

schiedene Höhe oberhalb der Tischplatte erteilen, was bei den oft im Laufe der Zeit sich krümmenden Verbrennungsröhren sehr erwünscht ist.

Die fünfzigprozentige Kalilauge.

Für das Gelingen einer gasometrischen Ablesung über 50%iger Kalilauge ist es unbedingtes Erfordernis, daß das Niveau derselben absolut schaumfrei ist. Auch aus den besten Handelssorten bereitete Laugen entsprechen dieser Anforderung nicht. Endlich ist es mir gelungen, ein Verfahren zu finden, nach welchem eine 50%ige Kalilauge mit den erforderlichen Eigenschaften gewonnen werden kann:

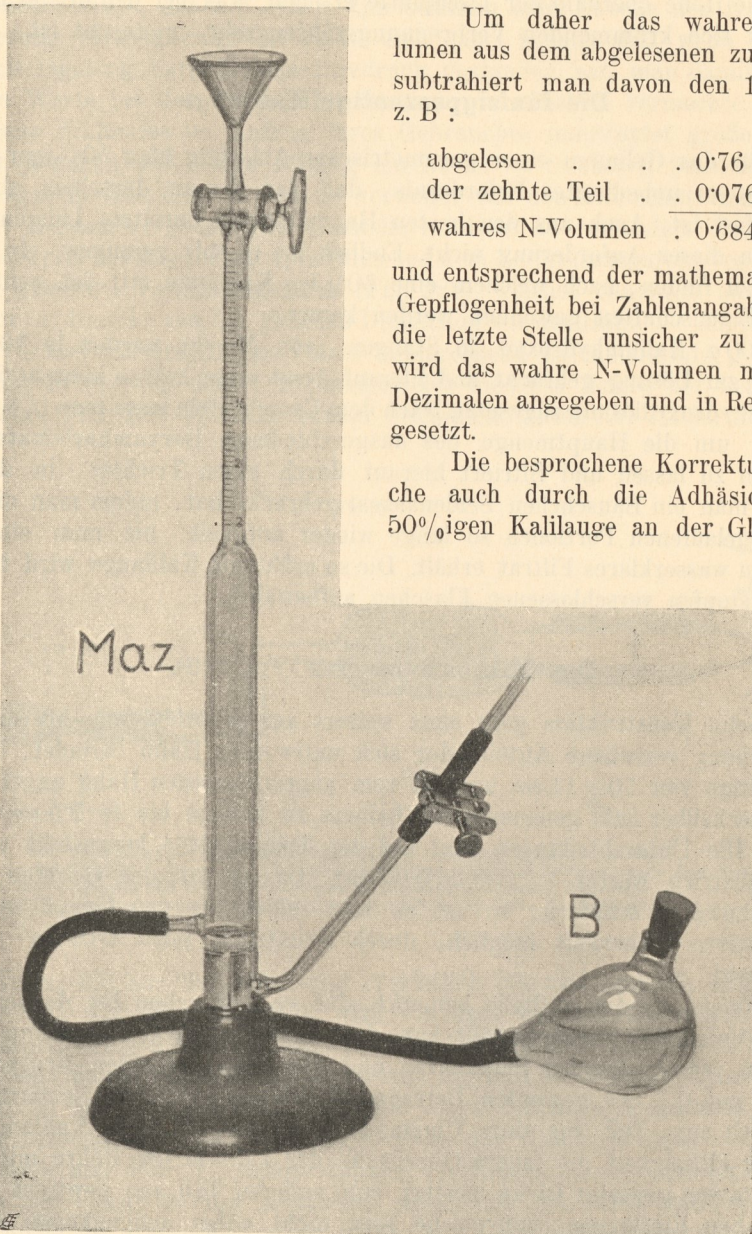
200 g Kaliumhydroxyd in Stangen (von *Merck*) werden in 198 cm³ Wasser zur Lösung gebracht und hierauf 2 cm³ einer heißen konzentrierten Baryumhydroxydlösung zugesetzt. Nach dem Umschütteln lasse man $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Baryumkarbonats sich absetzen zu lassen und filtriert hierauf durch einen Trichter, in dessen Schaft man ein Bäschchen Seidenasbest 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.

Das Mikroazotometer (Fig. 289).

Seine Konstruktion geht ohne weiters aus der Abbildung hervor. Der mit Teilung versehene Anteil, der sich unter dem Hahn befindet, besitzt eine Länge von 10—11 cm und ist vom angeschlossenen Hahn angefangen mit Quecksilber aufs genaueste von halbem zu halbem bis zu 2.5 cm³ kalibriert. Die Unterabteilungen sind auf der Teilmaschine hergestellt und je ein Teilstrich wertet $\frac{1}{20} \text{ cm}^3 = 0.05 \text{ cm}^3$. Da es für den Geübten leicht ist, Zehntel zu schätzen, so ist es hier selbst für den Ungeübten mit der größten Sicherheit möglich, durch Schätzung noch 0.01 cm³ genau abzulesen.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß es sich schon bei den anfänglichen Versuchen herausgestellt hat, daß sämtliche Stickstoffbestimmungen bei den verschiedensten Substanzen und den verschiedensten Mengen derselben um $\frac{1}{10}$ des gesamten Betrages zu hoch waren. Die Erklärung ergab sich zum Teil aus dem Umstande, daß die 50%ige Kalilauge als visköse Flüssigkeit die innere Oberfläche der kalibrierten Röhre mit einer Schichte von gewisser Dicke benetzt, zum anderen Teil aus gewissen unvermeidlichen Einflüssen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, als daß sie bei sonst gleichen Bedingungen, insbesondere gleichem Tempo der N-Entwicklung, der N-Menge, bei allen untersuchten Substanzen und den verschiedensten Mengen derselben streng proportional sind. N-freie Körper entbinden unter denselben Bedingungen ein Gasvolumen, welches mit dem Mikroazotometer nicht mehr gemessen werden kann.

Fig. 289.



Maz Mikroazometer, B Kalibirne.

Um daher das wahre N-Volumen aus dem abgelesenen zu finden, subtrahiert man davon den 10. Teil, z. B :

abgelesen	0.76 cm^3
der zehnte Teil . .	0.076 „
wahres N-Volumen .	0.684 cm^3

und entsprechend der mathematischen Gepflogenheit bei Zahlenangaben nur die letzte Stelle unsicher zu lassen, wird das wahre N-Volumen mit drei Dezimalen angegeben und in Rechnung gesetzt.

Die besprochene Korrektur, welche auch durch die Adhäsion der 50%igen Kalilauge an der Glasober-

fläche begründet ist, ist demnach bei dem Apparat eine Funktion der Mantelfläche jenes Zylinders, den das Gas in der Röhre einnimmt. Man sollte demnach meinen, daß bei Apparaten mit etwas anderem Kaliber auch

diese Korrektur eine andere sein müsse. Die mathematische Berechnung hat aber ergeben, daß die Mantelflächen zweier Zylinder mit je 1 cm^3 Inhalt und einer Länge von einmal 37 mm und das andere Mal von 43 mm nahezu die gleiche Korrektur bedingen.¹⁾ Ich habe auch Gelegenheit gehabt, mehrere Mikroazotometer verschiedenen Kalibers auf das genaueste, durch Ausführung einer größeren Anzahl von Leuzinanalysen zu prüfen, und konnte überall bestätigt finden, daß die Subtraktion des 10. Teils vom abgelesenen Volumen das wahre N-Volumen ergeben hat.

Für den Gebrauch richte man sich das vollkommen rein gewaschene und mit Chromsäure-Schwefelsäuregemisch sorgfältig gereinigte, mit Wasser und Alkohol ausgespülte und an der Pumpe getrocknete Mikroazotometer folgendermaßen her: An die horizontalgerichtete, etwas höher gelegene kurze Tubulatur wird ein langer, gut ausgewaschener und nachher durch Ausschwenken getrockneter langer Kautschukschlauch angesteckt, an dessen freiem Ende die Glasbirne für die Kalilauge befestigt wird. Diese besitzt außer einer seitlichen Tubulatur noch zwei Auftreibungen, wodurch sie jederzeit auf den Tisch gelegt werden kann, ohne zu rollen. Der Hahn des Mikroazotometers wird mit einer Spur Vaseline gefettet. Sogenanntes Pumpenfett ist unbrauchbar, denn es erteilt nach kurzer Verwendung der Kalilauge wieder die Fähigkeit, Schaum zu bilden. Nun füllt man von der Birne aus so viel Quecksilber ein und lasse es durch zweckentsprechendes Heben in das Mikroazotometer hineingleiten, daß es bei Vertikalstellung des Apparates bis knapp unter die horizontale Tubulatur mit seinem Niveau reicht. Nun füllt man die 50%ige Kalilauge ebenfalls von der Birne aus portionenweise ein, bis man so viel davon eingebracht hat, daß das Niveau der Kalilauge bei offenem Hahn des Apparates und hochgehaltener Birne einerseits bis in den Trichter des Apparates und anderer-

¹⁾ Die Berechnung ergibt folgende Werte:

h in mm	37	40	43
r " "	2·933	2·821	2·721
2r " "	5·866	5·642	5·442
$M = 2r \pi h$ in mm^2	681·87	709·00	735·16
Korrektur K	0·09617	0·1000	0·10369
Faktor $f = (1-K)$	0·90383	0·9000	0·89631
Dem abgelesenen Gasvolumen von $1·00 \text{ cm}^3$ entspricht demnach ein wahres N-Volumen von	0·90383 cm^3	0·9000 cm^3	0·89631 cm^3
Ein Körper mit dem wahren Gehalte von 9·00% N wird in den drei Apparaten folgende Werte ergeben.	9·04%	9·00%	8·96%

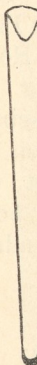
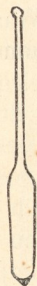
Man sieht also, daß die Differenz dieser Werte für den praktischen Chemiker gleich Null gesetzt werden muß. Überdies ist es gegenwärtig der Firma *Eger* in Graz gelungen, die Apparate so zu konstruieren, daß alle Instrumente das Volumen von 1 cm^3 in einer Länge der Meßröhre von nahezu genau 40 mm fassen, wodurch der vorher erwähnte günstigste Fall praktisch erreicht ist.

seits bis in den verjüngten Teil der Glasbirne hineinreicht. Das so beschickte Mikroazotometer kann in diesem Zustande wochenlang bereit stehen bleiben; die Füllung mit Kalilauge genügt für 12 Bestimmungen.

Vorbereitung und Ausführung der Stickstoffbestimmung.

Die zu untersuchende Substanz füllt man in kleine Wägegläschen ein, die eine (Fig. 290) Länge von 4 cm und eine am abgeschmolzenen Ende etwa 3 mm und an ihrem schräg abgesprengten offenen Ende 5 mm betragende Weite haben und bringt das Ganze, nachdem man das gefüllte Wägegläschen außen sorgfältig mit Gaze abgewischt hat, mit Hilfe eines aus Aluminiumdraht gefertigten kleinen Bänkchens auf die Wage (s. Fig. 277), wartet $\frac{1}{2}$ —1 Minute, bis das durch Abwischen erwärmte Wägegläschen die gewünschte Gewichtskonstanz erreicht hat und bestimmt endlich das Gewicht. Nun ergreift man das Wägegläschen mit Zeigefinger und Daumen der linken Hand an seinem offenen Ende, nimmt es von der Wage und faßt es mit Hilfe eines mehrfach zusammengelegten Gazelappens mit den ersten drei Fingern der rechten Hand, um daraus die für die Analyse notwendige Substanzmenge in das Mischröhrchen durch entsprechendes Ausklopfen bei gleichzeitigem Drehen abzufüllen. Man wird durch Übung lernen, eine Menge von 4—8 mg Substanz durch Ausklopfen zu entfernen; sowohl kleinere als größere Mengen sind aus verschiedenen Gründen nicht empfehlenswert. Hierauf bringt man das Röhrchen wieder in seine ursprüngliche Lage auf die Wage und bestimmt sein Gewicht wie zuvor.

Fig. 290.



Wägegläschen zum Abwiegen der Substanz mit Verschlußstoppel (nat. Größe).

Die Mischröhrchen sind Reagenzgläschen von (Fig. 292, *M*) 9 mm Durchmesser und 8 cm Länge, die mit einem tadellos allseits schließenden glatt geschnittenen Kork verschlossen sind.

Nun schreitet man an die Füllung des Verbrennungsrohres. Dieses besteht aus einer Jenaer Hartglasröhre (Fig. 292, *V*) von 25 cm Länge bei einem äußeren Durchmesser von 8 mm, welche einerseits offen und in der Flamme abgelaufen, und am anderen Ende zu einer 3 cm langen und 4—5 mm im äußeren Durchmesser messenden Kapillare ausgezogen ist (Fig. 288, *k*).

Die gesamte Länge des Verbrennungsrohres beträgt demnach 28—30 cm. Vor der ersten Verwendung schiebt man durch das Rohr bis zur Kapillare ein Bäschchen Seidenasbest und auf dieses eine in das Rohr streng hineinpassende, 2 $\frac{1}{2}$ cm lange Spirale von Kupferdrahtnetz (*O*) bis zum Asbestpfropfen. Beide verbleiben dauernd in dem so hergerichteten Rohre.

Für die Beschickung des Rohres sind zwei Qualitäten von Kupferoxyd erforderlich. Als grobes Kupferoxyd verwende ich das feine drahtförmige Kupferoxyd von *Kahlbaum*, dessen etwas zu lange Stücke für die beschriebene Röhrendimension durch Zerdrücken in einer Reibschale ein für allemal gekürzt worden sind. Als feines Kupferoxyd, mit dem die Sub-