

tauschten 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, vaseliniertem Stöpsel. Man scheue nicht die Mühe, nach jeder mehrwöchigen Arbeitsunterbrechung die Absorptionsapparate sowohl wie das U-Rohr mit dem Blasenähler vollkommen neu zu füllen. Man erspart sich durch diese kleine Aufmerksamkeit viele bittere Enttäuschungen.

Verschiedene Betrachtungen.

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

Die Fehler, die im Gewichte des Natronkalkrohres bei Verwendung nicht imprägnierter, etwas poröser, aber durchaus noch nicht schwer beschädigter Schlauchverbindungen infolge Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche entstehen, betragen bis zu 0,05 mg. Es ist klar, daß unter diesen Umständen brauchbare Analysenresultate bei Substanzmengen unter 5 mg nur dann zu erhalten sind, wenn man sich im Bereiche von sich 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 fehlerbedingenden Einflüsse das Analysenresultat bei Vergrößerung der 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 Einwage 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, sind es hingegen andere Umstände, die den kleinen Substanzmengen im Bereiche von etwa 2—5 mg den Vorzug geben. 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 Einwagen, selbstverständlich unter Einhaltung aller der 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 Einwagen 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 bewegenden Gase ist. Daraus folgt aber, daß man bei der außerordentlich geringen Gasgeschwindigkeit von etwa 1—2 ccm in der Minute schon auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche auch bei nicht ganz einwandfreien Schläuchen bei der Analyse verzichten kann; denn bei dieser Gasgeschwindigkeit bleibt die Frequenz der Blasenfolge im Blasenähler 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 dabei die Abführung der aus der Verbrennung der Substanz hervorgehenden Gase und Dämpfe in der Stromrichtung auf große Schwierigkeiten stößt und es oft zum Zurückschlagen derselben in der umgekehrten Richtung kommt, was insbesondere bei sublimierenden Körpern leicht wahrzunehmen

ist. 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 kapillare 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 Luftgasmeter eingefüllt wurde oder daß nicht sorgfältig gealterte Schläuche angewendet worden sind oder 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 annähernd mit dem theoretischen Werte scharf übereinstimmenden Kohlenstoffwert aufweisen. Es ist klar, daß dieser zwar 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 Kautschuk-

verbindungen in ihrem Innern zu vermeiden: die Herabsetzung der Stromhindernisse in den Absorptionsapparaten. Diese Herabsetzung erfolgt mit Leichtigkeit dadurch, daß die kapillaren Verjüngungen der Ansatzröhrchen sowie die kapillaren Öffnungen in den beiden Glaswänden derselben, welche den zu 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 langewichtskonstant erhalten, wenn man die Vorkammern derselben 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 Wage vor Ausführung der Analyse mehr oder weniger leicht mit feuchter Luft gefüllt hat, würde durch Übertritt dieser in das Natronkalkrohr während der Analyse eine merkliche, aber fehlerhafte Gewichtszunahme des letzteren bedingen. Nur die an der Austrittsstelle des Gasstromes befindliche Vorkammer des Natronkalkrohres kann, ohne einen schädlichen Einfluß befürchten zu müssen, 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 eines 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 kapillaren 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 Analysenergebnisse, 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 kapillaren 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 derselben zu den eben mitgeteilten Erkenntnissen und Ergebnissen geführt haben.

Wählt man die kapillaren 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 Verbrennungsprodukte 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 zum völligen Verschluß derselben durch ein Tröpfchen kondensierten Wassers kommt; die dadurch bedingte Unterbrechung der gleichmäßigen Bewegung des Gasstromes zieht meistens andere Folgen nach sich, die den Erfolg der Analyse ganz in Frage stellen. Sorgen wir jedoch für eine völlige Druckentlastung des Innern der Absorptionsapparate und damit auch ihrer Schlauchverbindungen, so

sind wie mit einem Schlage 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, etwas 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 verlässlicheren 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 des beabsichtigten Reaktion erforderliche Zeit in Berührung bleiben. Dies gewährleistet einerseits der Bremspfropf, der in gleichen Zeiten nur gleichen Gasmenigen den Durchtritt gestattet, und anderseits der Druck, unter dem bei entsprechender Stellung des Druckreglers die Gase in das Verbrennungsrohr eintreten (Austrittsgeschwindigkeit 3—4 ccm in der Minute).
3. Es muß vermieden werden, daß Anteile der Verbrennungsprodukte entweder verloren gehen oder daß sich ihnen vor Eintritt in die Absorptionsapparate Stoffe anderer Herkunft beimengen. 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 Verbin-

dungsstellen kein vom jeweils herrschenden Barometerstande stark abweichender Druck herrscht. (Richtige Anwendung der Mariotteschen Flasche.)

Die Vorbereitung der Substanzen für die Analyse.

A. Feste Körper.

Bei dem Umstande, daß 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 Wägungsraumes 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 Wage mit dem Kupferblock aus dem Exsiccator, stellt beide neben die linke Wagschale und überträgt es, indem man es mit der gereinigten Platinspitzenpinzette am Griffe faßt, auf die Wagschale. Den Kupferblock hat man vor der Wägung zu entfernen, denn auch etwaige geringe Temperaturunterschiede desselben gegenüber dem Wageninneren können eine Nullpunktsverschiebung bedingen. Nach erfolgter Wägung, die hier mit 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 passende 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