

Das Oxyd Pr_2O_3 wurde durch Reduktion von Pr_6O_{11} mit Wasserstoff im Röhrenofen dargestellt, und zwar die Form B_1 bei 900° , die bisher unbekannte bei $500\text{--}600^\circ$. Die Form B_1 ist mehr grünlichgelb, die andere mehr weißlichgelb, doch ist der Unterschied nicht sehr bedeutend.

Über die Dichtebestimmungen wird demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Die Verbindung PrSO wurde gemäß den Angaben der Literatur durch Erhitzen von Praseodymsulfat im Wasserstoffstrom bei 900° bis zur Gewichtskonstanz erhalten.

Die Reflexionsspektren.

Pr_2O_3 bei 550° . — 457.9—458.5 (5); 459.8—460.3 (1); 471—472 (5); 473—474 (4); 484.5—485.5 (3); 493—493.8 (10); 495.8—496.3 (7); 499—500 (2); 503.5—504.5 (2); 509—510 (2); 579—580 (3); 607—608 (?) (1); 615—616 (?) (1); 622—623 (1). Die drei letzten Linien sind fraglich. Bei anderen Aufnahmen wurden zuweilen noch sehr schwach folgende Linien beobachtet: 515—516; 583—584; 585—586.

Pr_2O_3 bei 900° . — 478.3—479.7 (4); 494—495.8 (4); 496.2—497.8 (10); 510—514 (3); 593—594 (5); 595—596 (3); 608—610.5 (5); 611—613 (5).

PrSO . — 479.5—481 (4); 497—497.5 (10); 599—601 (schwach); 615.5—616 (10); 616.5—617 (10); die letzten beiden Banden sehr scharf.

Anorgan. Laborat. d. Universität Bern.

10. E. Berl, A. Schmidt und K. Winnacker: Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Körpern (II. Mitt.).

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 19. November 1927.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ wurde über eine halbmikrochemische Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Körpern berichtet. Die beschriebene Methode hat die Unzulänglichkeit gehabt, daß Flüssigkeiten mit einem unter 120° liegenden Siedepunkt nicht verbrannt werden konnten. Im weiteren Verfolg hat sich herausgestellt, daß stickstoff-reichere Stoffe schlechte Werte ergeben²⁾. Es war erforderlich, diese beiden Nachteile zu beseitigen und, wenn möglich, die Methode so zu gestalten, daß sich ohne irgendwelche Änderung stickstoff-, schwefel- und halogen-haltige feste Körper, sowie Flüssigkeiten jeglicher Flüchtigkeit verbrennen ließen.

I. Die Verbrennung fester Substanzen.

a) Fehlerquellen bei der Wasserstoff-Bestimmung: Es stellte sich heraus, daß bei Verwendung von gewissen Sorten von Bleichromat bei der Trocknung auf 200° nicht alle Feuchtigkeit entfernt wird, und daß infolgedessen die Wasserstoff-Werte, besonders bei Verbrennung von wasser-

¹⁾ Berl und Burkhardt, B. 59, 890 [1926].

²⁾ Wir sind für den Hinweis darauf dem Organischen Institut d. Darmstädter Techn. Hochschule, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Finger, zu großem Danke verpflichtet.

stoff-armen Stoffen, um recht erhebliche Beträge zu hoch liegen. Das Bleichromat verhält sich in dieser Hinsicht wahrscheinlich ähnlich wie das Bleisuperoxyd. Es hält, sofern es einmal Gelegenheit hatte, Wasser anzuziehen, bei bestimmten Temperaturen jeweils konstante, mit steigender Temperatur abnehmende Mengen von Feuchtigkeit zurück. Deshalb ist es geboten, das Bleichromat möglichst bei Temperaturen zu trocknen, die in der Nähe der Verbrennungs-Temperatur liegen. Versuche zeigten, daß eine Erhitzung auf 550° 600° vollständig genügt, um alles Wasser auszutreiben. Eine höhere Temperatur darf man bei der Trocknung nicht wählen, da sonst das Bleichromat zusammensintert und erhebliche Mengen Sauerstoff abgibt³⁾. Das Chromat nimmt beim Trocknen eine rotviolette Farbe an, die auch beim Erkalten bestehen bleibt.

Für das Trocknen hat sich ein zylindrischer Aluminium-Hohlblock von etwa 10 cm Durchmesser und 10 cm Höhe als sehr zweckmäßig erwiesen. Er besitzt am Boden seitlich ein Gaszuführungsrohr und in der Wandung eine Bohrung, die zur Aufnahme des Thermometers bzw. Thermo-elementes dient. Man kann auf diese Weise einfach und bequem gleich eine größere Menge Bleichromat (ca. 300—400 g) trocknen. Man trocknet im schwachen Sauerstoff-Strom. Den noch heißen Tiegel läßt man nach Beendigung des Trocknens im Exsiccator über Phosphorpentoxyd erkalten und bewahrt das getrocknete Produkt in einem gut schließenden, absolut trocknen Stöpselglas im Exsiccator auf.

Da das getrocknete Bleichromat außerordentlich hygroskopisch ist, so ist die Berührungszeit mit Luft bei der Füllung des Rohres auf ein Mindestmaß zu beschränken. Selbstverständlich darf die Vorratsflasche nur ebenso lange geöffnet werden, als notwendig ist, um das für eine Verbrennung erforderliche Bleichromat zu entnehmen. Weiterhin ist nach jeder Verbrennung das Verbrennungsrohr beiderseitig luftdicht zu schließen und nur für die kurze Zeit des Leeren und Füllens zu öffnen. Immerhin ist es zweckmäßig, das getrocknete Bleichromat durch eine Leerverbrennung auf Abwesenheit von Wasser und organischer Substanz zu prüfen.

Die nachstehende Tabelle zeigt eine vergleichsweise Zusammenstellung der Analysen-Werte von Wasserstoff bei der Verbrennung von Salicylsäure, bei Benutzung von Bleichromat, das 6 Stdn. bei 200° und bei 550° getrocknet wurde.

H₂-Bestimmung von Salicylsäure.

| Berechnet | PbCrO ₄ , bei 200° getrocknet | PbCrO ₄ , bei 550° getrocknet |
|-----------|---|---|
| 4.38 % | 5.96, 6.22 % | 4.42, 4.46 % |

b) Fehlerquellen bei der Verbrennung stickstoff-haltiger Substanzen: Bei der Verbrennung stickstoff-haltiger Substanzen zeigte sich, daß verschiedene Körper höhere Stickoxyde lieferten, die vom Bleichromat nicht zurückgehalten wurden und so zu Fehlresultaten Veranlassung gaben. Dieser Fall trat z. B. bei der Verbrennung von Thioharnstoff und Guanidin-Nitrat ein.

Die Befähigung zur Bildung höherer Stickoxyde bei der Verbrennung hängt wahrscheinlich nicht von dem Oxydationsgrad des Stickstoffs im Molekül ab, wie Pregl⁴⁾ dies vermutet. Es scheint hier vielmehr das Ver-

³⁾ Schubert, Dissertat., Dresden 1910, S. 37.

⁴⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1917, 1. Aufl., S. 28.

hältnis von C:N im Molekül maßgebend zu sein. Denn bei den aufgeführten Beleganalysen⁵⁾ von Nitro-benzol, Nitro-acetanilid, Chlor-dinitro-diphenylamin und Thio-carbanilid, bei denen das Verhältnis von C:N 4:1 ist, wurde keine Entwicklung höherer Stickoxyde beobachtet. Dagegen trat sie bei dem schon erwähnten Thio-harnstoff und Guanidin-Nitrat ein, bei denen dies Verhältnis erheblich unter 1 liegt.

Zur Absorption der Stickoxyde wurde eine Bleisuperoxyd-Schicht vorgelegt, die durch ein Luftbad auf 180° gehalten wird. Die nach dem Vorlegen des Bleisuperoxydes⁶⁾ erhaltenen Resultate waren befriedigend, wie die weiter unten angeführten Beleganalysen zeigen. Auch waren mit der sehr empfindlichen Diphenylamin-Reaktion keine Stickoxyde in der Schwefelsäure des Absorptionsgefäßes nachweisbar.

c) Beschreibung der Apparatur: Das Vorlegen der Bleisuperoxyd-Schicht ließ eine Verlängerung des Verbrennungsrohres und eine Abänderung der Apparatur notwendig erscheinen. Wir sind nach einigen weiteren kleinen Verbesserungen zu der Anordnung gekommen, wie sie in Figur 1 auf S. 86 schematisch dargestellt ist⁷⁾.

Die eigentliche Apparatur besteht aus dem Natronkalk-Chlorcalcium-Rohr N, aus dem Verbrennungsrohr V aus Jenaer Hartglas von 40 cm Länge und 9 mm äußerem Durchmesser, den beiden mit Schwefelsäure gefüllten Absorptions-Fläschchen E und F und dem Gasvolumeter-Rohr P. Das Absorptionsgefäß E kann an das Verbrennungsrohr entweder durch einen nicht einzufettenden Normalschliff oo oder durch eine Schlauchverbindung angeschlossen werden. Die Verbrennungszone des Rohres liegt in einem mit Asbest ausgekleideten Eisenblechrohr R von 23 cm Länge und 15 mm Durchmesser. Es wird durch die auf ein gemeinschaftliches Rohr montierten Brenner B₁-B₄ erhitzt. Um ein gleichmäßiges Erhitzen der Verbrennungszone auch von oben her zu erreichen, ist über dem Eisenblechrohr ein mit Asbestpappe abgekleidetes Dach D von 20 cm Länge angebracht. Anschließend an das Rohr R folgt das Luftbad L, von 8 cm Länge und 20 mm äußerem Durchmesser. Es ist mit einer zentralen Bohrung von 10 mm versehen, die zur Aufnahme des Verbrennungsrohres dient und trägt oben einen Tubus für das Thermometer T. Es wird durch den Mikrobrenner B₄ auf der erforderlichen Temperatur von 180° gehalten. Zum Abschirmen der Wärmestrahlung dienen die 3 Asbestplatten A.

Die ganze Apparatur ist, wie aus der Figur ersichtlich, in 6 Haken aufgehängt, die ihrerseits in einer Schiene in senkrechter und wagerechter Richtung verstellbar angeordnet sind. Dadurch wird eine genügende Beweglichkeit der Apparatur gewährleistet.

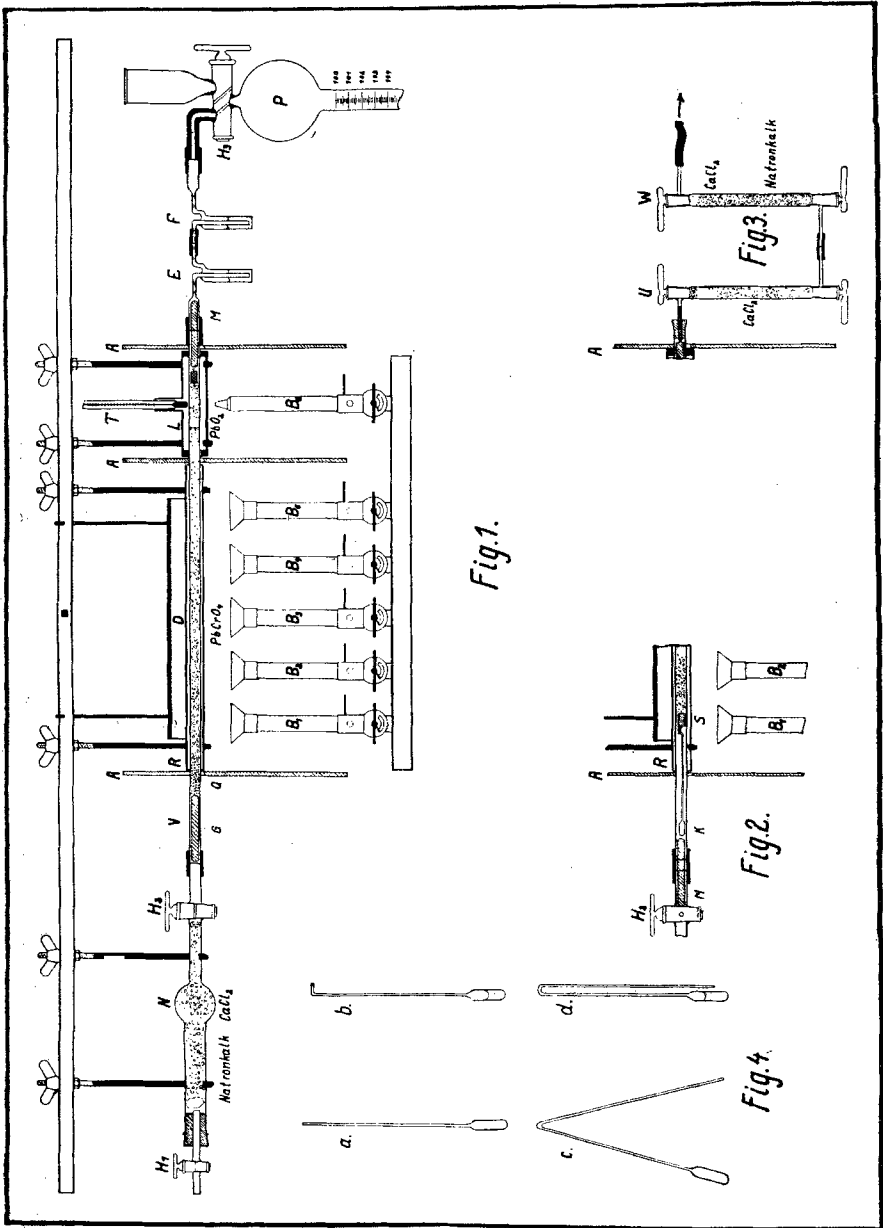
d) Füllung des Verbrennungsrohres: Zunächst bringt man in das sorgfältig getrocknete Verbrennungsrohr in einer Entfernung von 3 cm von dem einen Ende ein festsitzendes Kupferröllchen von 1 cm Länge an. Darauf füllt man von oben eine 3 cm lange Schicht von gekörntem Bleisuperoxyd ein, das man vorher sorgfältig bei 180° getrocknet hat. Darauf folgt eine Schicht von getrocknetem Bleichromat von 16 cm Länge, die nachher etwa bis an den Brenner B₂ reicht. Dann folgt auf etwa 5 cm die

⁵⁾ Berl und Burkhardt, l. c.

⁶⁾ Ohne Vorlage von Bleisuperoxyd gaben Thio-harnstoff und Guanidin-Nitrat stets erheblich zu hohe Wasserstoff-Werte, da die Schwefelsäure der Absorptionsgefäße die Stickoxyde zurückhält. Diese konnten einmal an der charakteristischen braunen Farbe der abziehenden Verbrennungsgase und in der Schwefelsäure der Absorptionsgefäße mit den bekannten Reaktionen nachgewiesen werden.

⁷⁾ Die Verbrennungs-Apparatur kann von der Firma C. Desaga, Heidelberg, bezogen werden.

Tafel I.



Substanz mit Bleichromat gemischt. Sie kommt über den Brenner B_2 zu liegen. Man spült nun das Wägegöläschen mehrmals mit Bleichromat aus und füllt so die letzten 5 cm des in der Erhitzungszone liegenden Teiles des Verbrennungsrohres aus. Dann folgt eine 2 cm lange Schicht ausgeglühten Quarzsandes Q und zum Abschluß ein Glasstab G von 5 cm Länge. Dieser Teil des Verbrennungsrohres ist etwas lang gehalten, weil er bei den Flüssigkeits Verbrennungen zur Aufnahme der Capillare dient.

e) Der Gang der Analyse: Das so gefüllte Verbrennungsrohr wird nun in L und R eingeschoben und durch einen Gummischlauch mit N verbunden. Die Hähne H_1 und H_2 sind geschlossen. Man schiebt nun am anderen Ende den Messingstab M von 5 cm Länge ein und schließt die Absorptionsgefäße E und F an das Gasvolumeter P an, das vollständig mit Sperrflüssigkeit gefüllt ist. Nun wird der Hahn H_3 in die gezeichnete Stellung gebracht, das Luftbad auf 180° erwärmt und das Bleichromat über den Brennern B_4 und B_5 auf Dunkelrotglut erhitzt. Man zündet jetzt den Brenner B_3 an. Durch die vom Eisenblechrohr weitergeleitete Wärme wird die Verbrennung nun beginnen. Läßt die Gasentwicklung nach, so zündet man den Brenner B_2 an und führt durch langsames Größerstellen der Flamme die Verbrennung weiter. Zum Schluß wird die Verbrennung durch Anzünden des Brenners B_1 beendet. Man leitet jetzt durch Öffnen der Hähne H_1 und H_2 Luft durch die Apparatur und verfährt im übrigen wie schon früher¹⁾ angegeben.

Durch die beschriebene Rohrfüllung wird erreicht, daß auch eine 2.5 cm lange Schicht Bleichromat im Luftbad liegt und dort auf 180° gehalten wird. Sie dient dazu, die Halogene und die gebildeten Schwefelverbindungen zu absorbieren, und hält so die Bleisuperoxyd-Schicht für die Absorption der Stickoxyde frei.

Es empfiehlt sich übrigens, die Füllung — Bleisuperoxyd und die 16 cm lange Bleichromat-Schicht — durch ein zweites Kupferröllchen zu fixieren und im Rohr zu belassen, da sie verhältnismäßig wenig verbraucht wird und demnach für eine Reihe von Verbrennungen dienen kann. Das Füllen des Rohres geht dann einfacher und schneller vor sich. Wir haben auf diese Weise mit einer Rohrfüllung bis zu 10 Verbrennungen gemacht, ohne daß ein Nachlassen der Wirksamkeit dieser Schicht zu konstatieren war.

Für Substanzen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, ist selbstverständlich die Vorlage von Bleisuperoxyd und das Luftbad L nicht notwendig. Wir empfehlen jedoch, im Interesse der einheitlichen Arbeitsweise auch für diesen Fall die Rohrfüllung in gleicher Weise zu belassen.

Die Zuleitungsröhren des Absorptions-Fläschchens E versieht man zweckmäßig, wie aus der Figur zu ersehen ist, beiderseits mit capillaren Verengungen, um auch bei längerem Stehen eine Gewichtszunahme durch Wasser-Anziehung durch die Schwefelsäure zu vermeiden. Sollte sich noch hinter dem Messingstab M in dem Röhrchen Wasser kondensieren, so bringt man dieses beim Durchleiten der Luft durch Darunterhalten eines heißen Porzellanscherbens zum Verdampfen.

Durch die Anordnung des Luftbades wird ein zu starkes Erwärmen der Gummiverbindung zwischen dem Verbrennungsrohr und dem Absorptions-Fläschchen E vermieden, was bei der früheren Anordnung sehr leicht zu Unzuträglichkeiten führte. Bei Anwendung von Schlifffverbindung fällt jede derartige Unzuträglichkeit weg.

Bei der gasvolumetrischen Kohlenstoff-Bestimmung erweist sich das sehr häufige Reinigen der Bürette von Fetts Spuren, die den

Grund für das Hängenbleiben von Wassertröpfchen an der Bürettenwandung bilden und beim Ablesen naturgemäß Fehler verursachen, als sehr lästig. Man kann diesen Übelstand in sehr einfacher Weise dadurch vermeiden, daß man zur angesäuerten, gesättigten Kochsalz-Lösung einige Tropfen „Nekal“-Lösung (I.-G. f. Farben-Industrie) zufügt und filtriert oder, nach Gränacher⁸⁾, an Stelle der gesättigten Kochsalz-Lösung eine angesäuerte, mit Kochsalz gesättigte, wäßrige, 20—25-proz. Glycerin-Lösung verwendet. Die Lösung läuft ohne Rücklassen von Tropfen an den fetten Stellen immer sauber ab. Die Dampftension der „Nekal“-Kochsalz-Lösung, sowie der Glycerin-Kochsalz-Lösung beträgt ebenfalls 80% der vollständigen Wasserdampf-Sättigung.

Ferner achte man darauf, daß vor der Verbrennung auch das Zuleitungsrohr der Bürette und die Bohrungen des Hahnes H_3 mit angesäuerter Sperrlösung gefüllt sind, da, besonders bei schlecht eingeschliffenen Hähnen, von der vorhergehenden Absorption des Kohlendioxyds mit Lauge durch Capillarwirkung leicht etwas von dieser in den Bohrungen verblieben sein kann. Diese gibt dann zu erheblichen Fehlern bei der Kohlenstoff-Bestimmung Anlaß, wenn sie nicht vorher durch die saure Sperrlösung neutralisiert wird.

Weiterhin muß das für die Temperatur Messung verwendete Thermometer mindestens $\frac{1}{2}^{\circ}$ bequem abzulesen und $\frac{1}{10}^{\circ}$ zu schätzen gestatten. Treten zwischen den beiden Ablesungen bei der Kohlensäure-Absorption Temperatur-Schwankungen auf, so ist eine Ablesungs-Korrektur anzu bringen. Sie beträgt für 1° Temperatur-Differenz für je 100 ccm unabsorbiert gebliebenen Gases im Temperatur-Intervall 5—15⁰ 0.42, 16—25⁰ 0.46, 26—31⁰ 0.49 ccm. Diese Korrektur hat in dem Sinne zu erfolgen, daß bei der zweiten Ablesung für einen Temperatur-Anstieg um 1° der sich demnach ergebende Wert vom abgelesenen Wert zu subtrahieren ist. Dieser Betrag ist zu addieren, wenn bei der zweiten Ablesung die Temperatur um 1° gefallen ist.

Man kann an Stelle der Schwefelsäure-Absorptionsfläschchen und an Stelle des Gasvolumeter-Rohres selbstverständlich auch die gewöhnlichen, in der organischen Elementaranalyse gebräuchlichen Absorptionsapparate, das Chlorcalcium- und Natronkalk-Rohr, benutzen; natürlich in entsprechenden Dimensionen. Figur 3 zeigt eine ganz zweckmäßige Form der Absorptionsapparate nach Blumer⁹⁾. Die Beschreibung des Füllens und Präparierens dieser Röhren ist an gleicher Stelle ausführlich wiedergegeben, so daß hierauf verwiesen werden kann. Man muß darauf achten, daß das Chlorcalcium-Rohr immer im gleichen Sinne angeschlossen wird. Es ist außerdem noch ein zweites Natronkalk-Rohr, das in der Figur 3 nicht gezeichnet ist, als Kontrollrohr erforderlich. Hieran schließt sich dann eine mit einem Chlorcalcium-Rohr versehene Aspiratorflasche an.

Tabelle 1 (S. 89) zeigt die Zusammenstellung der Beleganalysen.

II. Die Verbrennung unzersetzt flüchtiger, flüssiger Stoffe.

a) Das Füllen der Capillaren: Das Einwägen und Einbringen der Flüssigkeiten in das Verbrennungsrohr geschieht in kleinen Capillaren, deren Form aus Figur 4a ersichtlich ist. Der Unterteil hat einen äußeren Durchmesser von 4 mm und eine Länge von 1 cm. Die Gesamtlänge der Capillare beträgt etwa 8 cm. Für die Herstellung nimmt man ein sorgfältig

⁸⁾ Gränacher, *Helv. chim. Acta* **10**, 449 [1927].

⁹⁾ Lung, *Berl. Chem.-techn. Untersuchungsmethoden*, 7. Aufl. [1921], Bd. I, S. 385.

Tabelle 1.

| Substanz | Einwage mg | gef. CO ₂ ccm | Temp. (°) | Druck mm Hg | ber. % C | gef. % C | von 100 Th. C gef. | gef. H ₂ O mg | ber. % H ₂ | gef. % H ₂ | von 100 Th. H ₂ gef. | Die Substanz enthält noch |
|-----------------------|---------------|-----------------------------|--------------|----------------|-------------|-------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Salicylsäure | 28.35 | 36.00 | 22 | 745 | 60.83 | 60.80 | 99.95 | 11.20 | 4.38 | 4.42 | 100.90 | 34.79% O ₂ |
| | 23.08 | 29.40 | 22 | 744 | | 60.89 | 100.10 | 9.20 | | 4.46 | 101.80 | |
| α-Brom-acetanilid .. | 21.74 | 20.40 | 23 | 747 | 44.84 | 44.82 | 99.96 | 7.60 | 3.77 | 3.91 | 103.70 | 6.55% N ₂ |
| | 39.70 | 36.50 | 21 | 753 | | 44.70 | 99.70 | 13.58 | | 3.83 | 101.60 | 37.35% Br |
| | | | | | | | | | | | | 7.50% O ₂ |
| Thio-harnstoff | 54.11 | 17.60 | 22 | 750 | 15.76 | 15.68 | 99.50 | 26.15 | 5.30 | 5.40 | 101.90 | 42.13% S |
| | 28.50 | 9.30 | 20 | 744 | | 15.74 | 99.87 | 13.70 | | 5.38 | 101.50 | 36.81% N |
| Guanidin-Nitrat ... | 34.80 | 7.10 | 20 | 744 | 9.83 | 9.84 | 100.10 | 15.64 | 4.96 | 5.03 | 101.40 | 45.90% N ₂ |
| | 32.93 | 6.80 | 22 | 750 | | 9.95 | 101.20 | 14.90 | | 5.06 | 102.20 | 39.31% O ₂ |

Tabelle 2.

| Substanz | Sdp. (°) | Einwage mg | gef. CO ₂ ccm | Temp. (°) | Druck mm Hg | ber. % C | gef. % C | von 100 Th. C gef. | gef. H ₂ O mg | ber. % H ₂ | gef. % H ₂ | von 100 Th. H ₂ gef. | Die Substanz enthält noch |
|---|-------------|---------------|-----------------------------|--------------|----------------|-------------|-------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| n-C ₈ H ₁₄ | 69 | 20.77 | 36.37 | 22 | 743 | 83.62 | 83.60 | 99.98 | 39.25 | 16.38 | 16.30 | 99.51 | — |
| | | 12.22 | 21.10 | 19 | 743 | | 83.60 | 99.98 | 17.78 | | 16.28 | 99.38 | |
| (C ₂ H ₅) ₂ O | 35 | 19.85 | 26.86 | 22 | 743 | 64.80 | 64.61 | 99.70 | 23.83 | 13.61 | 13.43 | 98.75 | 21.59% O ₂ |
| | | 21.93 | 29.80 | 23 | 745 | | 64.72 | 99.88 | 26.42 | | 13.48 | 99.04 | |
| CH ₃ .CO.CH ₃ .. | 56.3 | 26.51 | 34.20 | 23 | 751 | 61.95 | 61.87 | 99.87 | 24.80 | 10.41 | 10.47 | 100.60 | 27.54% O ₂ |
| | | 20.14 | 25.60 | 20 | 750 | | 61.83 | 99.83 | 18.68 | | 10.38 | 99.70 | |
| C ₈ H ₆ .OH | 78 | 26.07 | 28.45 | 21.3 | 740 | 52.11 | 52.05 | 99.88 | 30.64 | 13.14 | 13.15 | 100.10 | 34.75% O ₂ |
| | | 19.81 | 21.70 | 21.5 | 740 | | 52.19 | 100.15 | 23.12 | | 13.05 | 99.32 | |
| C ₈ H ₆ Cl | 12.5 | 26.86 | 20.20 | 19 | 758 | 37.21 | 37.15 | 99.84 | 19.00 | 7.81 | 7.91 | 101.30 | 54.98% Cl |
| | | 29.16 | 21.90 | 19 | 756 | | 37.01 | 99.46 | 20.50 | | 7.87 | 100.80 | |
| CHCl ₃ | 61.2 | 40.36 | 8.60 | 24 | 751 | 10.05 | 10.18 | 101.30 | 3.30 | 0.84 | 0.91 | 108.30 | 89.11% Cl ₂ |
| | | 53.74 | 11.21 | 22 | 750 | | 10.04 | 99.90 | 4.28 | | 0.87 | 103.60 | |
| CCl ₄ | 76.5 | 61.19 | 9.90 | 23 | 750 | 7.80 | 7.76 | 99.50 | — | — | — | — | 92.20% Cl ₂ |
| | | 62.04 | 10.10 | 23 | 750 | | 7.81 | 100.10 | — | — | — | — | |
| C ₂ H ₅ .CN ... | 82 | 26.11 | 31.16 | 20 | 756 | 58.49 | 58.42 | 99.98 | 17.40 | 7.38 | 7.45 | 100.90 | 34.13% N ₂ |
| | | 26.81 | 32.0 | 21 | 757 | | 58.34 | 99.74 | 17.87 | | 7.46 | 101.10 | |
| CS ₂ | 46.2 | 45.12 | 14.70 | 22 | 751 | 15.76 | 15.72 | 99.74 | — | — | — | — | 84.24% S |
| | | 39.15 | 12.90 | 23 | 751 | | 15.82 | 100.30 | — | — | — | — | |

gereinigtes, dünnes Glasrohr von entsprechender Weite, zieht es über einer Flamme aus, schneidet es auf die entsprechende Länge ab und schmilzt unten zu. Man zieht den capillaren Teil möglichst eng aus, da dadurch das Füllen später erleichtert wird. Die so hergestellten Capillaren werden 24 Stdn. im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, da sich beim Herstellen immer Spuren von Wasserdampf aus den Verbrennungsgasen des Brenners im Innern der Capillare kondensieren. Die Capillaren werden dann sorgfältig abgerieben und gewogen.

Beim Füllen erwärmt man den unteren Teil über kleiner Flamme, taucht in die Flüssigkeit ein, läßt abkühlen, wodurch etwas Flüssigkeit in den weiteren Teil der Capillare gelangt. Dies gelingt oft erst nach mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen. Hat man auf diese Weise etwas Flüssigkeit eingebracht, so verdampft man sie wieder. Die Capillare ist jetzt mit Flüssigkeitsdämpfen gefüllt, und es ist nun ein Leichtes, sie vollständig mit der Flüssigkeit zu füllen. Man verdampft jetzt so weit, daß der verbleibende Rest einer Einwage von etwa 10–15 mg Kohlenstoff entspricht, schmilzt ab und biegt etwa 5 mm um, wie Figur 4b zeigt. Dann wird sauber abgerieben und zurückgewogen.

Bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt nicht erheblich über Zimmer-Temperatur oder gar darunter liegt, kommt man wegen ihrer hohen Dampftension auf die oben angegebene Weise nicht zum Ziel. Für diesen Fall muß man eine Kältemischung zu Hilfe nehmen. Man gibt dann den Capillaren die Form der Figur 4c. Die Capillaren werden in dieser Form gewogen und dann gefüllt. Man stellt die Flüssigkeit, die man analysieren will, in die Kältemischung, erwärmt die Capillare am unteren Ende und taucht in die Flüssigkeit ein. Das andere Ende befindet sich dabei in der Kältemischung. Durch mehrmaliges Erwärmen und Abkühlen wird es auch hier verhältnismäßig leicht gelingen, die Capillaren vollständig zu füllen. Man verdampft wieder einen Teil, schmilzt ab, biegt um, wie Figur 4d zeigt, und wägt nach sorgfältigem Abreiben wieder.

b) Das Füllen des Rohres: Die Rohrfüllung ist in den über den Brennern B_4 – B_6 gelegenen Teilen genau die gleiche wie oben beschrieben. Man füllt an Stelle der 16 cm langen Bleichromat-Schicht eine solche von 20 cm Länge ein. Darauf folgt ein Glasstab S aus schwer schmelzbarem Glas (siehe Figur 2).

c) Der Gang der Analyse: Man legt nun das Rohr in das Verbrennungsgestell hinein, schiebt die geschlossene Capillare von der Form der Figur 4b bzw. 4d ein und darauf den Messingstab M, dessen Länge so gewählt wird, daß beim Anschließen des Natronkalk-Rohres N an das Verbrennungsrohr zwischen beiden Rohrenden noch ein Abstand von ungefähr 5 mm verbleibt, wenn der Messingstab einerseits den Hahn H_2 und andererseits die Capillare K berührt. Dieser Zustand ist in Figur 2 wiedergegeben. Die Hähne H_1 und H_2 sind geschlossen. Es werden nun die Absorptionsapparate E und F und das Gasvolumeter-Rohr P angeschlossen und der Hahn H_3 nach erfolgtem Austreiben der Luft aus dem Gasvolumeter P bei tiefgestelltem Niveaugefaß in die gezeichnete Stellung gebracht.

Man zündet jetzt den Mikrobrenner B_6 und die Brenner B_2 – B_5 an. Der Brenner B_1 brennt nur mit kleiner Flamme. Ist die Bleichromat-Schicht auf dunkle Rotglut gekommen, so schiebt man mit kurzem Ruck die Glasrohr-Enden des Verbrennungsrohres und des Natronkalk-Rohres zusammen, so daß Glas an Glas stößt, und bricht dabei durch das Hineindrücken des

Messingstabes die Spitze der Capillare ab. Man erreicht dadurch auf einfache Weise, daß die Capillare bei vollkommen geschlossenem Verbrennungsrohr geöffnet wird, so daß Substanzverluste, die sonst beim Öffnen entstehen könnten, sicher vermieden werden.

Jetzt wird mit kleiner Flamme der Messingstab bei M vorsichtig erwärmt und dadurch verhindert, daß in diesem Teil des Rohres sich während der Verbrennung Flüssigkeit kondensiert. Man bringt darauf sehr vorsichtig mit einem ganz kleinen Flämmchen die Flüssigkeit zum Verdampfen und Verbrennen, so daß etwa 3 Blasen pro Sekunde das Schwefelsäure-Fläschchen passieren. Das Erwärmen muß aber sehr vorsichtig geschehen, da sonst das Verdampfen leicht zu schnell erfolgt und durch eine unvollständige Verbrennung unbrauchbare Resultate erhalten werden. Bei niedriger siedenden Flüssigkeiten läßt sich die Verdampfung in gleichmäßiger Weise durch Erwärmen des Messingstabes bei M (Figur 2) regeln.

Bei Analyse von Flüssigkeiten mit Siedepunkten unterhalb Zimmer-Temperatur kühlt man kurz vor dem Zerschneiden der Capillare das Verbrennungsrohr an dieser Stelle durch Darunterhalten und Auflegen von kleinen Eisstückchen ab. Die Capillare vor dem Einlegen in das Verbrennungsrohr zu kühlen, ist nicht angebracht, da einerseits ihre Wärme-Kapazität nur gering ist, andererseits sich vor dem Einlegen sofort Luft-Feuchtigkeit darauf kondensieren würde, die dann bei der Wasserstoff-Bestimmung zu Fehlern Veranlassung gibt. Im allgemeinen werden diese ganz niedrig siedenden Flüssigkeiten von selbst verdampfen. Erforderlichenfalls hilft man durch vorsichtiges Erwärmen des Messingstabes M etwas nach. Es ist uns auf diese Weise gelungen, Äthylchlorid vom Sdp. 12.5° anstandslos zu verbrennen.

Ist die Flüssigkeit völlig verdampft, so erhitzt man den Teil des Rohres, in dem die Capillare liegt, stärker und leitet durch Öffnen von H_1 und H_2 Luft durch das Verbrennungsrohr, bis das Gasvolumeter etwa bis an die untere Marke gefüllt ist. Der Hahn H_3 wird dann geschlossen und die Apparatur auseinandergenommen. Über den weiteren Verlauf und über die Berechnung der Analyse sei auf die schon mehrfach zitierte Arbeit¹⁾ verwiesen.

Man kann auch hier, wie schon bei der Verbrennung fester Substanzen erwähnt, dieselbe Rohrfüllung für eine ganze Reihe von Analysen benutzen.

Tabelle 2 (S. 89) enthält die Zusammenstellung der Beleganalysen.

Bei sämtlichen Analysen fällt auf, daß die Wasserstoff-Werte immer etwas zu hoch sind, wenn auch die Differenz bei weitem innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegt. Das liegt daran, daß das Bleichromat beim Füllen, selbst bei sorgfältigster Arbeitsweise, doch immer etwas Feuchtigkeit aufnimmt. Dieser Umstand macht sich natürlich besonders bei den Substanzen mit niedrigem Wasserstoff-Gehalt bemerkbar. Daher erklärt sich auch der bei der Analyse von Chloroform erhaltene, relative Fehler von 8.3%.

Man kann, wie das Beispiel der Verbrennung von Chloroform, Tetra-chlorkohlenstoff und Guanidin-Nitrat zeigt, auch mit einer Einwage entsprechend 4–6 mg Kohlenstoff auskommen. Jedoch empfiehlt sich im allgemeinen eine derartig niedrige Einwage nicht, da die Ablesefehler bei der Bürette in diesem Falle zu groß werden. Will man mit solch niedrigen Einwagen arbeiten, so muß man für die Kohlenstoff-Bestimmung ein Gasvolumeter verwenden, dessen gerader Teil 15 ccm enthält und mit einer Teilung versehen ist, die noch $\frac{1}{100}$ ccm genau abzulesen gestattet.