

175 Friedrich Holtz: Beiträge zur Pregl'schen Mikro-Analyse.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 5. April 1922.)

Verschiedenen Anregungen folgend, habe ich während meiner mikroanalytischen Tätigkeit mich einiger kleiner Abänderungen der Pregl'schen Methodik bedient, die ich im Folgenden schildere.

1. Ersatz des Bombenofens bei der Halogen- und Schwefel-Bestimmung nach Carius. Um bei der Carius-Bestimmung den Bombenofen (»Schießofen«) zu umgehen, dessen Benutzung stets allerlei Unannehmlichkeiten mit sich bringt, erhitze ich die Mikro-Bombenrohre in einem Methyl-diphenyl-amin-Bad (Sdp. 295°, von Kahlbaum technisch zu beziehen).

Ein Weithalskolben von etwa 10 cm Durchmesser und 15 cm Höhe ist verschlossen mit einem Kork (nach jeder Analyse zu erneuern), durch den ein Luftkühler (30 cm) mit einigen Spirallouren am oberen Ende, sowie zwei einseitig hart zugelötete Messingrohre (Länge 23 cm, lichte Weite 12 mm) zur Aufnahme der Bomben führen. Die Messingrohre enden unten dicht über dem Kolbenboden und werden am besten mit Holzpfeifen leicht verschlossen, da sonst die Temperatur im Innern derselben nicht genügend gesteigert werden kann. Die Bombenrohre (Weichglasrohre von 170–200 mm Länge und 10 mm äußerem Durchmesser mit gut gerundetem Boden) werden in die Messinghülsen eingeführt, bezw. daraus herausgeholt mit einem am Ende umgebogenen und tellerförmig gewundenen, dünnen Blumendraht; der »Teller« dient dabei als Unterlage für das Bombenrohr.

Der Weithalskolben wird mit etwa 50 g Methyl-diphenyl-amin beschickt, dann das zugeschmolzene Bombenrohr in die Messinghülse eingeführt, der Holzpfeifen aufgesetzt, das Methyl-diphenyl-amin mit einem Bunsen-Brenner erhitzt und das Ganze sich selbst überlassen. Die Füllung des Bombenrohres erfolgte nach Pregl: Etwa 0.5 ccm HNO_3 konz., ein Körnchen AgNO_3 resp. BaCl_2 ; 3–5 mg Substanz, in einer Capillare abgewogen; bei S-Bestimmungen wird die Erhitzungsdauer oft durch Zusatz einiger Tropfen Brom wesentlich verkürzt.

Nach 8 Stunden dreht man den Brenner unter dem Methyl-diphenyl-amin-Bad aus, läßt abkühlen und schneidet die Bombenrohre nach dem Herausnehmen aus den Hülsen und dem Ablassen des Drucks möglichst tief ab; es ist dabei darauf zu achten, daß die Bombenrohre stets möglichst vertikal gehalten werden, um ein Beschmutzen des oberen Rohrteiles mit Niederschlag zu vermeiden. Der Inhalt wird nach dem Verdünnen mit Wasser direkt mit dem Pregl'schen Heber (Rohr möglichst eng, freier Schenkel möglichst kurz) aus dem Bombenrohr auf die Asbestschicht des Pregl'schen Filterröhrchens gesaugt.

2. Änderung der Pregl'schen Mikro-Stickstoff-Bestimmung nach Dumas für schwierig zu verbrennende Substanzen.

Um ein Übergehen von Stickoxyden in das Meßrohr sicher zu verhindern, führe ich die Verbrennung im Quarzrohr mit folgender Füllung

aus (vom Schnabel beginnend): Asbestpfropf, 7 cm drahtförmiges Kupferoxyd, 11 cm reduziertes Kupfer in Drahtform, Asbestpfropf. Dann folgt die für jede Analyse neu einzuführende Füllung: 7 cm drahtförmiges Kupferoxyd, 4 cm Kupferoxyd-Pulver, gemischt mit der Substanz und mit etwas Kaliumchlorat, 5 cm drahtförmiges Kupferoxyd. Unterstützt wird das Quarzrohr durch zwei mit Asbest ausgefüllte Rinnen von 5.0 und 6.5 cm Länge, die auf den Rahnen des Ofens lose aufgesetzt werden. Beide sind so gestellt, daß sie zwischen sich über dem Langbrenner ein Stück von 8 cm freilassen, das eingenommen wird von dem mit reduziertem Kupfer gefüllten Quarzrohrteil. Nach oben ist diese Strecke gegen Wärmeverlust doppelt geschützt: Zunächst durch den Preglschen Drahttunnel (Länge 15 cm, Höhe 6.5 cm), den man sich zweckmäßig aus Dreschmaschinen-Stahlsieb selbst biegt; außerdem durch einen darunter liegenden zweiten kleineren Tunnel aus gebogenem Eisenblech (Höhe 5 cm, Länge 8 cm, Stärke 1 mm).

Auf diese Weise wird die zur Zersetzung der Stickoxyde erforderliche hohe Temperatur sicher erzielt. Die Verjüngung des Quarzrohres zum Schnabel soll mindestens 4 cm von der zweiten Rinne, die das Ofenende etwas überragt, entfernt und durch Asbest gegen die Wärmestrahlung aus dem Tunnel geschützt sein, um einen langsamen Temperaturabfall zu erzielen ($\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2$).

Nach der Beschickung des Rohres und Verdrängung der Luft durch CO_2 wird zunächst durch den Langbrenner die Tunnelstrecke des Quarzrohres erhitzt, wobei man gegen die Substanz den Tunnelzugang mit Asbestpappe abschirmt. Ist die reduzierte Kupferstrecke weißglühend (5 Min.), so beginnt nach nochmaligem Durchleiten von CO_2 das äußerst langsame und vorsichtige Erhitzen der Substanz (in der Richtung gegen den Tunnel). Man verschiebe den Brenner höchstens alle 5 Min. um einige Millimeter und kümmere sich zwischendurch nicht um den Ofen. Nur so geht man sicher, selbst bei den schwierigsten Bestimmungen richtige Werte zu erlangen. Ist das Rohr durchgeglüht bis zum Tunnel, so verfährt man weiter nach Pregl.

Unsere Mikroanalysen wurden bisher, gepau wie die im Preglschen Institut in Graz, durchweg mit Wagen des Hamburger Feinmechanikers Kuhlmann, des Erfinders der Mikrowage, ausgeführt.

3. Zum Trocknen von Substanzen hat sich im hiesigen Physiol.-chem. Institut ein kleiner Trockenschrank sehr bewährt, der nach Art des Preglschen Trockenblockes keine Füllmasse enthält, sondern massive, 1 cm starke Messingwände hat (Innenraum: ein Kubus von 6.5 cm Kantenlänge). Der Apparat ist bei F. Höpfner, Nürnberg, Seuffertstraße 20, zu beziehen.