

sobald sich an der erwähnten Trennungsfläche feinsten Kupferoxydstaub angesammelt hat.

Die 50 proz. Kalilauge.

Die Messung kleiner Gasvolumina fordert unbedingt, daß das Niveau der 50 proz. Kalilauge, dessen Stand im Präzisions-Mikroazotometer abgelesen wird, absolut schaumfrei ist. Da auch aus den besten Handelssorten bereitete Laugen diesen Anforderungen nicht entsprechen, war es von Wichtigkeit, ein Verfahren zu finden, nach welchem eine Lauge von den erforderlichen Eigenschaften gewonnen werden kann.

200 g Kaliumhydroxyd in Stangen (von Merck) werden in 200 ccm Wasser zur Lösung gebracht und hierauf 5 g feingepulvertes Baryumhydroxyd zugesetzt. Nach dem Umschütteln läßt man $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Baryumcarbonates sich absetzen zu lassen, und filtriert hierauf durch einen Trichter, in dessen Schaft man ein Bäschchen Glaswolle und darauf Gooch-Tiegel-Asbest gebracht hat, indem man die zuerst abgelaufenen Portionen so lange wieder aufgießt, bis man ein vollkommen wasserklares Filtrat erhält. Die so erhaltene Kalilauge wird in mit Gummistopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Ebensogut gelingt es, das Schäumen der Kalilauge durch Zusatz von Baryumchlorid zu beseitigen, wie ich das schon in meiner ersten Veröffentlichung mitgeteilt habe. Ich gebe gegenwärtig der Behandlung mit Baryumhydroxyd den Vorzug, weil dabei eine halogenfreie Lauge erhalten wird.

Vorbereitung der Substanz für die volumetrische Stickstoffbestimmung.

Das Abwägen der Substanz für die Stickstoffbestimmung nimmt man am besten in Wägeröhrchen (Fig. 19) vor, die man sich vor der Flamme aus Reagenzgläsern zieht. Sie haben eine Länge von 30—35 mm und verlaufen etwas konisch. Ihr offenes Ende hat einen Durchmesser von etwa 4 mm, das geschlossene einen solchen von etwa 2—3 mm. Für hygroskopische Körper bereitet man sich aus dem benachbarten Stück der gezogenen Kapillare einen in die konische Mündung des Wägegläschens passenden Stopfen, der einerseits abgeschmolzen, anderseits zu

einem dünnen Griff ausgezogen ist. Um das Röhrchen ohne wesentliches Erwärmen anfassen zu können, steckt man es am besten in eine Spirale von dünnem Aluminiumdraht, deren freies, seitlich vorragendes Ende zu einer größeren Öse als Griff umgebogen ist. Es ist gut, sich ein für allemal das Gewicht dieses Wägeröhrchens zu notieren, um dann schätzungsweise die Menge der eingefüllten Substanz an der Wage sofort beurteilen zu können. In der Regel wägt man für eine Stickstoffbestimmung etwa 2—4 mg ab. Es sei aber hier gleich betont, daß man mit noch weit kleineren Mengen vollkommen exakte Resultate zu erhalten vermag. Die geringste Menge, die von mir verwendet worden ist, war 0,8 mg Veronal, mit einem vollkommen richtigen Resultate. Man wägt das mit der Substanz gefüllte Röhrchen mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen, entfernt es von der Wage mit der linken Hand, die es mit zwei Fingern am Griffe faßt, um es dann mit der rechten, die mit einem reinen Gazeläppchen geschützt ist, anzufassen. Nun erfolgt das Abfüllen der Substanz aus dem Wägegläschen in das „Mischröhrchen“, ein kleines Reagenzglas von etwa 70 mm Länge und 10 mm Durchmesser, das schräg mit der Mündung nach oben von der Linken gehalten wird, während die Rechte das mit dem Gazeläppchen gehaltene Wägegläschen so über die Horizontale neigt, daß dessen Mündung in die Mündung des Reagenzgläschens hineinragt. Durch sanftes Klopfen führt man dessen Inhalt in das Reagenzglas über, bringt das Wägegläschen wieder in die Vertikale und, es am Griffe fassend, mit der Linken auf die Wage, worauf die zweite Wägung wieder mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen erfolgt. Hat das Umfüllen länger gedauert, so ist es gut, das Wägegläschen einige Minuten auf der Wage auskühlen zu lassen; denn bei der großen Wärmekapazität des Glases ist es auch trotz des schützenden Gazeläppchens oft nicht zu vermeiden, daß eine Erwärmung des Glases stattfindet. In dem Mischröhrchen befindet sich nun die Substanz in einer Gewichtsmenge, welche durch die Differenz der beiden Wägungen ermittelt ist. Hierauf wird der Körper mit fein gepulvertem Kupferoxyd bis

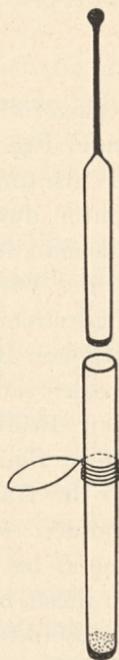


Fig. 19. Wägegläschen mit Glaspfropf und Aluminiumgriff. (Natürl. Größe.)

etwa zu einer Höhe von 10 mm bedeckt und dann das Röhrchen mit einem porenlosen, allseits genau schließenden Kork verschlossen und geschüttelt. Schon hier sei bemerkt, daß diese Mischröhrchen nie außer mit feinem Kupferoxyd ausgewaschen werden, daß sie also nach richtig erfolgter Verwendung sofort wieder für die nächste Bestimmung zu gebrauchen sind.

Die Ausführung der Verbrennung

der eingefüllten Substanz wird damit eingeleitet, daß man die Hahnspindel Fig. 17, H_2 aus dem Verbindungsstück zwischen Schnabel und Azotometer entfernt und den Kohlendioxydstrom einige Minuten durch das Rohr hindurchstreichen läßt. Gleichzeitig beginnt man den mit der langen Drahtnetzrolle umwickelten vorderen Teil des Verbrennungsrohres vorsichtig mit kleinen Flammen des Langbrenners zu erhitzen und steigert die Temperatur bis zur deutlichen Rotglut. Unter der Voraussetzung, daß der Kippsche Apparat tadellos vorbehandelt ist, wird man jetzt schon bei der ersten Prüfung des durchstreichenden Gases nach 2 Minuten kleinste Blasen (Mikroblasen) erhalten. Zu diesem Zwecke führt man die Hahnspindel, H_2 wieder ein und stellt sie so, daß alle Sekunden etwa 1 oder 2 Blasen durchstreichen. Durch Heben der Birne B bis über die Höhe des offenen Azotometerhahnes H_3 füllt man diese bis in den Trichter mit Lauge und schließt den Hahn. Bei gesenkter Birne steigen dann die Blasen der Reihe nach auf und zeigen auch bei der Betrachtung mit der Lupe einen Durchmesser, der 0.2 Teilstriche der Teilung nicht übersteigen darf.

Längeres Durchleiten von Kohlendioxyd hat gar keinen Vorteil und verbietet sich sogar bei Substanzen, welche in irgendwie nennenswerter Weise flüchtig sind, weil es sonst zur vorzeitigen Verbrennung der dampfförmig mitgerissenen Anteile kommt und die schließlich erhaltenen Stickstoffwerte zu niedrig ausfallen. Solche Beobachtungen konnten wir wiederholt bei der Stickstoffbestimmung im Nitrosodimethylanilin und in Dinitro-Trichlorbenzol machen. In diesen Präparaten wurden erst dann regelmäßig korrekte Werte erhalten, als die Entlüftung des Rohres im Kohlendioxydstrom nicht länger andauern gelassen wurde, als bis die erforderliche Kleinheit der aufsteigenden Blasen eben schon erreicht wurde.