen entfernt ab

und kann solche Kaliröhrchen unbegrenzt lange vorrätig halten. Vor dem Gebrauch werden die abgeschmolzenen Enden mit dem Glasmesser gerade abgeschnitten und die beiden Schnittflächen ebenso wie bei dem Chlorcalciumrohr zuerst auf Carborundumpapier eben geschliffen und auf feinstem Schmirgelpapier glatt poliert. Ins Ansatzröhrchen neben dem Ca Cl_2 schiebt man eine Flocke Watte halb hinein, schneidet den herausragenden Teil knapp mit der Schere ab und schiebt das darin befindliche Ende bis an die kapillare Verjüngung. Dieser kleine Wattedropfen ist eine Sicherung gegen Gewichtsverluste, die durch Verstäuben von Ca Cl_2 bedingt sein könnten.

Zum Zwecke der Füllung setzt man an das mit Ca Cl_2 gefüllte Ende des Kaliröhrchens mittelst eines Schlauchstückes ein altes Chlorcalciumrohr, an dieses einen Kautschukschlauch und zieht nun 50%ige Kalilauge so weit vorsichtig auf, als die locker gestopfte Glaswolle reicht, also bis zum leeren Raum von 1 cm Länge und bläst sie nachher aus. Nach vorsichtiger Reinigung des gesamten Kalirohres mit einem feuchten und mit einem trockenen Lappen und nach wiederholtem Auswischen des nassen Ansatzröhrchens mit einem auf einen Draht aufgewickelten Wattebäuschchen verschließt man beide Enden mit den üblichen Kautschukverschlüssen. Dazu verwende man 15 mm lange Stücke eines neuen, streng passenden Schlauches, die mit Hilfe einer Feder mit Seife und Wasser gut ausgeputzt und nach dem Trocknen mit einem auf einem Zündholz straff aufgewickelten Wattebausch, der mit Glyzerin befeuchtet ist und danach mit einem zweiten, trockenen Wattebausch ausgerieben werden. Dieselbe Behandlung haben auch alle später zu erwähnenden Schlauchverbindungen, die bei Ausführung der Verbrennung zur Benutzung kommen, zu erfahren, denn die unwägbare Glyzerinmenge, die dabei im Schlauch zurückbleibt, ermöglicht nicht nur ein leichtes Gleiten über den Glasoberflächen und sicherere Anschlüsse von Glas an Glas, sondern setzt vielleicht sogar der Diffusion von Gasen größeren Widerstand entgegen als reine Kautschukoberflächen. Daher ist auch nach einiger Zeit, wenn die Schläuche „schwer gehen“, diese einfache Prozedur zu wiederholen.

Ein so beschicktes Kalirohr kann für zwei Verbrennungen Verwendung finden. Bei neuerlicher Beschickung mit Kalilauge hat man durch mehrmaliges Ausziehen und Ausblasen von Kalilauge das im Röhrchen gebildete Kaliumkarbonat zu entfernen. Nach etwa 10—15maligem Gebrauch des Röhrchens ist das Ca Cl_2 schon so feucht geworden, daß dadurch Fehler bedingt werden. Um es zu trocknen, jagt man durchs Rohr einen raschen Strom von trockenem Sauerstoff und erwärmt den zuvor mit etwas Kupferdrahtnetz umwickelten Teil des Rohres, welcher das Ca Cl_2 enthält, vorsichtig über einer rußenden Gasflamme.

Auch das Ca Cl_2 -Rohr muß man nach etwa 10—15maligem Gebrauch in der beschriebenen Weise entwässern. Je später man diese Regeneration vornimmt, desto leichter kann es zum Schmelzen und Verstopfen des Röhr-

chens kommen. Nach jeder solchen Regeneration des Ca Cl_2 -Rohres ist es natürlich notwendig, die bekannte Sättigung mit CO_2 vorzunehmen und dieses mit Luft zu vertreiben.

Die so gereinigten und verschlossenen Absorptionsapparate legt man neben die Wage, am besten auf ein in jeder Papierhandlung um wenig Geld erhältliches, meist aus Draht angefertigtes Gestelle für Federn und Bleisteife, wo jeder Absorptionsapparat nur auf 2 Punkten aufliegt. Dort erfolgt in 15—20 Minuten der völlige Temperatúrausgleich, die wichtigste Voraussetzung für die Bestimmung des wahren Gewichtes.

Zu diesem Zwecke faßt man den Absorptionsapparat bei dem einen Kautschukverschluß und entfernt den zweiten, wischt das zutage getretene Röhrchen mit dem mehrfach zusammengelegten Gazelappen ab, entfernt hierauf die erste Verschlußkappe und reinigt mit dem zweiten Lappen dieses Röhrchen. Dieser Vorgang hat, ohne den Absorptionsapparat mit der bloßen Hand zu berühren, rasch und leicht zu geschehen, worauf man diesen an einem Ende mit dem Lappen haltend auf den an die Wage gehängten Doppelhaken aus Aluminiumdraht (Fig. 1) auflegt. Das Gewicht des Chlorcalciumrohres kann sofort bestimmt werden; es wiegt etwas über **3 g!** Für das Kalirohr hingegen, welches rund **5 g** (!) wiegt, ist bei der Wägung sowohl vor als nach der Verbrennung folgendes zu beachten:

1. Wägt man ein tadellos verschlossen gewesenes Kalirohr nach etwa 12 Stunden wieder, so wird sich nur eine Gewichtszunahme von wenigen $\frac{1}{100} \text{ mg}$, bei hoher Temperatur und Feuchtigkeitssättigung der Luft vielleicht $\frac{1}{10} \text{ mg}$ nachweisen lassen.

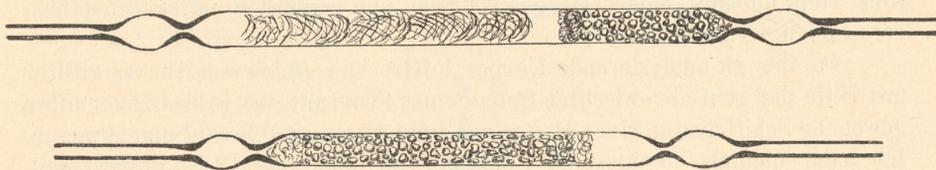
2. Läßt man an der Wage ein offenes, gewogenes Kalirohr 2 bis 3 Stunden hängen, so beobachtet man bei niedriger Temperatur (16°) und geringem Feuchtigkeitsgrad Zunahmen, welche für je 5 Minuten höchstens 0.01 mg betragen, während das Kalirohr bei hoher Lufttemperatur (25°) und damit verbundener großer absoluter Feuchtigkeit bis zu 0.03 mg in je 5 Minuten zunehmen kann.

Diese Gewichtsänderung des offenen Kalirohres, die ich seinen „Absorptionsgang“ nenne, ist also im Sommer und im Winter verschieden groß und bedingt es, daß man im Winter zwei Wägungen, die zeitlich um 5 Minuten auseinanderliegen und um etwa 0.01 mg differieren, als Beweis der erreichten Gewichtskonstanz ansehen muß, während an heißen Sommertagen jenes Gewicht als das richtige genommen werden muß, von dem ab das Kalirohr den regelmäßigen Absorptionsgang zeigt. Wie die Erfahrung lehrte, ist dieses Gewicht sowohl im Sommer als auch im Winter sofort oder nach 5 Minuten an der Wage meist erreicht, wenn das Kalirohr, wie vorher geschildert, nach 20 Minuten währendem Liegen neben der Wage beim Anfassen und Auflegen auf diese keine Erwärmung durch die Finger erfahren hat.

In allerjüngster Zeit ist es mir gelungen, durch eine kleine Abänderung an den beiden Absorptionsapparaten die geschilderte Erscheinung des Absorptionsganges vollständig zu beseitigen, das heißt, die Apparate

zeigten im Verlaufe einer halben Stunde, auf der Wage offen hängend, auch nicht die geringste Gewichtszunahme innerhalb der 5. Dezimale, während die früher beschriebenen zu gleicher Zeit einen Absorptionsgang von 0.02 mg in je 5 Minuten darboten. Daher ist bei den neuen Apparaten das höchste Gewicht, welches sie nach einigem Verweilen auf der Wage zeigen, auch das wahre Gewicht, und es entfällt somit bei ihnen die Notwendigkeit, das wahre Gewicht durch Extrapolation auf Grund der Kenntnis des Absorptionsganges zu ermitteln. Diese neuen Absorptionsapparate (Fig. 283) unterscheiden sich von der früheren Form dadurch, daß sie bei sonst gleichgearteter Füllung etwas dünner sind und an den beiden Enden eine olivenförmige Erweiterung von zirka 1.5 cm³ Inhalt tragen. Jede dieser Oliven kommuniziert durch je eine kapillare Verengung einerseits mit dem Innenraum, andererseits mit dem Endröhrchen und hat den Zweck, der diffundierenden Feuchtigkeit ein breites Strombett darzubieten, bevor sie auf das sie bindende Absorptionsmittel gelangt. Die Füllung des Kali-

Fig. 283.

Neue Form der Absorptionsapparate ($\frac{2}{3}$ nat. Größe).

röhrchens geschieht mit Lauge, wie schon früher beschrieben, nur wird in diesem Falle am Schluß die mit Kalilauge benetzte Olive wiederholt mit destilliertem Wasser ausgespült. Die kleineren Dimensionen dieses Kaliröhres bedingen es, daß vor jeder Verbrennung eine neue Füllung mit Kalilauge notwendig ist. Während man den früher beschriebenen Absorptionsapparaten etwa 60 mg Kohlendioxyd zumuten dürfte, kann man bei diesen nur auf die Absorption von etwa 40—50 mg CO₂ mit Sicherheit rechnen. Ein weiterer Vorteil dieser neuen Absorptionsapparate ist daraus zu ersehen, daß wir bei Verbrennung verläßlich reiner Substanzen oft Unterschiede gefunden haben, die nur in der zweiten Dezimale des Prozentgehaltes zum Ausdruck kommen.

Mit diesen Apparaten sind auch die unter (b) auf S.1349 angeführten Beleganalysen durch meinen jetzigen Assistenten Herrn Dr. S. Edlbacher gewonnen worden, nachdem er von mir in den hier beschriebenen Methoden unterwiesen worden war. Ich bin dadurch erst zu dem Urteil gekommen, daß sämtliche hier beschriebenen Bestimmungsarten von einem geschickten, ausgebildeten Chemiker in 8—10 Tagen erlernt und beherrscht werden können.