

worden ist, sind für die Herstellung der Schlauchverbindungen unbrauchbar, sie bedingen auf lange Zeit hinaus zu hohe Stickstoffwerte. Schließlich möchte ich auf die mit der Zeit doch eintretenden Undichtigkeiten der Schlauchverbindungen zwischen dem Kippschen Apparate und dem Verbrennungsrohr hinweisen, die ebenfalls Anlaß sind für zu hohe Resultate infolge Eindringens geringer Mengen von Luft. So wurden im vorigen Jahre in meinem Institute häufig zu hohe Stickstoffwerte erhalten, und da es sich dabei meistens um die Analyse arsenhaltiger Körper handelte, wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Leistungsfähigkeit der Rohrfüllung durch die Verbrennung arsenhaltiger Körper eine Schädigung erleide. Ich selbst konnte mich später davon überzeugen, daß es sich lediglich um Undichtigkeiten infolge Alterungserscheinungen der Schlauchverbindungen gehandelt hatte und den Nachweis erbringen, daß die von mir beschriebene gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes auch dann durchaus korrekte Werte liefert, wenn Arsen am Aufbau des betreffenden Körpers beteiligt ist.

Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres für die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung.

In ein mit Schnabel versehenes Verbrennungsrohr von 400 mm Länge, wie es schon bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ausführlich beschrieben worden ist, schiebt man mit dem Glasstab von der weiten Öffnung aus ein ausgeglühtes Asbestbäuschen bis zum Schnabel vor und drückt es dort mäßig zusammen. Darauf bringt man drahtförmiges Kupferoxyd, dessen längere Stücke durch leichtes Zerdrücken in der Reibschale zerbrochen worden sind, in einer Länge von 130 mm und darauf, um diese „bleibende Füllung“ in ihrer Lage zu erhalten, wieder einen mäßig gestopften Asbestpfropf. Nun schiebt man die kürzere (40 mm) Drahtnetzrolle über die so gefüllte Röhre, legt diese auf ein Verbrennungsgestell, reduziert, beim letzterwähnten Asbestpfropf anfangend und mit dem Brenner langsam fortschreitend, eine Strecke von etwa 40 mm mit Hilfe eines durch die weite Öffnung des Verbrennungsrohres eintretenden, zuvor mit saurer Permanganatlösung gewaschenen Wasserstoffstromes und läßt darin erkalten.

Über das zu verwendende Kupferoxyd und das reduzierte Kupfer hätte ich auf Grund der Erfahrungen der letzten Jahre folgendes zu berichten: Es ist ganz gleichgültig, ob man drahtförmiges oder feinkörniges Kupferoxyd verwendet, wesentlich ist immer nur, daß die für die Oxydation zur Verfügung stehende Kupferoxydoberfläche möglichst groß ist und daß die einzelnen Stücke, seien sie drahtförmig oder feinkörnig, in ihrer ganzen Masse aus Kupferoxyd bestehen. Daher ist es vollkommen zu verwerfen, durch Glühen von kurzgeschnittenem Kupferdraht sich das Kupferoxyd zur Füllung des Rohres für die Stickstoffbestimmung zu bereiten, denn auch nach längerem Glühen ist nur die äußere Schichte dieser Drahtstücke oxydiert, wenn sie nicht gar bald abfällt und das blanke Kupfer zutage tritt. Während die Beschickung eines Rohres für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit metallischem Kupfer, etwa kurzgeschnittenem Kupferdraht oder zusammengedrehten Kupferdrahtnetzröllchen, wie ich sie seinerzeit oft verwendete, tadellose Resultate liefert, weil ja solches Füllmaterial beständig im Sauerstoffstrom geglüht wird, ist diese bei der Stickstoffbestimmung unbrauchbar, weil die zu geringe Menge oberflächlichen Kupferoxydes bei Abwesenheit jeglichen Oxydationsmittels durch die brennbaren Dämpfe der zu analysierenden Substanzen bald verbraucht wird und dann zu unrichtigen, weil zu hohen Stickstoffwerten Anlaß gibt.

Ich halte es heute für zweckmäßig, namentlich dort, wo der Bedarf ein größerer ist, sich ein für alle Male eine etwas größere Menge Kupferoxydes, sei es nun drahtförmig oder feinkörnig, im Wasserstoffstrom durch Glühen zu reduzieren. Das Präparat ist unbegrenzt haltbar und wird im Bedarfsfalle zur Füllung des Rohres ohne weiteres benützt.

Es empfiehlt sich, das Rohr mit seiner „bleibenden Füllung“ vor seiner ersten Verwendung in seiner ganzen Ausdehnung einmal im reinen Kohlendioxidstrom auszuglühen und darin erkalten zu lassen. Man läßt es auch bei Nichtgebrauch stets im Verbrennungsgestell liegen und in Verbindung mit dem Kippischen Apparat und mit dem Verbindungsstück zum Azotometer verschlossen unter CO_2 -Druck stehen. Bei Beachtung dieser Vorsicht wird man es erst nach einigen Hunderten von Analysen wieder notwendig haben, die reduzierte Strecke frisch zu reduzieren. Die gefüllte Verbrennungsröhre stets unter CO_2 -Druck

stehen zu lassen, hat den weiteren Vorteil, daß die Luftverdrängung bei der Analyse rascher und vollständiger erfolgt, und ist der Grund, warum ich der Entwicklung des Kohlendioxyds im Kipp-schen Apparat gegenüber der aus Bicarbonat durch Erhitzen unbedingt den Vorzug gebe, abgesehen davon, daß flüchtige Körper beim Darüberleiten von warmer Kohlensäure sehr merkliche Verluste erleiden und daß das Bicarbonatröhrchen noch einen weiteren Brenner erfordert.

Auf die „bleibende Füllung“ folgt die bei jeder Bestimmung neu anzufertigende Füllung, indem man aus dem Vorratsgefäß drahtförmiges Kupferoxyd durch schöpfende Bewegungen mit dem offenen Ende des Verbrennungsrohres in dieses in einer Länge von etwa 90—100 mm einfüllt. Das sorgfältig ausgeglühte drahtförmige Kupferoxyd bewahrt man sich am besten in einem dickwandigen, 30 mm im Durchmesser messenden Reagensglas auf, das mit einem tadellosen Kork verschlossen wird. In einem zweiten solchen Gefäß hält man sich ausgeglühtes feinpulveriges, besser noch schuppiges Kupferoxyd bereit. Von diesem bringt man auf die soeben hergestellte Füllung mit grobem Kupferoxyd eine kleine Menge in der Länge von einigen Millimetern, nur um zu verhindern, daß Teilchen der später einzuführenden Substanz in die grobe Füllung hineinfallen und dort einer vorzeitigen Verbrennung anheimfallen. Die Überführung der abgewogenen Substanz, die sich mit Kupferoxyd bedeckt und innig gemischt im wohlverkorkten „Mischröhrchen“ befindet, erfolgt mit Hilfe eines Einfülltrichters (Abb. 19). Diesen bereitet man sich durch Ausziehen eines gewöhnlichen Reagensglases in seiner Mitte bis auf einen Durchmesser von 5 mm in einer Länge von etwa 60 mm. Durch den auf das Verbrennungsrohr aufgesetzten Fülltrichter läßt man die in dem Mischröhrchen mit feinem Kupferoxyd sorgfältig durchgeschüttelte Substanz in das Verbrennungsrohr hineingleiten, nachdem man dessen Kork unter langsamem Drehen und fortwährendem Klopfen daraus entfernt hat. Dadurch vermeidet man das Haftenbleiben von Substanzteilchen am Kork. Um auch die letzten Reste der Substanz aus dem Mischröhrchen zu entfernen, schöpfe man mit dessen offenem Ende aus dem Vorratsgefäß etwa die Hälfte der früher angewendeten Menge feinen Kupferoxyds,

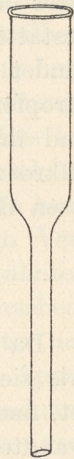


Abb. 19.
Einfüll-
trichter.
($\frac{1}{2}$
natürl.
Größe.)

verschlieÙe es neuerlich mit dem Kork und schüttle heftig, so daß alles etwa noch Anhaftende in innige Mischung gebracht wird. Nach Überführung des Mischröhrcheninhaltes in das Verbrennungsrohr ist dieser Vorgang nochmals zu wiederholen. Nach dem geschilderten Vorgang befindet sich nun im Verbrennungsrohr eine Füllung mit feinem Kupferoxyd in der Länge von insgesamt etwa 40 mm. Nach Entfernung des Fülltrichters bringt man darauf noch eine Schicht von etwa 40—50 mm groben Kupferoxyds. Nachdem die Verbrennungsröhre schnabelwärts mit einer passenden Drahtnetzrolle von etwa 150 mm Länge und an dem Ende ihrer offenen Mündung mit einer solchen von etwa 40 mm ausgestattet worden ist, legt man sie in das Verbrennungsgestell, verbindet ihr offenes Ende mittels eines durchbohrten Kautschukpfropfens mit den Zuleitungsröhren des Kippischen Apparates und ihr Schnabelende mit dem Zwischenstück des Präzisions-Mikroazotometers durch Darüberziehen eines dickwandigen, tadellosen Gummischlauchstückes.

Das Präzisions-Mikroazotometer.

Da das Mikroazotometer in der ursprünglichen Ausführung, wie sie in der öfters genannten ersten Publikation beschrieben ist, mancherlei Mängel und hie und da sogar Fehler gezeigt hat, wandte ich mich an die Firma Wagner & Munz in München, die mir eine sehr sorgfältige Ausführung vermittelte. Als wesentlicher Fortschritt gegenüber der früheren Ausführung ist die Einrichtung der Meßröhre unter dem Hahn H_3 des Azotometers zu bezeichnen. Ihre Dimension ist so gewählt, daß ein Kubikzentimeter einen Raum von 95 bis 105 mm Länge beansprucht. Ein Drittel des Umfanges ihrer Wand trägt einen eingeschmolzenen Mattglasstreifen, über dem als Hintergrund die Ablesungen an der Teilung außerordentlich scharf vorgenommen werden können. Der Nullpunkt der Teilung liegt am Hahn. Sie beginnt mit etwa 0,03—0,05 ccm und setzt sich nach unten bis etwa 1,2 ccm fort. Einige Azotometer sind auch bis 1,5 ccm geteilt worden. Natürlich besitzen diese eine längere Meßröhre und sind infolgedessen weniger handlich. Der Raum zwischen zwei Teilstrichen beträgt ein hundertstel Kubikzentimeter und man kann, namentlich mit Benutzung einer Ableselupe von Köhler-Leipzig.