

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen  
Hochschule Dresden

## **Die mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen und anorganischen Verbindungen**

**Ein Beitrag zu ihrer exakten Durchführung  
bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor, Brom, Jod,  
Stickstoff und Schwefel**

Von **Max Boëtius**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Oktober 1938)

Die Notwendigkeit, den Quecksilbergehalt von Thiophen-quecksilber-verbindungen<sup>1)</sup> bei gleichzeitig hohem Gehalt an gleich- oder verschiedenartigen Halogenen mit möglichst großer Genauigkeit zu ermitteln, bildete den Anlaß zu den nachfolgenden Untersuchungen. Schwierigkeiten bei der makroanalytischen Bestimmung unter den vorliegenden Bedingungen, vor allem aber kostbare, in nur geringen Ausbeuten erhältliche Thiophenabkömmlinge zwangen auch hier zur Wahl der eleganteren mikroanalytischen Verfahren.

---

<sup>1)</sup> Heterocyclische Ringsysteme werden beim Behandeln mit Quecksilberchlorid oder -acetat vielfach erheblich leichter merkuriiert als Benzolabkömmlinge. Die so entstehenden Quecksilberverbindungen — die in der Thiophenreihe mit besonderer Leichtigkeit gebildet werden und aus denen die Ausgangssubstanz leicht wieder zurückzuerhalten ist — werden daher oft zu Trennung, Reinigung und Identifizierung heterocyclischer Verbindung herangezogen. Vgl. hierzu auch: O. Dimroth, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 758 (1899); **35**, 2032, 2853 (1902); Volhard, Liebigs Ann. Chem. **267**, 176 (1892); W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. **403**, 50 (1914); **413**, 310 (1916); **424**, 23 (1921); **428**, 123 (1922); **430**, 41 (1922) und weitere.

Bei den bisher bekannt gemachten Verfahren zur mikroanalytischen Bestimmung des Quecksilbers scheinen von gleichzeitig halogenhaltigen Verbindungen nur chlorhaltige geprüft worden zu sein, brom- und jodhaltige Substanzen sind unter den Belegen dieser Verfahren nicht angeführt. Diese mußten also zunächst unter den vorliegenden Bedingungen geprüft werden.

Die bekannten von A. Stock und Mitarbeitern<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Verfahren zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen sollen hier nicht mit in Betracht gezogen werden, da bei ihnen nur Mengen von der Größenordnung eines oder einiger Tausendstel-Milligramme erfaßt werden sollen, während es sich hier um größenordnungsmäßige Mengen von Milligrammen handelt, die allerdings ebenfalls mit einer Genauigkeit von etwa einem Tausendstel-Milligramm ermittelt werden müssen. Das erste hierfür in Frage kommende Verfahren zur mikroanalytischen Quecksilberbestimmung wurde von A. Meixner und F. Kröcker<sup>2)</sup> bekanntgegeben und lehnt sich an das Makroverfahren von Erdmann und Marchand<sup>3)</sup> an. Die Substanz wird im Sauerstoff- oder Luftstrom verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden durch erhitzten Kalk geleitet und das übergetriebene metallische Quecksilber in einem mit Gold beschickten Absorptionsröhrchen aufgefangen. Nach diesem Verfahren soll sich auch der Quecksilbergehalt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor und Schwefel ermitteln lassen; außer einer einzigen Beleganalyse einer organischen Verbindung wird an drei weiteren Beispielen nur gezeigt, daß aus dem Schiffchen verdampftes Quecksilber bis auf wenige Tausendstel-Milligramme im Absorptionsröhrchen zurückgewogen werden kann. An diese Bestimmungsmethode schließt später Fr. Hernler<sup>4)</sup> mit einem Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber in organischen Verbindungen an, wobei er mancherlei ergänzende Angaben macht. Neben diesem eben gezeigten Wege wurden noch Verfahren zur mikro-elektrolytischen

<sup>1)</sup> Z. angew. Chem. **39**, 466 (1926); **39**, 791 (1926); **41**, 547 (1928); **42**, 429 (1929); **44**, 203 (1931); **47**, 641 (1934).

<sup>2)</sup> Mikrochemie **5**, 131 (1927).

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. **31**, 385 (1844); vgl. auch W. D. Treadwell, Lehrbuch d. Analyt. Chemie, 9. Aufl. 1921, Bd. II, S. 142.

<sup>4)</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 154—164 (1929).

Bestimmung des Quecksilbers veröffentlicht, wobei Aug. Verdino<sup>1)</sup> die organische Substanz mit Salpetersäure in der Bombe zerstört und das Quecksilber aus der salpetersauren Lösung auf einer vergoldeten Platinnetzelektrode zur Abscheidung bringt, während es A. Okáč<sup>2)</sup> aus ammoniakhaltiger Lösung unter Einblasen von Kohlendioxyd auf der blanken Platinnetzelektrode niederschlägt. Franz Hernler und R. Pfennigberger<sup>3)</sup> haben später das Verfahren von Verdino nachgeprüft und durch weitere Erfahrungen ergänzt.

Beim Vergleich der verschiedenen Verfahren bezüglich der für ihre Durchführung erforderlichen Arbeitszeit muß zunächst festgestellt werden, daß die elektrolytischen Bestimmungsverfahren mit der notwendigerweise vorangehenden Zerstörung der organischen Substanz durchwegs eine größere Arbeitszeit beanspruchen. Zudem hat A. Verdino (a. a. O.) die Feststellung machen müssen, daß die sonst so bequeme Zerstörung der organischen Substanz durch „nasse Verbrennung“ mit Schwefel- und Salpetersäure im Kjeldahl-Kölbchen bei gleichzeitigem Chlorgehalt des Untersuchungsmaterials zu Quecksilberverlusten führt, die sich in diesem Falle nur durch den Aufschluß nach Carius in der Bombe vermeiden lassen. Dieser Aufschluß erfordert ein mindestens 2-stündiges Erhitzen mit Salpetersäure auf 270—280°. Bei 1-stündiger Dauer der Elektrolyse (vgl. Hernler, a. a. O.) muß unter Einrechnung der Zeit für das Anheizen und Abkühlen beim Aufschluß für die gesamte Bestimmung eine Zeitdauer von mindestens 4 Stdn. veranschlagt werden, während die direkte Verbrennung nach Meixner und Kröcker einschließlich der Trocknungsdauer des Absorptionsröhrchens etwa 1½ bis höchstens 2 Stunden erfordert. Vergleicht man die zu prüfenden Verfahren weiter bezüglich der Sicherheit der Ergebnisse und ihrer Fehlermöglichkeiten, so sind bei den elektrolytischen Bestimmungsverfahren durch die Verteilung der kleinen Quecksilbermenge auf einer verhältnismäßig großen Oberfläche größere Möglichkeiten zu Quecksilberverlusten durch Abschwimmen und Verdunsten gegeben. Aus diesen Erwägungen heraus wurde zu-

<sup>1)</sup> Mikrochemie 6, 5 (1928).

<sup>2)</sup> Z. analyt. Chem. 89, 106 (1932).

<sup>3)</sup> Mikrochemie 21, 128—130 (1937).

nächst die Mikro-Quecksilberbestimmung durch direkte Verbrennung auf ihre Brauchbarkeit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen und Stickstoff geprüft, nötigenfalls mußte sie für diesen Fall weiter ausgebaut und vervollkommen werden.

Die ersten Versuche wurden unter sinngemäßer Beachtung der knappen Angaben von Meixner und Kröcker ausgeführt. Zuerst wurden gewogene kleine Quecksilbertröpfchen aus dem Porzellanschiffchen in das Absorptionsröhrchen übergetrieben, sodann einige organische, zunächst halogenfreie Substanzen verbrannt. Die Ergebnisse waren befriedigend. Auch chlor- und bromhaltige Quecksilberverbindungen gaben, wie die nachstehende Tab. 1 zeigt, mit frischen Rohrfüllungen zufriedenstellende Werte.

Tabelle 1

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	$\Delta$ % Hg
1	{ Quecksilberdiphenyl C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Hg (354,7) }	8,685	4,896	56,56	56,37	-0,19
2	{ Quecksilberdithienyl C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Hg (366,77) }	6,152	3,395	54,70	55,18	+0,48
3	{ Quecksilberdithienyl C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Hg (366,77) }	8,275	4,533	54,70	54,78	+0,08
4	{ 5-Quecksilberbromid- 2-thienyl-methylsulfid C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> BrS <sub>2</sub> Hg (409,69) <sup>1)</sup> }	9,101	4,438	48,97	48,76	-0,21
5	{ 3-Bromthiophen-2- quecksilberchlorid C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ClBrSHg (398,06) <sup>2)</sup> }	4,624	2,355	50,40	50,93	+0,53
6	{ 3-Bromthiophen-2- quecksilberchlorid C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ClBrSHg (398,06) <sup>2)</sup> }	4,061	2,038	50,40	50,19	-0,21
7	{ 2,2'-Quecksilber-3,3'- dibromdithienyl C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Hg (524,60) <sup>3)</sup> }	4,465	1,705	38,24	38,19	-0,05
8	{ 2,2'-Quecksilber-3,3'- dibromdithienyl C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Hg (524,60) <sup>3)</sup> }	4,586	1,753	38,24	38,23	-0,01
9	{ 2,4,2',4'-Tetrabrom-5,5'- quecksilberdithienyl C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Hg (682,42) <sup>3)</sup> }	3,872	1,136	29,40	29,34	-0,06
10	{ 2,4,2',4'-Tetrabrom-5,5'- quecksilberdithienyl C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Hg (682,42) <sup>3)</sup> }	4,078	1,207	29,40	29,60	+0,20
11	{ 2,3,2',3'-Tetrabrom-5,5'- quecksilberdithienyl C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Hg (682,42) <sup>3)</sup> }	2,913	0,878	29,40	30,14	+0,74

Nach mehrmaliger Benutzung der gleichen Rohrfüllung wurden die erhaltenen Quecksilberwerte aber unsicherer, schwan-

<sup>1)</sup> Vgl. W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. 495, 171 (1932).

<sup>2)</sup> W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. 512, 159 (1934).

<sup>3)</sup> W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. 512, 155 (1934).

kend und lagen, wie die letzte der angeführten Analysen (Nr. 11) und weitere Bestimmungen, die hier nicht alle aufgeführt werden sollen, erkennen ließen, oft erheblich über den von der Theorie verlangten Werten. Außerdem wurde im Laufe dieser letzten Bestimmungen beim längeren Ausglühen des Verbrennungsrohres unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff — vor Beginn und zwischen den einzelnen Analysen — an der Übergangsstelle des Verbrennungsrohres in den Schnabel ein schwacher Anflug eines Sublimates beobachtet, das beim vorsichtigen Übertreiben mit der Flamme eines Mikrobrenners in den dünnen Schnabel deutlicher sichtbar wurde. Dieser Anflug wurde nun von einer Bestimmung zur anderen immer auffälliger und konnte jetzt auch bei der Verbrennung halogenfreier Quecksilberverbindungen beobachtet werden. Durch längeres Ausglühen konnten einige Hundertstel-Milligramme dieses Sublimates angesammelt und durch die Schwarzfärbung beim Räuchern mit Ammoniak als Quecksilberchlorür bzw. -bromür identifiziert werden. Weitere Analysen halogenfreier Substanzen (Quecksilberdiphenyl) ergaben nun stark schwankende, meist zu hohe Werte, so daß anscheinend die Rohrfüllung durch die Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen allmählich verdorben worden ist.

Zur vorläufigen kurzen Unterrichtung über das Verhalten jodhaltiger Verbindungen wurden der Einfachheit wegen hier einige Versuche mit Quecksilberjodid angeschlossen. Sie ließen klar erkennen, daß in diesem Falle auch mit tadellosen neuen Rohrfüllungen brauchbare Ergebnisse nicht zu erhalten waren. Das abgeschiedene Quecksilber wurde bei diesen Versuchen im Schnabel des Verbrennungsrohres bei 50- und 100-facher Vergrößerung durchgemustert und war stets — auch bei vorsichtigster und langsamster Verbrennung<sup>1)</sup> — mit gelben Krystallen von Quecksilberjodid durchsetzt. Bei quantitativen Versuchen waren die Ergebnisse stets zu hoch<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Unter Herabsetzung der Gasstromgeschwindigkeit auf 1,8 ccm/Min. bei einer lichten Rohrweite von 6,0 mm.

<sup>2)</sup> Bei einer Verbindung der Zusammensetzung  $C_6H_5Cl_2SHg$  wurden hierbei 64,3% Hg statt der von der Theorie verlangten 45,07% gefunden.

Diese Beobachtungen sind aus dem bekannten Verhalten der Calciumhaloide beim Erhitzen leicht zu erklären. Chlorcalcium verliert beim Schmelzen geringe Mengen Chlor und zeigt dann alkalische Reaktion, beim Calciumbromid sind die abgespaltenen Brommengen schon bei tieferen Temperaturen erheblich größer und das Calciumjodid kann schon durch mäßiges Erhitzen im Sauerstoff- oder Luftstrom unter Abspaltung des gesamten Jods vollständig in das Oxyd übergeführt werden. Diese bereits beim einfachen Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre eintretende Zersetzung der Calciumhalogenide wird bei der Verbrennung organischer Substanzen durch die Einwirkung des hierbei entstehenden Wassers noch erheblich gesteigert. Im Falle der chlor- und bromhaltigen Analysensubstanzen wandert das abgespaltene Chlor und Brom in der Calciumoxydschicht allmählich im Sauerstoffstrom nach dem Schnabel zu und von diesem Zeitpunkte an wird in zunehmendem Maße ein kleiner Teil des übergehenden Quecksilbers in die entsprechende Halogenverbindung übergeführt, die Ergebnisse werden zu hoch. Bei jodhaltigen Substanzen tritt dieser Zerfall infolge der viel größeren Zersetzlichkeit des Jodcalciums bereits im Verlaufe der ersten Bestimmung mit einer neuen Rohrfüllung ein, so daß hier brauchbare Ergebnisse überhaupt nicht zu erzielen sind. Eine oftmalige Erneuerung der Füllung mit dem erforderlichen Ausglühen ist aber auch bei der Analyse chlor- und bromhaltiger Substanzen reichlich unbequem, und es wurde daher nach einer geeigneteren Rohrfüllung Umschau gehalten.

Vor weiteren Versuchen mit neuen Rohrfüllungen wurde zuerst einmal die gesamte apparative Einrichtung einer gründlichen Prüfung auf Zweckmäßigkeit aller Teile unterzogen. Hierbei wurden Überlegungen und Versuche über die Sicherheit aller einzelnen Operationen angestellt und die Möglichkeit fehlerhafter Einflüsse erwogen. In erster Hinsicht waren hier die Einwaage der Analysensubstanz, die Wägungen des goldgefüllten Absorptionsröhrchens vor und nach der Bestimmung, ihre Gewichtskonstanz bzw. Änderung bei etwaigem längeren Liegen, die Überführung des Quecksilbers in das Absorptionsröhrchen unter Vermeidung von Verlusten und Verunreinigungen, sowie das Trocknen der Füllung dieses Absorptionsröhrchens

in Betracht zu ziehen. Durch einfaches Übertreiben von metallischem Quecksilber, wie auch durch Verbrennung organischer Verbindungen verschiedenster Zusammensetzung wurden ferner die für die vollständige Verbrennung günstigsten Gasstromgeschwindigkeiten ausgeprobt und dann die Mindestzeiten ermittelt, die für jeden einzelnen Arbeitsabschnitt zur völligen Erfassung des Quecksilbers aus der Analysesubstanz unbedingt eingehalten werden müssen. Dabei wurde die Feststellung gemacht, daß man in der getroffenen Einrichtung mit einem viel kleineren Sauerstoff- bzw. Luftvolumen als bisher<sup>1)</sup> und damit auch einer kürzeren Zeit für die Gesamtbestimmung bei völliger Sicherheit der Ergebnisse auskommen kann.

Die Schwierigkeit dieser Bestimmung liegt vor allem darin, daß das gesuchte Quecksilber als Metall erhalten und gewogen wird, wobei alle Fehler durch Verluste oder fälschliche Zuwächse mit der gleichen Größe in das Ergebnis übergehen. Bei einer Einwaage von 4 mg verschiebt beispielsweise ein fehlerhafter Zuwachs (Sublimat-Anflug), ein Verlust oder Wägefehler von 0,02 mg das Ergebnis um 0,5%.

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll auf Einzelheiten, Eigentümlichkeiten und den Ausbau der apparativen Einrichtung, sowie auf deren zweckmäßigste Handhabung erst an späterer Stelle ausführlicher eingegangen werden.

Da die in Anlehnung an die zur Zeit bekannten Verfahren bisher durchgeführten Versuche die Unzulänglichkeiten des Calciumoxyds als Rohrfüllung klar erkennen ließen, mußte für den vorliegenden Fall ein geeigneterer Stoff gesucht werden. Nach ebenfalls nicht befriedigenden Versuchen mit Bariumoxyd<sup>2)</sup> wurde im Bleioxyd ein Stoff gefunden, der wenigstens für die Verbrennung chlor-, brom- und schwefelhaltiger Substanzen allen maßvollen Anforderungen entsprach. Die größere Glühbeständigkeit der Bleihalogenide war von der Elementaranalyse halogen- und schwefelhaltiger Verbindungen

<sup>1)</sup> Vgl. Meixner u. Kröcker, a. a. O. und F. Hernler, a. a. O.

<sup>2)</sup> Bariumchlorid und -bromid zeigen zwar eine größere Glühbeständigkeit als die entsprechenden Calciumverbindungen, erleiden aber bei Gegenwart von Wasserdampf die gleiche Zersetzung wie die Calciumverbindungen. Bariumjodid spaltet beim Erhitzen im Sauerstoffstrom genau wie das Calciumjodid das Jod allmählich vollständig ab.

her bekannt. Der geringe Nachteil des Bleioxyds, daß dieses schon bei ganz schwacher Rotglut, weit unterhalb seines Schmelzpunktes, das Glas des Verbrennungsrohres ziemlich stark angreift und dabei zusammensintert, ließ sich dadurch verhältnismäßig einfach beheben, daß zu seiner Aufnahme ein Schiffchen aus Supremaxglas (Schott u. Gen., Jena) besonders angefertigt wurde, das den Querschnitt des Verbrennungsrohres fast völlig ausfüllt und den Verbrennungsgasen nur oben einen schmalen Weg freiläßt, auf welchem sie über das erhitzte Bleioxyd hinwegstreichen können. Ein übermäßig starkes Heizen muß dabei vermieden werden, ein eben gerade wahrnehmbares Glühen der das Rohr umgebenden Drahtnetzrolle reicht vollständig aus. Mit einer Bleioxydfüllung eines solchen Schiffchens von 8 cm Länge kann eine ganze Anzahl von Analysen chlor-, brom- und schwefelhaltiger Substanzen durchgeführt werden. An der weiterschreitenden Verfärbung des Bleioxyds von einer Bestimmung zur anderen ist der Verbrauch leicht zu erkennen. Nach Erschöpfung des Bleioxyds im Schiffchen erfordert dessen Reinigung mit verd. Salpetersäure und Neubeschickung weniger Aufwand an Zeit und Mühe als die Erneuerung einer festsitzenden Rohrfüllung mit vorangehender Reinigung. Die nachstehend zusammengefaßten Ergebnisse einiger unmittelbar hintereinander ausgeführten Bestimmungen (Tab. 2, Nr. 12—15) zeigen die Brauchbarkeit der Anordnung. Das Verbrennungsrohr enthielt hierbei im Bereiche des Langbrenners nur das Schiffchen mit dem Bleioxyd, im Bereiche des verschiebbaren Bunsenbrenners folgte das Porzellanschiffchen mit der Analysensubstanz und unmittelbar dahinter ein sogenanntes Diffusionsrohr, dessen Notwendigkeit und Bedeutung später hervorgehoben werden soll.

Eine im Anschluß an die Analysen chlor- und bromhaltiger Verbindungen ausgeführte Bestimmungsreihe zur Prüfung dieser Rohrfüllung mit jodhaltigen Substanzen ließ ohne jeden Zweifel erkennen, daß hierzu das Bleioxyd allein ebensowenig geeignet ist wie die vordem untersuchten Füllungen. Einige Ergebnisse dieser Bestimmungen wurden unter Nummer 16—20 der Vereinfachung wegen der nachstehenden Zusammenstellung angegliedert. Stets wurden hier neben dem metallischen Quecksilber farbige Sublimate von Quecksilberjodid und zu hohe



Tabelle 2

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	$\Delta$ % Hg
12	Quecksilberchlorid, $\text{HgCl}_2$	7,639	5,643	73,88	73,87	- 0,01
13	$\left\{ \begin{array}{l} \text{4-Brom-3-thiotolen-} \\ \text{2-quecksilberchlorid } ^1) \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{ClBrSHg (412,08)} \end{array} \right\}$	5,029	2,449	48,68	48,85	+ 0,17
14		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Quecksilberchlorid} \\ \text{HgCl}_2 \end{array} \right\}$	5,901	4,362	73,88	73,92
15	4,748		3,506	=	73,84	- 0,04
16	$\left\{ \begin{array}{l} \text{2-Jod-thiophen-} \\ \text{5-quecksilberchlorid } ^2) \\ \text{C}_4\text{H}_2\text{ClJSHg (445,06)} \end{array} \right\}$	4,554	2,091	45,07	45,91	+ 0,84
17		7,113	3,233	=	45,45	+ 0,38
18		4,413	2,016	=	45,68	+ 0,61
19		4,727	2,200	=	46,54	+ 1,47
20		4,504	2,055	=	45,63	+ 0,56

Quecksilberwerte erhalten. Die für die Analyse chlor-, brom- und schwefelhaltiger Verbindungen so bewährte, vor allem auch so einfache Anordnung mußte nun noch für die Untersuchung jodhaltiger Körper brauchbar gemacht werden. Als sicherstes Mittel zum Zurückhalten von Jod wird in der Elementaranalyse seit langem metallisches Silber verwendet. Seine Anwendung in Gestalt des in der organischen Mikroanalyse viel benutzten „Tressensilbers“ wurde bereits nach den ersten Versuchen mit den Calciumoxydrohrfüllungen erwogen, als nach einigen Verbrennungen halogenhaltiger Verbindungen der Sublimatanflug beim Übertreiben des Quecksilbers beobachtet wurde. Die in dieser Richtung durchgeführten Versuche zeigten aber, daß schon verhältnismäßig kurze Schichten dieses Tressensilbers (30 mm = etwa 2 g) den Übergang des Quecksilbers außerordentlich stark verzögerten und dessen quantitative Erfassung selbst unter Anwendung von deutlicher Rotglut des Rohres unmöglich wurde. Auch Schichten von nur 10 mm Länge hatten eine deutliche Verzögerung der Quecksilberabgabe zur Folge, trotz erheblich verlängerter Analysendauer wurde die Erkennung des Endes der Bestimmung unsicher. Kürzere Schichten (etwa 5 mm) erwiesen sich aber — wenigstens unter den hier ein-

<sup>1)</sup> W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. 515, 280 (1935).

<sup>2)</sup> W. Steinkopf u. M. Bauermeister, Liebigs Ann. Chem. 403, 50, 68 (1914).

gehaltenen Arbeitsbedingungen<sup>1)</sup> — wahrscheinlich wegen der zu kurzen Berührungsdauer mit den Verbrennungsprodukten als ungenügend und ließen Quecksilberjodid in Gestalt farbiger Sublimate hindurch. Nach dieser Erkenntnis lag weiteren Versuchen der Gedanke zugrunde, das Silber in geringerer Menge, aber feinerer Verteilung anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurde für eine neue Analysenreihe das Bleioxyd mit einem gewissen Prozentsatz Silberpulver, sogenannten „molekularem Silber“ vermischt, bei einer weiteren Reihe mit Silberoxyd fein verrieben, das schon beim gelinden Erhitzen unter Abspaltung seines Sauerstoffs in fein verteiltes metallisches Silber übergeht. Bei diesen Versuchen war neben dem übergetriebenen Quecksilber zwar nur ein schwacher Sublimatanflug festzustellen, er war aber in keinem Falle völlig zu vermeiden. Weitere Versuche, die Substanz statt im Porzellanschiffchen in einem einseitig geschlossenen Röhrchen aus Supremaxglas<sup>2)</sup> nach Mischung und Überschichtung mit einem silberhaltigen Bleioxyd–Bleichromat-Gemisch zu verbrennen, seien nur andeutungsweise erwähnt. Sie lieferten unter Zurückhaltung von Quecksilber meist zu tiefe Werte, auch stieß die Reinigung dieser Röhrchen nach der Analyse auf mancherlei Schwierigkeiten. Die Bestrebungen, einer kleinen Silbermasse eine möglichst große, wirksame Oberfläche zu geben, führten schließlich zu Versuchen, das Silber auf einer Trägersubstanz zu verteilen. Zuerst mit feinkörnigem Bimstein vorgenommene Versuche ergaben mit kleinen Silbermengen nur wenig wirksame Präparate. Die Bimsteinkörner hatten hierbei eine braune Farbe bekommen, gaben beim Kochen mit verd. Salpetersäure nur minimale Silbermengen ab und enthielten dieses wahrscheinlich als Silicat. Statt des sauren Bimsteins wurden nun Tontellerscherben, wie sie als „Siedesteinchen“ Verwendung finden, als neutrale Trägersubstanz erprobt. Tontellerscherben geeigneter Korngröße wurden mit Silbernitratlösung getränkt,

---

<sup>1)</sup> Stromgeschwindigkeit der Gase von 3,5—4,0 ccm pro Minute bei einer lichten Weite des Rohres von 6,9 mm.

<sup>2)</sup> Wie sie von A. Friedrich für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen vorgeschlagen wurden. Vgl. A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Seite 39. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933.

getrocknet und gegläht und erhielten dabei eine hellgraue bis graugrüne Färbung. Solche „Silbertonscherben“ mit etwa 5% Silber wurden zunächst neben dem Bleioxyd zur Füllung des Schiffchens verwendet, verschiedene Versuche damit ließen aber erkennen, daß es für die Sicherheit der Ergebnisse günstiger war, den ganzen Rohrquerschnitt mit ihnen auszufüllen. Für qualitative Vorversuche wurden kürzere und dünnere Verbrennungsrohre mit diesen Silbertonscherben beschickt und darin nacheinander bestimmte Mengen von Jodquecksilber durch die erhitzte Füllung getrieben. Das Kondensat wurde bei 50—100-facher Vergrößerung mit der Feststellung durchgemustert, daß in diesem Falle nur reine Quecksilbertröpfchen ohne jedes Sublimat übergegangen waren. Der fortschreitende Verbrauch der Silbertonscherben gab sich durch Annahme einer in der Hitze braunroten Färbung zu erkennen, die beim Erkalten in eine grünstichig gelbe überging.

Für quantitative Versuche wurde das Verbrennungsrohr im vorderen, dem Schnabel benachbarten Teile mit einer 4 cm langen Schicht Silbertonscherben zwischen dünnen Astbestlagen (1,8 g Scherben mit etwa 0,1 g Silber) beschickt, an die das Schiffchen mit dem Bleioxyd sich unmittelbar anschloß. Chlor, Brom und die Oxyde des Schwefels wurden auf diese Weise vom Bleioxyd abgefangen, während den Silbertonscherben die Zurückhaltung des Jodes vorbehalten blieb. Testversuche mit genau gewogenen Mengen metallischen Quecksilbers zeigten, daß dessen quantitative Abgabe innerhalb der als Norm für eine Bestimmung festgesetzten Zeit eine merkliche Verzögerung nicht erleidet. Ebenso verliefen unmittelbar angeschlossene Blindversuche vollkommen rein, während für den Fall einer Verzögerung der Quecksilberabgabe durch die Rohrfüllung hierbei hätte ein Zuwachs erfolgen müssen. Diese Rohrfüllung wurde in über hundert Analysen anorganischer und organischer Substanzen verschiedenster Zusammensetzung, darunter solchen mit hohem Halogengehalt erprobt und hat sich bis auf den noch zu behandelnden Sonderfall der Anwesenheit von Stickstoff recht ausgezeichnet bewährt. Die ersten dieser Analysen sind in der folgenden Tab. 3 zusammengestellt, sie sollen vor allem, im Gegensatz zu den Werten der Analysen Nr. 16—20 der Tab. 2, die Brauchbarkeit der neuen Rohrfüllung für jod-

Tabelle 3

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	$\Delta$ % Hg
21	Quecksilberchlorid $\text{HgCl}_2$ (271,53)	5,679	4,193	73,88	73,83	-0,05
22		5,483	4,049	73,88	73,85	-0,03
23		5,689	4,206	=	73,93	+0,05
24		6,485	4,793	=	73,91	+0,03
25	Quecksilberbromid $\text{HgBr}_2$ (360,45)	7,712	4,312	55,66	55,91	+0,25
26	Quecksilberjodid $\text{HgJ}_2$ (454,45)	4,478	1,974	44,14	44,08	-0,06
27		3,347	1,485	44,14	44,37	+0,23
28	2,3,4,2',3',4'-Hexabrom- 5,5'-quecksilber-dithienyl $\text{C}_8\text{Br}_6\text{S}_2\text{Hg}$ (840,25) <sup>1)</sup>	6,395	1,533	23,87	23,97	+0,10
29	5-Chlormercuri-4-Jod- 2-thiotolen $\text{C}_8\text{H}_4\text{ClJSHg}$ (459,08) <sup>2)</sup>	6,374	2,790	43,70	43,77	+0,07
30		3,786	1,652	43,70	43,64	-0,06
31	5-Chlormercuri-3,4-di- jod-2-thiotolen $\text{C}_8\text{H}_4\text{ClJ}_2\text{SHg}$ (584,99) <sup>3)</sup>	4,799	1,640	34,29	34,17	-0,12
32		5,039	1,733	34,29	34,39	+0,10
33	3-Chlor-2-chlormercuri- thiophen $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SHg}$ (353,60) <sup>4)</sup>	5,601	3,176	56,73	56,70	-0,03
34	2,3,2',3'-Tetrachlor-5,5'- dibrom-4,4'-quecksilber- dithienyl $\text{C}_8\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{S}_2\text{Hg}$ (662,41) <sup>5)</sup>	5,206	1,570	30,29	30,16	-0,13
35	2,3,2',3'-Tetraiod-4,4'- dimethyl-5,5'-quecksilber- dithienyl $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{I}_4\text{S}_2\text{Hg}$ (898,46) <sup>6)</sup>	5,836	1,314	22,33	22,51	+0,18
36	Quecksilberoxyd (käuf.) $\text{HgO}$ (216,61)	5,396	4,982	92,61	92,33	-0,28
37		5,507	5,091	=	92,44	-0,17
38	Quecksilberrhodanid $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Hg}$ (316,75)	5,472	3,535	63,33	64,60	+1,27
39		3,657	2,353	=	64,34	+1,01
40	Quecksilbercyanid $\text{C}_2\text{N}_2\text{Hg}$ (252,63)	4,820	3,892	79,41	80,75	+1,34
41	Quecksilberchlorid, $\text{HgCl}_2$	5,056	3,755	73,88	74,27	+0,39

<sup>1)</sup> W. Steinkopf, R. Rösler u. L. Setzer, Liebigs Ann. Chem. 522, 40 (1936). — <sup>2)</sup> W. Steinkopf u. W. Hanske, ebenda 527, 269 (1937). — <sup>3)</sup> ebenda S. 268. — <sup>4)</sup> W. Steinkopf u. W. Köhler, ebenda 532, 274 (1937). — <sup>5)</sup> ebenda S. 272. — <sup>6)</sup> W. Steinkopf u. W. Hanske, ebenda S. 247.

haltige Verbindungen zeigen. Am Schlusse sind noch drei Bestimmungen stickstoffhaltiger Verbindungen angefügt, bei denen mit allen bisherigen Füllungen stets zu hohe Werte erhalten wurden.

Neben den viel zu hohen Ergebnissen bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen scheint dadurch aber auch die Rohrfüllung für die folgenden Bestimmungen wenigstens vorübergehend geschädigt zu werden, denn die als letzte (Nr. 41) angeführte, unmittelbar an die Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen angeschlossene Analyse von Quecksilberchlorid zeigt in diesem Falle eine weit größere Abweichung, als sie sonst bei verläßlich reinen Verbindungen mit diesem Verfahren festzustellen waren. Bei aufmerksamer Beobachtung wurde bei den Verbrennungen stickstoffhaltiger Stoffe kurz vor der Übergangsstelle in den Schnabel, dort wo sich das Quecksilber niederzuschlagen beginnt, ein gelblich-roter Beschlag festgestellt, der beim Übertreiben des Quecksilbers in das Goldröhrchen verschwand, während die früher beobachteten Anflüge dabei dem Quecksilber vorangingen. Zudem zeigte der hier beobachtete Anflug im Gegensatz zu dem aus Jodquecksilber bestehenden, wenigstens bei den angewandten geringen Vergrößerungen kein krystallines Gefüge. Die Erscheinung wurde in der Weise zu erklären versucht, daß bei der Verbrennung höhere Stickoxyde entstehen, die das zunächst abgeschiedene Quecksilber zum Teil in Nitrat verwandeln. Dieses Nitrat wird aber durch die Wärme allmählich wieder in Oxyd übergeführt, das unter dem stärkeren Erhitzen beim Übertreiben wiederum seinen Sauerstoff verliert und dabei reines metallisches Quecksilber gibt. Die ausgetriebenen Stickoxyde werden aber voraussichtlich wieder unter Nitratbildung in dem gekühlten Absorptionsröhrchen zurückgehalten und sind die Ursache zu hoher Werte.

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges konnte durch einen einfachen Versuch bestätigt werden. In einem engen Verbrennungsrohr wurde ein winziges Quecksilbertröpfchen (Durchmesser etwa 0,5 mm) durch vorsichtiges Anwärmen verdampft. Nach Erkalten bedeckte dicht daneben ein Hauch feinsten Quecksilberkugeln die Rohrwandung. Über diesen Beschlag wurde nun Stickstoffdioxid geleitet, das durch Erhitzen einer

entfernter liegenden kleinen Probe von Bleinitrat (etwa 0,01 g) entwickelt wurde. Der in der Stromrichtung zunächst liegende Teil des Quecksilberbeschlages wurde dabei in weißes Nitrat verwandelt, das bei vorsichtigem Erhitzen in gelbrotes Oxyd überging und schon mit unbewaffnetem Auge deutlich sichtbar war. Bei stärkerem Erhitzen verschwand dieser Beschlag vollständig.

Nach diesen Beobachtungen mußte für die Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen die Rohrfüllung noch für die Beseitigung oder Zurückhaltung höherer Stickoxyde eingerichtet werden. Für diesen Zweck gibt es in der Elementaranalyse nur zwei Mittel: 1. Glühendes metallisches Kupfer und 2. Bleisuperoxyd von 180—200°.

Letzteres mußte von vornherein aus diesem Wettbewerb ausscheiden, da bei 200° die quantitative Erfassung des Quecksilbers nicht sicher genug ist, höhere Temperaturen aber eine Zersetzung des Bleisuperoxyds bedingen und damit seine Wirksamkeit aufheben. Es blieb also nur das metallische Kupfer übrig, dessen Verwendbarkeit an eine sauerstofffreie Atmosphäre gebunden ist. Die grundsätzliche Verwendbarkeit des metallischen Kupfers geht zwar aus dem bereits zu Beginn erwähnten Verfahren von Franz Hernler<sup>1)</sup> zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber in organischen Verbindungen hervor, bei enger gezogenen Toleranzgrenzen mußte aber dessen Verhalten gegen das darüber hinweggeleitete Quecksilber noch genauer geprüft werden. Für die vollständige Verbrennung organischer Verbindungen in einer für die Erhaltung der Wirksamkeit des metallischen Kupfers unbedingt erforderlichen sauerstofffreien Atmosphäre war ferner die Einführung einer oxydierenden Rohrfüllung notwendig. Da das sonst für diese Zwecke übliche, auch von Hernler angewandte

---

<sup>1)</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 154—164 (1929). Hier sind unter Zulassung etwas weiterer Toleranzgrenzen unter anderen auch stickstoffhaltige organische Quecksilberverbindungen mit gleichzeitigem Chlorgehalt untersucht worden, bromhaltige Verbindungen sind unter den Beleganalysen nicht enthalten und für jodhaltige ist das Verfahren nach einer Bemerkung des Verfassers noch nicht geprüft worden, kann aber nach den hier mit solchen Substanzen gewonnenen Erfahrungen auf dem eingeschlagenen Wege nicht zum Ziele führen.

Kupferoxyd für die Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen wegen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der Kupferhalogenide bei den erforderlichen Temperaturen nicht empfehlenswert erschien, wurde hierfür Bleichromat geeigneter Korngröße versucht. Diesem Bleichromat kommt neben seinen oxydierenden Eigenschaften hier gleichzeitig noch die Aufgabe zu, die Hauptmengen des freiwerdenden Chlors und Broms, sowie die Verbrennungsprodukte des Schwefels zu binden, während die letzten Chlor- und Bromspuren, vor allem aber das Jod von den bereits erwähnten Silbertonscherben zurückgehalten werden. Versuche mit zunächst stickstofffreien Verbindungen ließen eindeutig erkennen, daß auch größere Mengen heißen metallischen Kupfers — im Gegensatz zu dem früher beobachteten Verhalten des Silbers — weder eine Verzögerung der Abgabe des Quecksilbers zur Folge haben, noch dessen quantitative Erfassung erschweren. Als indifferentes Gas wurde hierbei Kohlendioxyd verwendet, das einem der für die Mikro-Stickstoffbestimmung üblichen Kohlensäureentwickler entnommen und vor dem Eintritt in das Brennrohr zur Entfernung mitgerissener Salzsäuredämpfe in einem geeigneten Blasenähler mit Bicarbonataufschwemmung gewaschen wurde. Mit dieser aus Silbertonscherben, metallischem Kupfer und Bleichromat zusammengesetzten Rohrfüllung konnte nunmehr auch die Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen erfolgreich durchgeführt werden. Die folgende kurze Zusammenstellung (Tab. 4) zeigt die erhaltenen Werte, die verwendeten Substanzen sind die gleichen, die auch bei den Analysen 38—40 der Tab. 3 in Anwendung kamen.

Tabelle 4

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	$\Delta$ % Hg
42	{ Quecksilberchlorid } HgCl <sub>2</sub> (271,53)	6,320	4,660	73,88	73,73	-0,15
43	{ Quecksilbercyanid } C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Hg (252,63)	4,658	3,696	79,41	79,35	-0,06
44	{ C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Hg (252,63) }	4,159	3,303	=	79,42	+0,01
45	{ Quecksilberrhodanid } C <sub>1</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Hg (316,75)	3,962	2,501	63,33	63,12	-0,21
46	{ C <sub>1</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Hg (316,75) }	5,626	3,565	=	63,37	+0,04

Anschließend sollen nun noch entsprechende Hinweise auf die wesentlichen Teile der apparativen Einrichtung gegeben und deren Handhabung besprochen werden. Der Verfasser ist sich dabei bewußt, daß die Beschreibung mikro-analytischer Verfahren und Einrichtungen oft eine etwas breitere Ausführlichkeit als sie sonst üblich ist, erforderlich macht, wenn durch erstere dem späteren Benutzer ohne weiteres die Möglichkeit gegeben werden soll, das Verfahren erfolgreich anzuwenden. Nur unter genauer Einhaltung der Abmessungen der apparativen Einrichtung und unter den gleichen Arbeitsbedingungen wird in den meisten Fällen dieser Erfolg zu verbürgen sein.

### Das Verbrennungsrohr und seine Füllung

Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas (Schott u. Gen., Jena) hat bei einem äußeren Durchmesser von 9,7—10,0 mm und 6,9—7,0 mm lichter Weite eine Länge von etwa 500 mm. Während das eine Ende in der Gebläseflamme unter Erhaltung der vollen lichten Weite eben gerade rund geschmolzen wird, wird an das andere Ende ein Schnabel von 45—50 mm Länge und 3,0—3,2 mm äußerem Durchmesser angesetzt. Bei der Auswahl des Rohres für den Schnabel ist aus später zu ersiehenden Gründen darauf zu achten, daß dieses einen möglichst genau kreisförmigen Querschnitt hat. Das Ende des Schnabels wird sorgfältig plangeschliffen, die scharfen Kanten durch Abschleifen abgerundet und schließlich im äußersten Saume der Bunsen-, nicht Gebläseflamme, so lange erwärmt, bis die matten Schliffflächen eben wieder glänzend geworden sind.

Zu jedem Verbrennungsrohr müssen die Absorptionsröhrchen, das lange Schiffchen für das Bleioxyd und das Diffusionsrohr genau passen, deren Beschreibung und Herstellung daher gleich angeschlossen werden soll.

Da Schiffchen geeigneter Form und Größe zur Aufnahme des Bleioxyds im Handel nicht zu haben waren, wurden sie für die vorliegenden Untersuchungen selbst hergestellt. Zu diesem Zwecke wurden Supremaxrohre, deren Außendurchmesser nur um 0,2—0,3 mm geringer war als die lichte Weite des Verbrennungsrohres, zunächst einseitig zugeschmolzen und verblasen. In einer Entfernung von 8 cm von diesem Ende wurde das Rohr so zu einer Capillare ausgezogen, daß diese zur Rohrachse fast im rechten Winkel stand, der Übergang



verblasen und die Capillare nahe am Rohr abgeschnitten. Von diesen beiderseits abgerundeten Röhren wurden 2 oder 3 Stück so auf einem großen Kork oder Holzklötzchen mit Schellack oder Siegelack aufgekittet, daß die Ansatzstellen der Capillare nach oben (außen), die Rohre selbst möglichst in eine Ebene zu liegen kamen. Auf einer kräftigen Glasplatte wurde dann unter gleichmäßigem Druck mit Wasser und Carborundumpulver (Siebung 200) so lange geschliffen, bis diese Hohlkörper Längsöffnungen von genügender Weite erhalten hatten. Durch Erwärmen wurde wieder von der Unterlage gelöst, anhaftender Kitt entfernt und die Schlißflächen in einer spitzen, heißen Gebläseflamme abgerundet. Schließlich wurde an diese Schiffchen eine Grifföse aus dem gleichen Supremaxglase angeschmolzen. Diese Schiffchen (*G*) füllen in richtiger Ausführung den Querschnitt des Verbrennungsrohres fast vollständig aus und lassen den Verbrennungsgasen im Rohr nur am oberen Rande einen schmalen Weg frei, auf dem sie zwangsweise mit dem Schiffcheninhalt in innige Berührung kommen müssen.

Aus dem gleichen Supremaxrohr, das zur Herstellung der Schiffchen diente, wird auch das Diffusionsrohr (*Df*) hergestellt, das im Verbrennungsrohr dicht hinter dem Porzellanschiffchen (*S*) mit der Analysensubstanz liegt und den Zweck hat, durch Verlegung des Rohrquerschnitts für einen gewissen Bereich die Strömungsgeschwindigkeit des zugeführten Sauerstoffs so zu vergrößern, daß ein Zurückdestillieren oder -sublimieren der Substanz oder deren Zersetzungsprodukten unmöglich wird. Diese Diffusionsrohre stellen einseitig rundgeschmolzene Hohlglaskörper von 6—8 cm Länge dar, deren offenes Ende zu einer dickwandigen Capillare ausgezogen und zu einer Öse gebogen wird. Das Diffusionsrohr soll den Querschnitt des Verbrennungsrohres mit einem Spielraume von nur 0,2 bis höchstens 0,3 mm ausfüllen.

Das mit heißer Chrom—Schwefelsäuremischung gereinigte, mit destilliertem Wasser gespülte und sorgfältig getrocknete Verbrennungsrohr wurde nun für die verschiedenen Zwecke in der nachstehenden Weise gefüllt.

### I. Füllung für stickstofffreie Verbindungen

Der vordere, an den Schnabel angrenzende Teil des Verbrennungsrohres muß bei der Bestimmung über das Verbrennungsgestell herausragen und bleibt, da hier die Kondensation und Ansammlung des Quecksilbers stattfinden soll, zweckmäßig ohne jede Füllung. Um aber der folgenden Füllung einen Halt zu geben und den Rohrquerschnitt möglichst zu verringern, hat sich bei der allmählichen Weiterentwicklung des Verfahrens die Einführung eines Hohlkörpers (*HK*) an dieser Stelle bewährt, der mit einer Länge von 35 bis

40 mm aus Supremaxrohr von 4—5 mm Durchmesser angefertigt wurde. Das zuerst rundgeschmolzene Ende wurde durch Aufpressen auf eine glatte Fläche (Kohle- oder Asbestplatte)

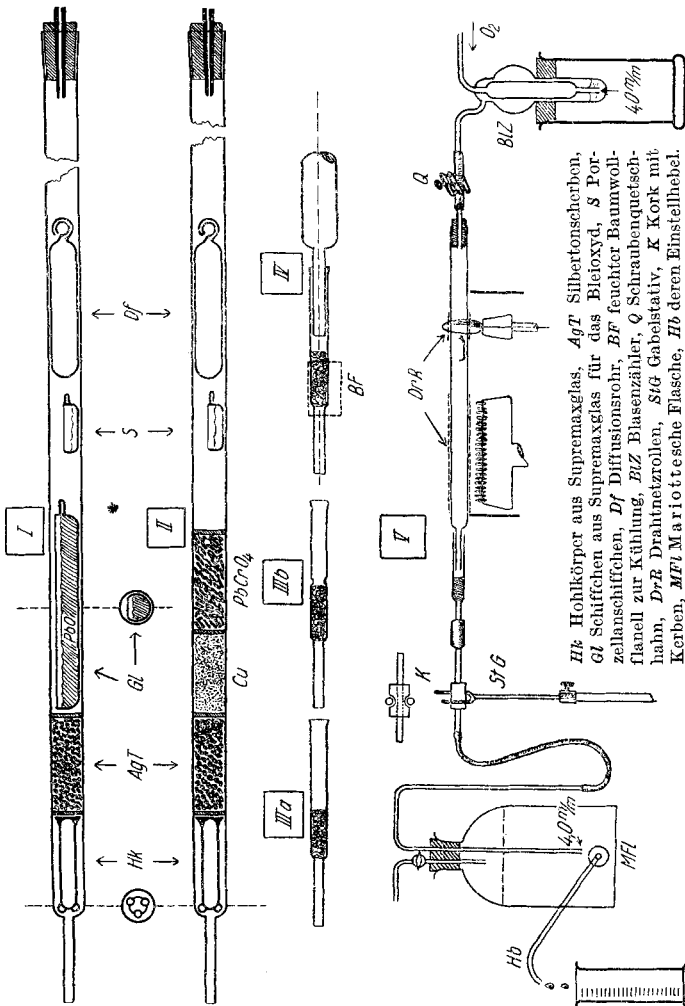


Abb. 1. I. Rohrfüllung für N-freie Verbindungen. II. Rohrfüllung für N-haltige Verbindungen. III a) und b). Formen der Absorptionsröhrchen. IV. Ihre Lage auf dem Schnabel des Verbrennungsrohres. V. Gesamte Apparatur.

so abgeplattet, daß es mit geringem Spielraum in die lichte Weite des Verbrennungsrohres paßt, das andere Ende wurde nach vorherigem Ausziehen ebenfalls zugeschmolzen und mit drei kleinen Tröpfchen aus dem gleichen Supremaxglase be-

setzt, die ein Verlegen des Zugangs zum Schnabel des Verbrennungsrohres durch diesen Hohlkörper verhindern sollen. Dieser Hohlkörper wird in das Verbrennungsrohr eingeführt und auf das abgeplattete Ende eine dünne Schicht von ausgeglühtem Asbest aufgebracht. Darauf folgt eine 40 mm lange Schicht der Silbertonscherben (*AgT*), die in folgender Weise hergestellt werden. Silbertonscherben: Unglasierte Tonteller werden zerkleinert und gesiebt. Durch ein Sieb mit einer Lochweite von 2 mm wird eine für den vorliegenden Zweck geeignete Korngröße erhalten. Auf 10 g dieser Tonscherben wird im Porzellantiegel eine Lösung von 1 g Silbernitrat — (entsprechend 0,63 g Silber) — in 1,5 ccm Wasser aufgegossen, gut durchgemischt, bis die Lösung völlig aufgesaugt ist, im Trockenschrank oder über der Sparflamme unter öfterem Rühren getrocknet und schließlich geglüht, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Die Tonscherben haben dadurch eine graugrüne Farbe angenommen und enthalten etwa 5—6% Silber.

Auf die Silbertonscherben folgt im Verbrennungsrohr wieder eine etwa 1 mm hohe Schicht von geglühtem Asbest, und darauf wird das mit ausgeglühtem Bleioxyd (zur Analyse) gefüllte 8 cm lange Schiffchen nach sorgfältiger Reinigung seiner Außenflächen eingeführt. Auf diese bleibende Füllung folgt dann das Porzellanschiffchen mit der Analysesubstanz und schließlich unmittelbar dahinter das Diffusionsrohr.

## II. Rohrfüllung für stickstoffhaltige Verbindungen

Auch in diesem Falle wird das Verbrennungsrohr wie für die Verbrennung stickstofffreier Körper zunächst mit dem Hohlkörper (*HK*) aus Supremaxglas und einer 40 mm langen Schicht der Silbertonscherben (*AgT*) beschickt und diese mit einer dünnen Asbestschicht bedeckt. Darauf folgt eine 25 mm lange Schicht feinkörnigen metallischen Kupfers, wie es durch Reduktion von zerkleinertem, stäbchenförmigem Kupferoxyd (Sieb von 0,8 mm Maschenweite) im Wasserstoffstrom erhalten und für die Mikro-Stickstoffbestimmung, in gläserne Ampullen eingeschmolzen, vorrätig gehalten wird. Hierauf kommt nach einer dünnen Asbestlage schließlich eine 50 mm lange Schicht von sorgfältig ausgeglühtem, gekörntem Bleichromat (Sieb mit 2 mm

Lochweite), die wiederum durch eine dünne Asbestschicht abgeschlossen wird. Da diese Rohrfüllung nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre voll wirksam bleibt und die Verbrennung im Kohlendioxidstrom ausgeführt wird, empfiehlt es sich, in diesem Falle das hinter dem Schiffchen mit der Analysesubstanz liegende Diffusionsrohr am Ende der zur Öse gebogenen Capillare zuzuschmelzen, nachdem die Luft aus seinem Inneren durch Erhitzen auf dunkle Rotglut zum größten Teile ausgetrieben worden ist.

### III. Das Absorptionsröhrchen (Goldröhrchen)

Das zur Aufnahme des Quecksilbers dienende Absorptionsröhrchen wird so klein und leicht als möglich hergestellt, um dessen Einflüsse auf die Wägung auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Da dieses Röhrchen mit seiner Goldfüllung nach erfolgter Bestimmung zum Austreiben des Quecksilbers stärker erhitzt werden muß, wird es zweckmäßig ebenfalls aus Supremaxglas (dünnwandig) hergestellt. Seine lichte Weite wird so gewählt, daß es bequem, aber mit möglichst kleinem Spielraum über den Schnabel des Verbrennungsrohres geschoben werden kann (vgl. IV in der Abbildung). Damit hierbei Verletzungen des Röhrchens durch gegenseitiges Verklebmen vermieden werden, soll sein Querschnitt — wie beim Schnabel des Verbrennungsrohres — möglichst genau kreisförmig sein. Das vordere Ende wird nach Abrundung der scharfen Kanten in der Gebläseflamme schwach aufgetrieben, das andere Ende erhält einen verjüngten Ansatz von 20—25 mm Länge und 3 mm äußerem Durchmesser. Die Länge des Röhrchens (ohne diesen Ansatz) betrug etwa 50 mm. Das gereinigte und getrocknete Röhrchen wird mit der Goldfüllung beschickt. Meixner und Kröcker (a. a. O.) verwenden dafür die voluminösen Rückstände früherer Goldbestimmungen, Hernler (a. a. O.) stellt die Füllung aus dünnem Golddraht her. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde Gold in den verschiedensten Formen, wie zusammengeballte Goldfolie, in feine Streifen geschnittene und zusammengeballte Folie, mit Ferrosulfat gefälltes Gold, Rückstände von Goldbestimmungen und elektrolytisch vergoldetes Tressensilber als Füllung versucht. Gefälltes Gold und Rückstände von Goldbestimmungen führen infolge ihrer

krümeligen Beschaffenheit leicht zu Verlusten, bei der zusammengeballten Folie bleibt ein großer Teil ihrer Oberfläche unwirksam. Nach Art des Zigarettenabaks in feine Streifen geschnittene Folie, feiner Golddraht und vergoldetes Tressensilber haben sich ungefähr gleich gut bewährt und wurden seitdem immer in einer 17—18 mm langen, nicht zu lockeren Schicht angewendet. In einigen Fällen wurden Röhren mit einer Einschnürung (vgl. dazu Abb. 1, III b) versehen, die ein Verutschen der Füllung verhindern sollte. Die gefüllten Röhren hatten ein Gewicht von 1,0—1,5 g.

Für diese Absorptionsröhren wurde noch eine passende Trocknungseinrichtung hergestellt, um das bei der Verbrennung organischer Verbindungen gebildete Wasser aus der Füllung zu entfernen. Sie besteht aus einem gewöhnlichen Chlorcalciumrohr von 20 mm Durchmesser und 15 cm Länge, das zwischen genügend festgestopften Watteschichten (keine Glaswolle wegen des dabei unvermeidlichen Glasstaubes!) gekörntes wasserfreies Chlorcalcium enthält. Das mit einem paraffinierten Korkstopfen verschlossene Ende trägt in dessen Bohrung ein Glasrohr vom äußeren Durchmesser des Absorptionsröhrens, woran dieses mit einer kurzen Gummiverbindung angeschlossen werden kann. Während des Nichtgebrauches werden beide Enden dieses Trockenrohres mit passenden Schlauchkappen und kurzen Glasstäbchen verschlossen.

Für die Bestimmung wird am bequemsten der Platz der Mikro-Halogen- und Schwefelbestimmung gewählt, wobei Sauerstoffgasometer, Blasenähler mit Schraubenquetschhahn und Verbrennungsgestell samt Brennern der für diese Bestimmungen dienenden Einrichtung ohne weiteres benutzt werden können. In der vollständigen Apparatur reihen sich in der Richtung des Gasstromes folgende Teile aneinander (vgl. auch die Abb. 1, V). Auf den Sauerstoffgasometer (3 Liter Inhalt, aus tubulierten Flaschen zusammengebaut) folgt der Blasenähler (*BlZ*), der in der Bohrung eines mit einem Kork verschlossenen kleinen Standzylinders auf die erforderliche Höhe eingestellt werden kann. Der Blasenähler ist mit einer Aufschwemmung von Natriumbicarbonat in Wasser gefüllt, sein Einleitungsrohr mündet darin mit einem Durchmesser von 4,0 mm. Mit dem Blasenähler ist die konische Capillare im Gummistopfen des Verbrennungsrohres durch ein kurzes Schlauchstück verbunden, das den Schraubenquetschhahn (*Q*) zur Einstellung der erforderlichen Gasstromgeschwindigkeit trägt. Nun folgt das Verbrennungsrohr mit der geeigneten Füllung, über das im Be-

reiche des Langbrenners eine enganliegende, durch Drahtligaturen zusammengehaltene Drahtnetzrolle (*DrR*) von 170 mm Länge und im Bereiche des beweglichen Bunsenbrenners eine ebensolche von 40 mm Länge geschoben ist, und über dessen Schnabel das Absorptionsröhrchen mit der Goldfüllung steckt. Dessen verjüngter Ansatz ist mit einer kurzen Gummiverbindung an ein 5—6 cm langes Glasröhrchen angeschlossen, das fest in der Bohrung eines kleinen Korkes (*K*) sitzt. In dessen zylindrischem Mantel sind senkrecht zur Achse 2 Kerben angebracht, mit denen der Kork in die passende Gabel (*StG*) eines in seiner Höhe einstellbaren Stativchens eingesetzt werden kann. Durch diese Anordnung werden Absorptionsröhrchen und Schnabel des Verbrennungsrohres vom Zuge des Verbindungsschlauches entlastet, der nun weiter zur Mariotteschen Flasche (*MFl*) führt. Sie dient zur Einstellung des erforderlichen Unterdruckes während der Bestimmung und während des Trocknens und gibt an Hand der Menge des abgetropften Wassers gleichzeitig ein Maß für das durch das Absorptionsröhrchen hindurchgegangene Gasvolumen.

An die Beschreibung der apparativen Einrichtung muß nun noch eine kurze Schilderung ihrer Handhabung angeschlossen werden. Die Bestimmung beginnt mit dem Anheizen und Ausglühen des Verbrennungsrohres im Sauerstoffstrom. Währenddessen wird zunächst die Reinigung und das Ausglühen des Porzellanschiffchens für die Analysensubstanz vorgenommen und dann das Absorptionsröhrchen in der für die Absorptionsapparate zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bekannten Weise feucht und trocken abgewischt, wobei auch das Innere des Röhrchens mit einem Wattewickel sorgfältig zu reinigen ist, der auf einem gerauhten Draht festgedreht wurde. Das gereinigte Röhrchen wird auf ein kleines Gestell aus Aluminiumdraht — nur auf zwei Punkten aufliegend — abgelegt und allseitig angehaucht, um etwaige elektrostatische Aufladungen zu beseitigen, die namentlich in der kalten Jahreszeit bei großer Trockenheit der Luft leicht auftreten und zu schweren Wägefehlern führen können. Nötigenfalls<sup>1)</sup> ist dieses leichte Anhauchen zu wiederholen. Sodann

<sup>1)</sup> Im Zweifelsfalle überzeuge man sich von der Beseitigung der Aufladung nach dem Vorschlage von D. F. Haymann [Industr. engin.

bleibt das Röhrchen zum Temperatenausgleich 12 Minuten in der Nähe der Waage liegen. Während dieser Wartezeit wird die Einwaage der Analysesubstanz vorgenommen. Die Substanz wird für die Quecksilberbestimmung in ein glasiertes Porzellanschiffchen (Berliner Porzellanmanufaktur) eingewogen, für welches ein annähernd gleich schweres — erforderlichenfalls etwas abgeschliffenes — ebensolches Schiffchen als Tara verwendet wird, oder eine solche aus Aluminiumdraht hergestellt wird. An der glatten als Handgriff dienenden Öse dieses Schiffchens gleiten die Pinzettenspitzen, namentlich bei festerem Zufassen leicht aus, wodurch dieses leicht umgeworfen wird. Diese Unsicherheit läßt sich durch Anschleifen von Flächen an der Ober- und Unterseite des Griffes mittels etwas auf einer Glasplatte angefeuchteten, feinkörnigen Karborundumpulvers leicht beheben. Die Einwaage der Substanz und die Wägungen des Goldröhrchens vor und nach der Bestimmung haben aus den bereits früher dargelegten Gründen unter peinlichster Beachtung aller dafür aufgestellten Grundsätze<sup>2)</sup> mit

Chem. Analyt. ed. Vol. 8, 343 (1936)] durch Annähern eines Hollundermarkkugelhens, das an einem dünnen Faden befestigt ist und bei noch vorhandener Ladung angezogen oder abgestoßen wird. Vgl. auch Sternberg, Mikrochemie 22, 197 (1937).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu: Pregl-Roth, Quantitative organ. Mikroanalyse, 4. Aufl. 1935; Friedr. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München 1926 und Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl. München 1931; Schwarz-Bergkampff, Z. analyt. Chem. 69, 32 (1926); Boëtius, Fehlerquellen bei der mikroanalyt. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von F. Pregl, Verlag Chemie, Berlin 1931; C. Weygand, Quantitative analyt. Mikromethoden der organ. Chemie, Leipzig, Akad. Verlags-Ges. m. b. H. 1931; Jos. Lindner, Mikromaßanalyt. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Verlag Chemie, Berlin 1935; A. Friedrich u. H. Sternberg, Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 118 (1936); H. Sternberg, Mikrochemie 22, 187 (1937). In diesem Zusammenhange sei ferner angedeutet, daß im hiesigen Institut für besonders feine Arbeiten stets eine Mikrowaage in möglichst fabriktuem Zustande bereitgehalten wird. Bei sorgfältiger und sachgemäßer Behandlung bleiben die Schneiden auch bei starker Benutzung der Waage mindestens 6—8 Jahre einwandfrei. Sobald sich aber unregelmäßige Dämpfungen der Schwingungen und Verminderung der Empfindlichkeit durch entsprechendes Reinigen nicht beseitigen lassen und auf Abnützungserscheinungen hindeuten, wird die Waage zur Erneuerung des Schneidenschliffes eingesandt.

möglichster Genauigkeit zu erfolgen. Auf Nullpunktänderungen, schädliche Wärmeeinflüsse durch Beheizung, künstliche Beleuchtung und den Beobachter, sowie auf elektrostatische Aufladungen ist besonderes Augenmerk zu richten. Die Größe der Einwaage dürfte mit 3—6 mg richtig bemessen sein, es lassen sich aber bei sorgfältigem Arbeiten und einwandfreier Apparatur noch mit 2 mg Substanz tadellose Ergebnisse erzielen. Der Anfänger und weniger Geübte wird gut tun, sich an die obere Grenze zu halten und etwa 5—7 mg zu verwenden. Nach beendeter Einwaage der Substanz wird das neben der Waage ruhende Goldröhrchen mittels der Aluminiumdrahtgabel in die Waage gebracht, wenigstens 3 Minuten in der geschlossenen Waage belassen und dann gewogen. In der Wartezeit bis zur Wägung wird der Schnabel des Verbrennungsrohres durch leichtes Erwärmen von etwa verdichtetem Wasser befreit. Bei dieser Gelegenheit kommen auch Sublimatanflüge im Schnabel zum Vorschein, deren Auftreten eine Erschöpfung der Rohrfüllung andeuten. Bis dahin ist alles zur Durchführung der Bestimmung bereit. Das Verbrennungsrohr wird so befestigt, daß der Übergang in den Schnabel etwa 10 mm über das Verbrennungsgestell hinausragt. Nachdem die Heizung so eingestellt wurde, daß die Drahtnetzrolle eben gerade zu glühen beginnt, wird der Sauerstoffstrom auf eine Geschwindigkeit von etwa 3,3—3,6 ccm je Minute geregelt, geprüft durch das aus dem Hebel der Mariotteschen Flasche abtropfende Wasser. Dabei wird gleichzeitig die Zahl der Blasen im Blasenähler während eines bestimmten Zeitabschnittes festgestellt, die bei der Bestimmung als Maß für die Gasstromgeschwindigkeit dient. Bei einem Durchmesser des Einleitungsrohres im Blasenähler von 4,0 mm und den vorliegenden Druckverhältnissen entsprach eine Blasenfolge von 10 Blasen in 10 Sekunden der einzuhaltenden Stromgeschwindigkeit von 3,3 ccm in der Minute. Das gewogene Absorptionsröhrchen wird nun zunächst an die Gummiverbindung des Zwischenstückes mit dem Kork angeschlossen und dann so über den Schnabel geschoben, daß dessen Ende etwa 4—5 mm vom Beginn der Goldfüllung entfernt ist. Über das Absorptionsröhrchen wird im Bereiche der Goldfüllung in 4-facher Lage ein mit destilliertem Wasser angefeuchteter Baumwollflanell zur Kühlung so auf-



gelegt, daß die ersten 3—4 mm der Goldfüllung nicht mit bedeckt werden.

Nun wird das Porzellanschiffchen mit der Substanz und dicht dahinter das Diffusionsrohr in das Verbrennungsrohr eingeführt, dieses mit dem durchbohrten Gummistopfen verschlossen und in dessen Bohrung die konische, mit dem Blasenähler verbundene Capillare eingeführt. Dann wird der Hebel der Mariotteschen Flasche so eingestellt, daß in dieser die Blasen in einer etwas rascheren Folge aufsteigen als im Blasenähler. Dadurch werden die aus dem Schnabel des Verbrennungsrohres austretenden, mit Quecksilberdampf beladenen Gase innerhalb des Absorptionsröhrchens mit einer etwas größeren Stromgeschwindigkeit angesaugt und Quecksilberverluste mit Sicherheit vermieden. Aus diesem Grunde wurde auch der Spielraum zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und der lichten Weite des Goldröhrchens möglichst klein gewählt. Um die Blasen im Blasenähler und in der Mariotteschen Flasche einigermaßen miteinander vergleichen zu können, achtet man bereits bei der Einrichtung der Apparatur darauf, daß die Einleitungsrohre in beiden annähernd gleichen Querschnitt haben. Bei der hier verwendeten Einrichtung wurde bei einer Blasenfolge von 10—11 Blasen in 10 Sekunden im Blasenähler die Mariottesche Flasche auf eine solche von 13 bis 15 Blasen in gleicher Zeit eingestellt. Nun wird der Meßzylinder unter den Hebel der Mariotteschen Flasche gestellt, die Zeit notiert und mit der Verbrennung der Substanz begonnen. Zunächst wird im Schutze des kurzen Drahtnetzröhlchens unter dem Diffusionsrohr angeheizt und der Brenner dann wie bei allen anderen mikroanalytischen Bestimmungen langsam gegen die Substanz vorgerückt, so daß nach etwa 10 Minuten der Langbrenner erreicht ist. Zeit und abgeflossenes Wasservolumen werden wieder notiert und nun das ganze Rohr, hinter dem Diffusionsrohr beginnend, in wiederum etwa 10 Min. mit dem beweglichen Bunsenbrenner noch ein zweites Mal durchgeglüht. Nach dieser Zeit hat sich mit Sicherheit alles Quecksilber im vordersten Teile des Verbrennungsrohres dicht hinter dem Schnabel gesammelt und muß nun in das Goldröhrchen übergetrieben werden. Das Übertreiben wird entweder mit einem der üblichen Mikrobrenner („Dackelbrenner“) vorgenommen, hier

wurde mit Vorteil ein für diesen Zweck besonders hergestellter, aus Glas geblasener kleiner Bunsenbrenner verwendet. Ein gleichzeitig als Handgriff dienendes, etwa 12 mm starkes Rohr geht an der einen Seite in den Schlauchstutzen für die Gasleitung über, das andere Ende trägt einen Glashahn und geht in den eigentlichen, rechtwinklig abgebogenen Bunsenbrenner über, der am offenen Ende eine Weite von etwa 4—5 mm hat, und leicht auf eine etwa 5 mm breite und 20 mm hohe Flamme eingestellt werden kann. Mit diesem Brenner kann man in bequemer Weise alle in Betracht kommenden Apparateteile seitlich vom Verbrennungsgestell her erreichen. Das Quecksilber wird nun in der Weise übergetrieben, daß zunächst der Übergang des Verbrennungsrohres in den Schnabel ganz dicht am Verbrennungsgestell mit der Flamme bestrichen wird. Nach kurzer Zeit kann man dabei ein Wandern des Quecksilberspiegels in den Schnabel beobachten. Dieser Spiegel wird nun durch vorsichtiges Erhitzen immer weiter vorgetrieben, wobei alle Teile des Schnabels bis an das Verbrennungsgestell heran immer wieder mit der Flamme bestrichen werden. Ist das Quecksilber im Absorptionsröhrchen angekommen, dann wird es restlos in die Goldfüllung hineingetrieben und deren vorderster Rand noch schwach erwärmt. Das vollständige Übertreiben des Quecksilbers in die Goldfüllung ist für die Gewichtskonstanz des Röhrchens bei der nachfolgenden Wägung von besonderer Wichtigkeit. Das Übertreiben erfordert eine Zeit von etwa 5 Minuten, der eine Abkühlungszeit von 3 Minuten folgt. Wieder werden Wasservolumen und Zeit notiert, die feuchte Flanellaufgabe vom Goldröhrchen entfernt, dieses vorsichtig vom Schnabel abgezogen, ohne jedoch seine Verbindung mit der Mariotteschen Flasche zu lösen. Das freigewordene vordere Ende dieses Goldröhrchens wird nun an die Gummiverbindung des genau passenden Ansatzes des beschriebenen Chlorcalcium-Trockenrohres angeschlossen und mittels der Mariotteschen Flasche mit einer Stromgeschwindigkeit von 4,5 bis 5,0 ccm in der Minute ein Volumen von 100 ccm trockner Luft hindurchgesaugt. Beim Beobachten der Goldfüllung mit bewaffnetem Auge wird man nach wenigen Minuten die Entfernung des kondensierten Wassers feststellen können. Diese Art des Trocknens hat gegenüber den bisher angewandten den großen

Vorteil, daß sie in viel kürzerer Zeit und ohne Quecksilberverluste durchzuführen ist. Der trockene Luftstrom, der die Goldfüllung in der gleichen Stromrichtung durchstreicht wie während der Bestimmung, nimmt die Feuchtigkeit rascher fort als beim ruhigen Liegen im Exsiccator und die Quecksilberdampfspuren, die dabei ebenfalls noch mitgeführt werden, werden von den letzten, noch vollkommen unbelasteten Teilen der Goldfüllung vollständig zurückgehalten.

Während des Trocknens der Goldfüllung wird das Porzellanschiffchen aus dem Verbrennungsrohr entfernt, auf dem Kupferblock im Exsiccator abgekühlt und zur Ermittlung eines etwaigen, mit unbewaffnetem Auge oft nicht erkennbaren Rückstandes zurückgewogen. Das Goldröhrchen wird nach beendetem Trocknen von seinen Verbindungen gelöst, wie vorher allseitig sorgfältig abgewischt, auf elektrostatische Ladungen geprüft, zum Temperatenausgleich neben der Wage belassen und schließlich gewogen. Bei der beschriebenen Anordnung und der geschilderten Arbeitsweise konnte auch nach 2—3-stündigen Wartezeiten eine Gewichtsänderung des quecksilberbeladenen Goldröhrchens nicht festgestellt werden. Bei einem Versuch mit einem Röhrchen, das in fünf nacheinander durchgeführten Bestimmungen insgesamt rund 25 mg Quecksilber aufgenommen hatte, konnte in einer Wartezeit von 138 Stunden eine Gewichtsabnahme von 0,036 mg festgestellt werden; auf die einzelne Stunde entfiel mithin ein Gewichtsverlust von 0,00025 mg.

Demnach können die Goldröhrchen bei unmittelbar aneinander anschließenden Bestimmungen mehrmals benutzt werden, ohne daß dadurch die Genauigkeit der Bestimmung in Gefahr kommt. Bei längeren Ruhepausen zwischen den einzelnen Bestimmungen muß dagegen mit einer Verteilung des aufgenommenen Quecksilbers auf die gesamte Goldfüllung gerechnet werden, so daß in diesem Falle das Austreiben des Quecksilbers durch Erhitzen vor jeder neuen Bestimmung ratsam erscheint. Man treibt dabei aber das Quecksilber — und wenn es sich nur um wenige Milligramme handelt — nicht einfach in die Luft des Arbeitsraumes, sondern durch Erhitzen zunächst nur in den vorderen, leeren Teil des Röhrchens und taucht diesen nach Erkalten in etwas Salpetersäure (1:1), wodurch der Metallspiegel sofort gelöst wird. Nach abermaligem Eintauchen in

Wasser wird schließlich mit einem Wattewickel gereinigt und getrocknet. Dann wird an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und zunächst ohne zu saugen die Goldfüllung zur Rotglut erhitzt. Sofort nach Entfernung der Flamme wird die Pumpe angestellt und die letzten Reste des Quecksilbers abgesaugt. Gleichzeitiges Saugen während des Erhitzens zur Rotglut ist der dadurch bedingten Goldverluste wegen zu vermeiden.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Quecksilberverbindungen wird man unter Verwendung der hierfür mitgeteilten Rohrfüllung und unter Ersatz des Sauerstoffs durch Kohlendioxyd in sonst entsprechender Weise zu verfahren haben. Bemerkenswert dabei ist, daß das Porzellanschiffchen nach stattgefundener Zersetzung der organischen Substanz auch im Kohlendioxydstrome — offenbar unter primärer Bildung von Kohlenoxyd — wieder vollkommen weiß brennt, so daß auch in diesem Falle etwaige unverbrennliche Rückstände berücksichtigt werden können.

Das von F. Hernler (a. a. O.) mitgeteilte Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber in organischen Verbindungen wird sich unter sinngemäßer Angleichung der Rohrfüllung an die hier beschriebene auch für brom- und jodhaltige Verbindungen verwenden lassen.

Die erforderlichen Glasteile liefert nach meinen Angaben die Glasbläserei Rob. Goetzes Nachfolger Paul Weigand, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66.