

## Die quantitative Bestimmung des Stickstoffes (Mikro-Dumas) nach F. Pregl.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffes nach der von Pregl geschaffenen Mikro-Modifikation der Dumas-Methode ist eine der besten Bestimmungen der quantitativen organischen Mikroanalyse. Gegenüber der Makromethode ist die mikroanalytische Bestimmung durch zwei Punkte wesentlich gekennzeichnet: Die Rohrfüllung enthält die reduzierte Kupferschicht (Spirale) in der Mitte des Rohres, nicht endständig; die Gasgeschwindigkeit während der Bestimmung ist genau festgelegt und bedingt die exakte Durchführung derselben. Bezüglich der Zweckmäßigkeit der mittelständigen Kupferschicht wurden von verschiedenen Autoren Untersuchungen angestellt, zum Teil eine Abänderung derselben angestrebt. Ohne auf diese theoretischen Überlegungen näher einzugehen, kann gesagt werden, daß irgend ein nennenswerter Fehler dadurch nicht bedingt ist, im Gegenteil, diese Anordnung gewisse Vorzüge mit sich bringt. Dies ergibt sich einerseits aus den ausgezeichneten Erfahrungen, die mit dieser Bestimmung in fast allen Instituten gemacht wurden, andererseits aus den eingehenden Untersuchungen von F. Böck und K. Beaucourt<sup>1)</sup>, die sich ebenfalls zur Beibehaltung der Preglschen Anordnung entschlossen.

### Die Apparatur.

Die Mikro-Dumas-Apparatur besteht aus vier Teilen: Der Kippsche Apparat, das Verbrennungsrohr, das Verbindungsstück mit Glashahn und das Mikro-Azotometer (s. Abb. 16).

#### Der Kippsche Apparat.

An den Kippschen Apparat werden für die Zwecke der organischen Mikroanalyse hohe Anforderungen gestellt. Die entnommene Kohlensäure muß den größten, praktisch erreichbaren Reinheitsgrad aufweisen. Um dies zu erreichen, hat Pregl ein eigenes Entlüftungsverfahren angegeben.

**Füllung.** Die Beschickung des Kippschen Apparates geschieht mit Marmorstücken in Erbsen- bis Haselnußgröße. Man reinigt diese, indem man sie in einer flachen Schale mit verdünnter Salzsäure übergießt, das aufschäumende Material durch-

<sup>1)</sup> Mikrochemie VI, 69 (1928).

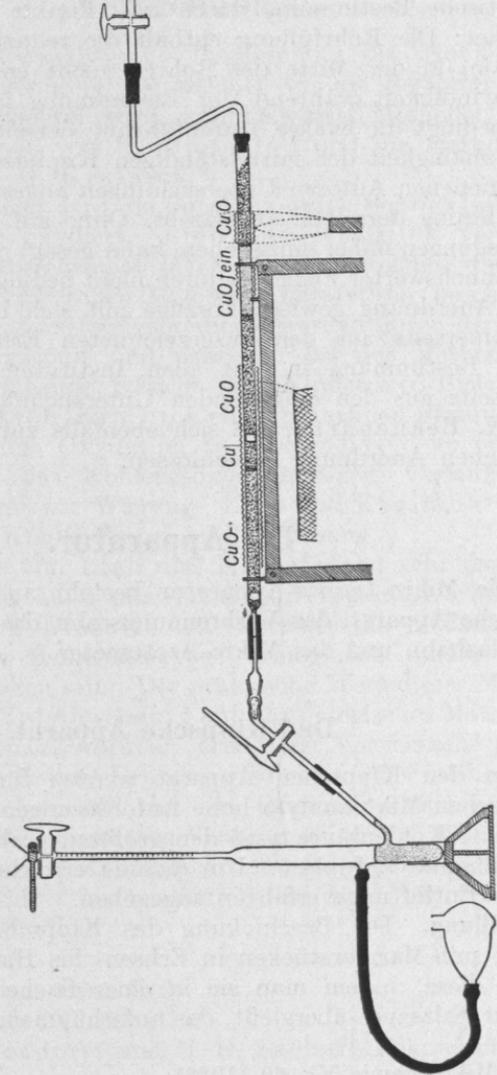
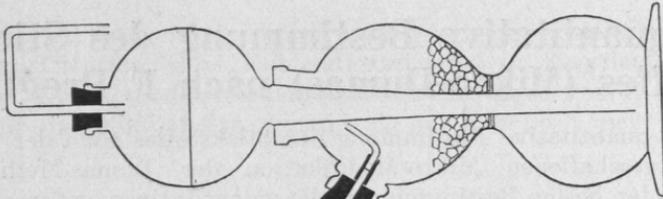


Abb. 16.

einander rührt und schließlich mit Wasser abspült. Sehr empfehlenswert ist es, den gereinigten Marmor nun in eine Absaugflasche zu füllen, mit Wasser zu übergießen und so lange zu evakuieren (unter öfterem Umschütteln), bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Der Marmor muß mit Wasser vollkommen bedeckt sein; bis zur vollständigen Entlüftung muß eine halbe bis eine Stunde lang evakuiert werden. Dann läßt man langsam Luft einströmen und drückt so das Wasser in die Poren des Marmors.

Die mittlere Kugel des Kippschen Apparates wird bis zu einem Drittel ihres Volumens mit Marmor gefüllt. Als Unterlage für den Marmor verwendet man kurze Glasstäbe und Glasherben. Die Verwendung einer durchlöchernten Gummiplatte ist nicht zu empfehlen.

Nach der Füllung wird die mittlere Kugel geschlossen. Das Ableitungsrohr mit Hahn, welches durch die Bohrung des Gummistopfens geht, wird auf der Innenseite mit einem abgelenkten Glasrohr verbunden, damit die Entnahme der Kohlensäure aus dem höchsten Punkt der mittleren Kugel erfolgt (s. Abb. 16). Für die Verbindung des Kippschen Apparates mit dem Verbrennungsrohr dient ein bajonettförmig gebogenes, englumiges Glasrohr, welches durch einen dickwandigen Schlauch bester Qualität mit dem Glasrohr des Kippschen Apparates verbunden ist. Das Ende des Verbindungsstückes, welches durch den Verschlußstopfen des Verbrennungsrohres geht, ist zu einer Spitze ausgezogen. Es ist eine größere Ersparnis an Platz, wenn man die Röhre nicht bajonettförmig, sondern zweimal rechtwinklig abbiegt. Dadurch kommt der Kippsche Apparat hinter das Verbrennungsrohr zu stehen, außerdem läßt sich die Höhe der Rohrspitze genau an die Höhe des Verbrennungsrohres anpassen.

Die für den Kippschen Apparat erforderliche Salzsäure wird durch Mischen gleicher Teile konzentrierter Salzsäure und Wasser hergestellt. Man füllt zunächst die Salzsäure durch die obere Kugel bei geöffnetem Hahn ein, bis sie die untere Kugel zu einem Drittel ihres Volumens füllt. Dann verschließt man den Hahn und füllt weiter Salzsäure nach, bis diese die Mündung der oberen Kugel beinahe erreicht.

**Entlüftung.** Das folgende Entlüften des Kippschen Apparates geschieht durch Verdrängung der in der Salzsäure gelösten Luft. Zu diesem Zwecke wirft man ein passendes Stück Marmor in die obere Kugel, welches in den Schaft fällt und in diesem stecken bleibt. Durch das entwickelte Kohlendioxyd wird die Luft verdrängt. Gleichzeitig sorgt man für eine gute Durchmischung der Salzsäure bzw. Ausspülung der mittleren und unteren Kugel.

Man zieht die Hahnspindel heraus, läßt die Salzsäure bis auf den oberen Rand des Marmors aufsteigen und setzt nun die Hahnspindel wieder ein. Durch die starke Gasentwicklung wird die Salzsäure rasch in die obere Kugel zurückgedrängt; sobald sie diese beinahe füllt, nimmt man die Hahnspindel für wenige Sekunden wieder heraus, um den Gasüberdruck abzulassen. Dann läßt man den Kippschen Apparat mit der vollgefüllten oberen Kugel stehen. Dieses Durchmischen der Säure führt man zweimal aus. Das erstemal 4 bis 5 Minuten, nachdem man das Marmorstück in den Schaft geworfen hat, das zweitemal, wenn das Marmorstück schon sehr klein geworden ist und aus dem Schaft zu fallen droht.

Ist das Marmorstück in die untere Kugel gefallen, ersetzt man es durch ein neues und wiederholt die Entlüftung noch einmal, wie vorangehend beschrieben. Die Entlüftung des Kippschen Apparates ist in der Regel damit noch nicht beendet. Man läßt den Apparat ein bis zwei Tage stehen und wiederholt dann die Entlüftung abermals.

**Mikroblasen.** Die Prüfung, ob das entnommene Kohlendioxyd den Anforderungen entspricht, erfolgt durch langsames Einleiten des Gases in das mit 50%iger Kalilauge gefüllte Mikro-Azotometer und Beobachtung der Blasengröße. Entweder schaltet man den Kippschen Apparat mit Hilfe eines kurzen Druckschlauches, welcher einen Queschhahn trägt, direkt an das Azotometer oder man prüft den an die Apparatur geschalteten Kippschen Apparat bei gleicher Anordnung wie bei der Analyse. Zunächst legt man die Birne des Azotometers, dessen Hahn geöffnet ist, auf den Tisch, so daß nur eine kurze Schicht Lauge im Azotometer verbleibt, und läßt den Gasstrom einige Minuten lang lebhaft durchlaufen. Dann drosselt man den Gasstrom vollkommen, hebt die Birne hoch, bis die Lauge über den Hahn hinaus in den Trichter steigt, schließt den Hahn und legt die Birne wieder auf den Tisch. Nun stellt man einen langsamen Gasstrom ein und läßt pro Sekunde ein bis zwei Blasen aufsteigen.

Bei ganz reinem Kohlendioxyd müßten die eingetretenen Gasblasen vollkommen verschwinden; praktisch kann dies nicht erreicht werden, es verbleibt ein minimaler Gasrest, eine sogenannte „Mikroblase“. Die Größe dieser Mikroblasen ist verschieden und kann durch Messung mit der zu jedem Azotometer gehörigen Lupe geprüft werden. Der Durchmesser der Mikroblasen soll 0,2 der Skaleneinheit nicht überschreiten. Viel einfacher ist die Messung der Mikroblasen durch die Geschwindigkeit, mit der sie im Azotometer aufsteigen. Gasblasen, welche noch

in der Mitte der Röhre aufsteigen, sind keine Mikroblasen. Letztere sind gerade dadurch gekennzeichnet, daß sie im Meßbereich des Azotometers an der Wandung bleiben. Läßt man pro Sekunde ein bis zwei Blasen in das Azotometer, so beobachtet man bei richtigen Mikroblasen, daß sie sich einholen und langsam gemeinsam hochsteigen. Die verschiedene Größe der Mikroblasen kann man durch die Zeit bestimmen, welche sie zum Aufstieg innerhalb des Meßbereiches (unterste Strichmarke bis zum Hahn) durchschnittlich benötigen. Bei sehr gut vorbehandeltem Kippschen Apparat werden Mikroblasen erzielt, welche 40 bis 60 Sekunden zum Passieren des Skalenteiles benötigen; die kleinsten bisher erreichten Mikroblasen brauchten 70 bis 90 Sekunden.

### Kippscher Apparat mit Luftabschluß.

Ein kurzes Entlüften des Kippschen Apparates muß täglich vor Gebrauch der Apparatur (am besten morgens) erfolgen. Wenn dies auch nicht so langwierig ist, wie nach der Neufüllung des Kippschen Apparates und es oft genügt, wenn man die Säure über den Marmor laufen läßt, die Flüssigkeit dann so weit als möglich zurückdrängt und schließlich das Gas wieder abläßt, bis die untere Kugel zu Zweidrittel gefüllt ist, so ist dies immerhin ein Nachteil, zumal, abgesehen vom Zeitverlust, Marmor und Salzsäure dadurch rasch verbraucht werden. Versuche, den einmal entlüfteten Kippschen Apparat ständig luftfrei zu erhalten, wurden von mehreren Seiten in Angriff genommen. Bei allen diesen Versuchen handelt es sich prinzipiell darum, den Luftzutritt in die obere Kugel zu verhindern und so die entlüftete Salzsäure rein zu erhalten.

Die ersten Versuche stammen von F. Hein<sup>1)</sup>. Er verbindet die mittlere Kugel mit der Mündung der oberen Kugel durch ein Glasrohr, welches mit einem Hahn versehen ist. Das Glasrohr ist entweder an das Ableitungsrohr des Kippschen Apparates in Form eines T-Stückes angesetzt oder es ist durch eine zweite Bohrung des Gummistopfens mit der mittleren Kugel verbunden. Die Öffnung an der oberen Kugel ist durch einen Gummistopfen verschlossen, welcher zwei Bohrungen aufweist. Durch die eine Bohrung geht das von der mittleren Kugel abzweigende Verbindungsrohr, welches einige Zentimeter unter dem Stopfen endet durch die zweite Bohrung geht der Schaft eines Glasfrittenventiles. Das Glasfrittenventil ist ein Trichterrohr mit eingesetzter Glassinterplatte (Frittenmasse), welches mit Queck-

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 864 (1927).

silber bedeckt ist. Steigt in der Kugel die Salzsäure hoch, entweicht das Gas durch die Glassinterplatte, sinkt die Flüssigkeit, so kann keine Luft in die obere Kugel nachströmen, da das Quecksilber nach außen die Poren der Sinterplatte verschließt. Der beim Sinken der Flüssigkeit in der oberen Kugel auftretende

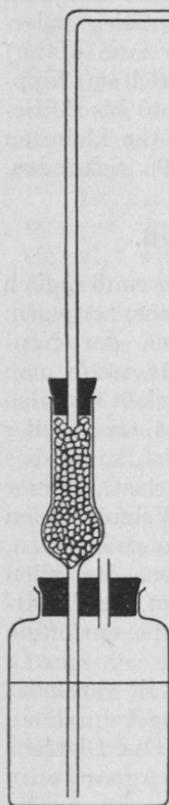


Abb. 17.

Unterdruck wird mit Kohlendioxyd aus der mittleren Kugel (durch Öffnen des Hahnes am Verbindungsstück) wieder ausgeglichen.

Ein ähnlicher Apparat, bei welchem die Zuführung des Kohlendioxydes in die obere Kugel mit Hilfe eines Schwimmers automatisch reguliert wird, wurde von uns erprobt<sup>1)</sup>. Ehe der Luftabschluß nach der

Angabe von Hein versucht wurde, verwendeten wir zur Reinhaltung des Kippschen Apparates einen zweiten Kippschen Apparat, welcher mit dem ersten, für die Apparatur bestimmten Apparat, durch ein Glasrohr verbunden war. Zuerst wurden beide Apparate, jeder für sich entlüftet und dann so zusammengeschaltet, daß die obere Kugel des ersten Apparates direkt mit dem zweiten Apparat verbunden war. Bei jedem Hochsteigen der Salzsäure in die obere Kugel wurde die Handspindel vom zweiten Kippschen Apparat herausgezogen, so daß das verdrängte Gas entweichen konnte. Mit Erreichung des höchsten Niveaustandes im Kippschen Apparat I wurde die Spindel wieder eingesetzt, so daß bei späterem Bedarf das Kohlendioxyd aus dem zweiten Kippschen Apparat nachströmte. Bis

der Kippsche Apparat nach mehrmaligem Entlüften den Anforderungen entsprach, war das in der oberen Kugel befindliche Gasvolumen nur mehr gereinigtes Kohlendioxyd. Für den späteren Gebrauch blieb der Hahn beim zweiten Kippschen Apparat ständig geöffnet.

<sup>1)</sup> A. Friedrich, Mikrochemie X, 355 (1931).

Eine ähnliche Apparatur, jedoch mit einem zweckdienlich vereinfachten Kohlendioxydentwicklungsapparat wurde von W. Poethke<sup>1)</sup> verwendet. Dieser Apparat, welcher in Abb. 17 wiedergegeben ist, besteht aus einer mit Gummistopfen abgeschlossenen Pulverflasche, welche bis zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt ist. Der Gummistopfen ist zweifach durchbohrt. Durch eine Bohrung geht ein kurzes Rohr, welches nach außen führt, durch die zweite Bohrung ein besonders großes Chlorcalcium-aufsatzrohr, welches mit Marmor gefüllt ist. Das Aufsatzrohr ist oben durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung das Verbindungsstück zum Kippschen Apparat führt. Steigt im Kippschen Apparat die Salzsäure, so nimmt das überstehende Gas durch das Glasrohr, Aufsatzrohr und die Salzsäure seinen Weg ins Freie. Sinkt die Flüssigkeit im Kippschen Apparat, so wird die Salzsäure in das mit Marmor gefüllte Rohr gesaugt und das erforderliche Gasvolumen wird durch Kohlendioxyd ergänzt.

Die besprochenen Einrichtungen haben auf jeden Fall praktischen Wert. Wenn es auch nicht gelingt, einen einmalig entlüfteten Kippschen Apparat bis zum Verbrauch des letzten Marmorstückchens vollkommen luftfrei zu erhalten, so kann doch die sonst eintretende, relativ rasche Verunreinigung des Kohlendioxydes weitgehendst aufgehalten werden. Einen ständig luftfreien Kippschen Apparat schließt schon die Verwendung von Marmor aus. Dieser Nachteil kann durch die früher beschriebene Zerkleinerung und Vorbehandlung des Marmors (Vakuum) zum großen Teil behoben werden.

Für die Praxis wird sich nach den bisherigen Erfahrungen, die früher beschriebene Vorbehandlung des Marmors, die gründlich durchgeführte Entlüftung des Kippschen Apparates unter gleichzeitiger Anwendung der von Poethke beschriebenen Apparatur zum Luftabschluß am besten empfehlen.

Für spezielle mikroanalytische Arbeiten, bei welchen eine maximale Reinheit des Kohlendioxydes angestrebt werden muß, wird man auf den Kippschen Apparat verzichten und die Kohlen-säure durch Erhitzen von Magnesit herstellen. Die Verwendung von Magnesit für die Mikro-Dumas-Bestimmung wurde bereits von F. Govaert<sup>2)</sup> mit sehr gutem Erfolge erprobt.

### Das Verbrennungsrohr.

Das Verbrennungsrohr ist aus Supremaxglas hergestellt, 40 cm lang, mit einem Lumen von rund 8 mm und ist auf der

<sup>1)</sup> Siehe C. Weygand, l. c., S. 36.

<sup>2)</sup> Mikrochemie IX, 338 (1931).

einen Seite durch ein Schnabelstück mit angesetztem Röhrchen abgeschlossen, analog dem bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung beschriebenen Rohr. Die Füllung besteht aus drahtförmigem Kupferoxyd mit einer kurzen Schicht blanken Kupfers in der Mitte. Man unterscheidet eine fixe Füllung, welche ständig im Rohr verbleibt und eine bewegliche Füllung, welche bei jeder Bestimmung erneuert wird.

**Fixe Füllung.** Zur Füllung des Rohres gibt man zunächst ein kleines Bäuschchen Tressensilber in das Schnabelstück des Rohres, darauf etwas gereinigten und gut ausgeglühten Goochtiiegelasbest. Diese Schicht bildet nur einen Abschluß für die folgende Kupferoxydfüllung. Zur Kupferoxydfüllung nimmt man drahtförmiges Kupferoxyd der Firmen Merck oder Kahlbaum, bricht es in einer Reibschale auf eine Stückgröße von 2 bis 3 mm Länge zusammen und sibt vom pulverigen Anteil ab. Von diesem zerkleinerten, drahtförmigen Kupferoxyd (in welchem auch die Kapillaren frei gelegt sind) füllt man eine Schicht von 13 cm Länge in das Rohr, verteilt diese gut durch mäßiges Klopfen und schließt sie mit einer dünnen Asbestschicht ab. Dann läßt man einen, im Kippschen Apparat erzeugten, mit saurer Kaliumpermanganatlösung gewaschenen Wasserstoffstrom durch das Rohr strömen und beginnt, sobald dieses mit Wasserstoff ausgespült ist, an dem, dem Schnabelstück gegenüberliegenden Ende der Schicht zu erhitzen. Dabei bedient man sich einer kleinen Drahtnetzrolle, welche man über das Rohr schiebt und heizt mit einer kräftigen Bunsenbrennerflamme. Sobald das Kupferoxyd reduziert ist, rückt man mit dem Brenner weiter, bis schließlich eine Schichte von 4 cm Länge vollkommen blank ist. Dann entfernt man den Bunsenbrenner und läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Auf diese Schicht, welche ungefähr zu 9 cm aus Kupferoxyd und zu 4 cm aus blankem Kupfer besteht, füllt man eine 10 cm lange Schicht von zerkleinertem, drahtförmigem Kupferoxyd. Diese Schicht wird nun mit einem etwas stärkeren Asbestbausch, den man mit Hilfe eines Glasstabes festdrückt, abgeschlossen. Die beiden Kupferoxydschichten und die dazwischenliegende, 4 cm lange Kupferschicht bilden die fixe Rohrfüllung.

**Vorbehandlung.** Zur Vorbehandlung legt man das Verbrennungsrohr auf das Verbindungsgestell, schiebt eine kurze Drahtnetzrolle darüber, verbindet mit dem Kippschen Apparat und spült mit Kohlensäure durch. Dann glüht man bei mäßig laufendem Kohlendioxidstrom das Rohr aus, wobei man wenige Zentimeter vor der Mündung beginnt und mit dem Bunsenbrenner in kleinen Abständen weiterrückt. Nachdem man mit dem Brenner beim Schnabelstück angelangt ist, empfiehlt es sich,

das Durchglühen nochmals von vorne zu beginnen. Nach dem zweiten Durchglühen verschließt man das Ansatzröhrchen am Schnabel mit einem abgeklemmten Gummistück und läßt das Rohr unter dem Druck des Kippschen Apparates erkalten.

**Bewegliche Füllung.** Für die beweglichen Füllungen des Rohres verwendet man zwei Sorten von Kupferoxyd: Als *Füllmaterial* für das Rohr nimmt man *feinkörniges Material*, zum *Einbetten der Substanz pulverförmiges Kupferoxyd*, jedoch nicht staubfein. Beide Arten werden am besten durch Zerreiben von drahtförmigem Kupferoxyd hergestellt und durch Sieben mit einem engmaschigen Sieb (0,5 mm) in feinkörniges und pulverartiges Material getrennt. Die beiden Sorten werden in einer Nickelschale unter öfterem Umrühren gründlich ausgeglüht, nach dem Erkalten in Pulvergläser abgefüllt.

**Bemerkungen zur Rohrfüllung.** Das drahtförmige Kupferoxyd weist in der Mitte feinste Kanäle (Haarkapillaren) auf, welche mit Luft gefüllt sind. Beim Ausspülen des Rohres mit reinem Kohlendioxyd wird die Luft in diesen Kapillaren hartnäckig zurückgehalten. So beobachtet man, daß nach gründlichem Ausspülen des Rohres mit reinem Kohlendioxyd vorschriftsmäßige Mikroblassen erhalten werden, die jedoch beim späteren Erhitzen des Rohres zusehendst größer werden und schließlich ein unzulässiges Volumen annehmen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in einer Verdrängung der in den Kapillaren eingeschlossenen Luft durch die Erhitzung des Kupferoxydes.

Die Auswirkung dieser Fehlerquelle ist verschieden groß, je nachdem ob ein neues oder ein schon oft für Dumas-Bestimmungen gebrauchtes Kupferoxyd in Verwendung kommt. Diesem Fehler kann man vorbeugen. Das Verbrennungsrohr wird unmittelbar vor der Ausführung der Bestimmung mit einem großen Vakuumexsikkator verbunden. Durch Öffnen des Hahnes wird das Rohr bis zum Hahn des Kippschen Apparates evakuiert, nach Schließen des Exsikkatorhahnes das Vakuum mit reinem Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat wieder aufgefüllt. Bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieses Vorganges ist die erforderliche Reinheit des drahtförmigen Kupferoxydes erreicht. Die Rohrfüllung nach Pregl, bei welcher der Großteil der beweglichen Füllung aus drahtförmigem Kupferoxyd besteht, macht die besprochene Reinigung der Rohrfüllung vor der Bestimmung in vielen Fällen erforderlich.

Diese Fehlerquelle kann auch dadurch ausgeschaltet werden, daß man die fixe Füllung des Rohres verlängert und für die bewegliche Füllung nur feinkörniges Kupferoxyd verwendet. Die fixe Rohrfüllung, welche dann das gesamte drahtförmige Kupfer-

oxyd enthält, kann durch Ausglühen im Kohlensäurestrom ein für allemal von der eingeschlossenen Luft befreit werden. Das feinkörnige Kupferoxyd, welches die *bewegliche Füllung* bildet, kann keinen Fehler bedingen. Diese von B. Flaschenträger<sup>1)</sup> getroffene Abänderung der Preglschen Rohrfüllung wurde hier wiedergegeben.

### Das Verbindungsstück.

Das Verbindungsstück, ein mit einem Hahn versehenes, gebogenes Glasrohr ist, so beschaffen, daß es Verbrennungsrohr und Azotometer verbindet und beiderseitig Glas an Glas anschließt. Der Hahn des Verbindungsstückes besitzt Feineinstellung (angefeilte Bohrung). Zur leichteren Einstellung des Hahnes ist der Griff desselben wesentlich verlängert. Die Hahnspindel wird schwach mit Vaseline gefettet; die eingefeilte Rille und Bohrung läßt man fettfrei.

Das Verbindungsstück wurde zu der in Abb. 16 wiedergegebenen Form ausgebaut. Es besitzt ein Schliffstück, dessen Hohlraum mit Watte ausgefüllt und das nachher mit Krönigschem Glaskitt zugekittet wird. Der Vorteil dieser Abänderung ist folgender: Durch den Schliff sind zwei für sich getrennte Teile geschaffen, von welchen beide Rohrteile so gewählt werden können, daß sie an die Anschlußstücke (Azotometerrohr, Verbrennungsrohr) genau passen, ohne verjüngt werden zu müssen. Durch die Füllung des Stopfens mit Watte wird ein Übergehen von Wasser oder Kupferoxydstaub verhindert; die einmalig mit dem Hahn eingestellte Gasgeschwindigkeit kann daher keine Störung erleiden.

### Das Mikro-Azotometer.

Das Mikro-Azotometer ist in Abb. 16 wiedergegeben. Der Meßbereich beträgt 1,2 bis 1,5 ccm, die Einheit der Skalenteilung entspricht 0,01 ccm. Die Länge der Meßröhre beträgt 12 bis 15 cm, so daß auf die Skaleneinheit (0,01 ccm) ungefähr 1 mm Länge kommt. Die Schätzung von Tausendstel-Kubikzentimeter ist mit Hilfe der zu jedem Azotometer gehörenden Ableselupe sehr leicht. Der Nullpunkt der Teilung liegt am Hahn, die erste darunterliegende Strichmarke ist 0,05 ccm. An dem an den Meßbereich anschließenden erweiterten Teil sind zwei Röhren angesetzt, von welchen die obere, kürzere für den Schlauch zur Birne, die untere schrägliegende Röhre zur Verbindung mit dem Zwischenstück dient. Das Mikro-Azotometer steht in einem Holz-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 39, 717 (1926).

oder Metallfuß und hat unter dem Trichter eine angeschraubte Metallgabel, in welche die Birne eingehängt werden kann.

**Beschickung.** Das Azotometer wird durch Ausspülen mit Schwefelchromsäure und Wasser gereinigt. Das Schlauchstück, welches das Azotometer mit der Birne verbindet, soll so lang sein, daß die hochgehobene Birne noch über den Trichter reicht. Es wird vor dem ersten Gebrauch zweckmäßig mit 50%iger Kalilauge gefüllt und einige Zeit stehen gelassen, um die Imprägnierung des Schlauches abzulösen. Das Nachwaschen des Schlauches mit Wasser ist unzulässig. An den Verbindungsstellen (Azotometer, Birne) bringt man zweckmäßig Ligaturen an.

Die Hahnspindel des Azotometers wird mit möglichst wenig Vaseline gefettet, jedoch immerhin mit so viel, daß sich nach dem Einsetzen derselben keine fettfreien Rillen zeigen. Der Schliff der Hahnspindel ist gelegentlich zu kontrollieren. Man entfernt vollkommen das Fett und beobachtet, ob die getrocknete Hahnspindel an allen Stellen gleichmäßig matt ist. Zeigt sich irgendwo ein glänzender Fleck, muß sie neu eingeschliffen werden.

Zur Füllung des Azotometers läßt man zuerst durch die Birne Quecksilber zufließen, und zwar so viel, daß der Meniskus 0,5 cm über das untere Einleitungsröhrchen zu liegen kommt. Das Einleitungsrohr des Azotometers soll rechtwinkelig an dieses anschließen und keine trichterförmige Erweiterung aufweisen. Ganz reines Quecksilber ist nicht zweckentsprechend, da die Gasblasen darauf hängen bleiben. Man verunreinigt es, indem man etwas feinsten Kupferoxydstaub in die Birne bringt, diesen mit der Kalilauge in das Azotometer spült, oder einfach nach einer Angabe von O. R. Trautz<sup>1)</sup> das Quecksilber mit Äther schüttelt, wodurch es einen feinen schwarzen Schlamm erhält.

Von der 50%igen Kalilauge füllt man so viel in die Birne, daß diese bei hochgehobener Stellung und Vollfüllung des Azotometers noch bis zu einem Drittel gefüllt ist. Wenn das Azotometer nicht benützt wird, verschließt man die Öffnung der Birne mit einem Gummistopfen.

**50%ige Lauge.** Die zur Füllung des Azotometers erforderliche 50%ige Kalilauge stellt man sich aus gleichen Gewichtsteilen stangenförmigen Ätzkalis und Wasser dar. Nach dem Auflösen setzt man etwas gepulvertes Bariumhydroxyd zu (für 200 g Ätzkali ungefähr 5 g Bariumhydroxyd), rührt gut um und läßt eine halbe Stunde zugedeckt stehen. Dann filtriert man die konzentrierte Lauge entweder durch ein stärkeres, trockenes Papierfilter (nicht nachwaschen) oder man saugt sie auf einen Trichter

<sup>1)</sup> Mikrochemie IX, 300 (1931).

mit Glassinterplatte und aufgelegter Asbestschicht ab (Asbestschicht 3 bis 5 mm). Die Lauge, welche durch die Behandlung mit Bariumhydroxyd schaumfrei erhalten wird, kommt in Flaschen mit Gummistopfen zur Aufbewahrung.

Eine Füllung des Azotometers mit Lauge reicht je nach Beanspruchung derselben für 3 bis 6 Bestimmungen.

**Verbindungsschlauch.** Für die Verbindungsstücke nimmt man dickwandige Gummischläuche bester Qualität. Das Verbindungsstück für das Azotometer soll 4 bis 6 cm lang sein und streng auf die Einleitungsröhre des Azotometers passen. Man glyceriniert es schwach, schiebt es bis zur Hälfte auf das Einleitungsrohr, wo man es, so lange es gebrauchsfähig ist, beläßt. Für die Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Hahnstück verwendet man am besten das gleiche Schlauchmaterial wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zur Verbindung der Absorptionsapparate. Dieses Schlauchstück soll 3 bis 4 cm lang sein.

### Weitere Geräte zur Mikro-Dumas-Bestimmung.

Außer den vorangehend besprochenen Apparaten sind noch erforderlich:



Ein Verbrennungsgestell, eine lange Drahtnetzrolle (20 cm), zwei kurze Drahtnetzrollen (je 3 cm) und ein Drahtnetztonnel (20 cm).

Steht die Verbrennungsapparatur auf einem Holztisch, so legt man zweckmäßig eine Asbest- oder Eternitplatte auf, damit durch die strahlende Wärme die Tischplatte nicht beschädigt wird.

Für die Einfüllung der Substanz benötigt man ein Mischröhrchen in Form eines Reagensglases, ungefähr 8 cm lang, 1 cm Durchmesser, welches mit einem porenfreien, tadellos sitzenden Korkstopfen verschlossen wird. Zum Abb. 18. Mischröhrchen gehört ferner ein Einfülltrichter, welcher aus einer Glasröhre von 15 bis 20 mm Durchmesser und 4 cm Länge besteht, an deren verjüngtem Ende ein Schaft von 5 cm Länge und 5 mm Durchmesser ansetzt (Abb. 18).

## Die Durchführung der Bestimmung.

### Substanzeinwaage.

Die Einwaage der Substanz (2 bis 4 mg) erfolgt in einem Mikro-Wägegläschen (Abb. 19), welches eine Länge von 4 cm und einen Durchmesser von 7 mm hat. Mit diesem Wäge-

röhrchen führt man alle Einwaagen durch, bei welchen die Substanz in ein Gefäß überleert werden muß. Es hat keinen Zweck, verschiedenartige Gläschen und Schiffchen zu verwenden, das Waagegehäuse mit verschiedenen Taren vollzuräumen, wenn eine bessere Wägung dadurch nicht ermöglicht werden kann.

Die im verschlossenen Röhrchen eingewogene Substanz wird nach der Wägung in das Mischröhrchen überleert, welches vorher an seiner oberen Innumrandung (1 bis 2 cm tief) sauber ausgewischt wurde. Das Wägeröhrchen faßt man an seinem Stiele mit dem Rehlederlappen, viel besser jedoch mit der Kornzange,

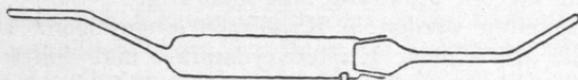


Abb. 19.

entfernt den Glasstopfen und steckt es mit der offenen Mündung in das Mischröhrchen. Man läßt die Substanz senkrecht hineinfallen, klopft mit dem Wägeröhrchen ein wenig an der Wandung und legt dann das Mischröhrchen in eine Schale. Das Wägeröhrchen wird wieder verschlossen und zurückgewogen. Bei Anwendung von Kornzange und Pinzette können die gesamten Handhabungen ausgeführt werden, ohne daß man das Wägeröhrchen mit der Hand anfaßt oder mit den Händen in die Waage greift.

Zu der im Mischröhrchen befindlichen Substanz gibt man gepulvertes Kupferoxyd (s. S. 63) bis zu einer Schicht von 3 bis 4 cm Höhe. Dann verschließt man das Röhrchen und schüttelt kräftig durch, wobei man sich gelegentlich durch Drehen des Röhrchens in horizontaler Lage überzeugt, daß die Mischung gleichmäßig ist. Zum Einfüllen von Kupferoxyd kann man zweckmäßig etwas Glanzpapier verwenden. Über die Einwaage von Flüssigkeiten siehe S. 41.

### Vorbereitung der Apparatur.

**Einfüllen der Substanz.** Man nimmt das Verbrennungsrohr samt angeschlossenem Verbindungsstück, hält es in senkrechter Lage und füllt mit Hilfe des Einfülltrichters eine Schicht von 5 cm feinkörnigen Kupferoxydes ein. Durch Klopfen mit dem Finger sorgt man für gute Verteilung. Dann öffnet man das Mischröhrchen, wobei man den Stopfen in kleinen Abständen herauszieht und zwischendurch immer mit dem Röhrchen auf den Tisch aufklopft. Nun entleert man das Mischröhrchen durch den

Einfülltrichter in das Rohr und sorgt für das Abfallen des Kupferoxydes, indem man den Trichter etwas hebt und ihn auf die Mündung des Rohres zurückfallen läßt. In das entleerte Mischröhrchen gibt man wieder eine Schicht gepulverten Kupferoxydes von 1 cm Höhe, verschließt, schüttelt gründlich durch, öffnet langsam unter öfterem Aufklopfen und entleert wieder in den Einfülltrichter. Schließlich wird ein zweitesmal in gleicher Weise mit Kupferoxyd nachgespült.

In den noch freibleibenden Raum des Verbrennungsrohres füllt man jetzt wieder feinkörniges Kupferoxyd; eine Strecke von 2 bis 3 cm vor der Mündung läßt man frei.

Flüssigkeiten werden in Kapillaren eingewogen. Diese legt man in die Mitte einer Kupferoxydspirale und führt sie nach dem Öffnen der vorderen Haarkapillare an Stelle des Kupferoxyd-Substanzgemisches ein. Die übrige bewegliche Füllung bleibt gleich.

**Aufbau der Apparatur.** Über das so vorbereitete Verbrennungsrohr schiebt man jetzt die lange und die beiden kurzen Drahtnetzrollen, legt das Rohr auf das Verbrennungsgestell und verbindet es mit dem Kippschen Apparat. Die lange Drahtnetzrolle legt man so, daß die blanke Kupferschicht ungefähr in die Mitte kommt; von den kurzen Drahtnetzrollen kommt eine vor, die andere nach der Stütze des Verbrennungsgestelles. Zur Verbindung des Rohres mit dem Kippschen Apparat steckt man zuerst den durchbohrten Gummistopfen in die Mündung des Rohres und drückt dann die Spitze des Glasrohres in die Bohrung hinein, bis sie festgeklemt ist. Die Bohrung des Gummistopfens kann man durch Durchblasen schwach befeuchten oder mit *sehr wenig* Glycerin etwas gleitend machen.

Nach der Verbindung des Rohres mit dem Kippschen Apparat schließt man das Mikro-Azotometer an das Verbindungsstück, wobei man das Rohr des letzteren schwach glyceriniert, damit es sich in den strengpassenden Schlauch leichter einführen läßt. Azotometer und Verbindungsstück müssen nicht nur Glas an Glas schließen, sondern geradlinig aufeinanderpassen; ebenso die zweite Verbindung des Hahnstückes mit dem Verbrennungsrohr. Sollte dies nicht der Fall sein, so muß durch eine kleine Unterlage beim Azotometer oder bei der Apparatur nachgeholfen werden.

*Das Verbrennungsrohr muß an der Schnabelseite mit einem 2 bis 3 cm langen Stück seiner Füllung über das Verbrennungsgestell hinausragen. Daß alle Schlauchverbindungen und der Gummistopfen des Verbrennungsrohres einwandfrei dicht schließen müssen, ist selbstverständlich.*

**Ausspülen des Rohres.** Zum Ausspülen des Rohres mit Kohlendioxyd öffnet man den Hahn des Azotometers und legt die offene Birne auf den Tisch. Dann öffnet man den Hahn am Verbindungsstück und schließlich am Kippschen Apparat und läßt den Gasstrom lebhaft laufen, so daß das Quecksilber im Azotometer ständig walt. Ist dies nicht der Fall, so klopft man ein wenig mit dem Finger auf die bewegliche Füllung des Verbrennungsrohres. Führt dies zu keinem Erfolg, so nimmt man das ganze Verbrennungsrohr mit beiden Händen und klopft es leicht gegen das Verbrennungsgestell, um eine bessere Verteilung des Kupferoxydes zu erreichen.

Man läßt den Kohlendioxydstrom 2 bis 3 Minuten durchströmen, verschließt dann den Hahn am Verbindungsstück, hebt die Birne des Azotometers hoch, bis die Lauge in den Trichter steigt, schließt dann den Hahn und legt die Birne wieder auf den Tisch. Nun öffnet man vorsichtig den Hahn am Verbindungsstück und läßt *2 bis 3 Blasen pro Sekunde* in das Azotometer eintreten. Man beobachtet mindestens eine Minute lang die aufsteigenden Blasen. *Es müssen, wie früher beschrieben, kleinste Mikroblasen sein, welche langsam an der Wand des Meßbereiches hochsteigen.* Ehe diese Bedingung nicht erfüllt ist, hat es keinen Zweck mit der Verbrennung zu beginnen. Ergeben sich keine vorschriftsmäßigen Mikroblasen, so läßt man durch Öffnen des Azotometerhahnes die Kalilauge in die Birne zurückfließen, und öffnet anschließend wieder den Hahn am Verbindungsstück vollkommen. In vielen Fällen genügt es, wenn man zur Erzielung von Mikroblasen die Hahnspindel am Kippschen Apparat herausnimmt, die Salzsäure über den Marmor steigen läßt, dann die Spindel wieder einsetzt, die Salzsäure so hoch als möglich in die obere Kugel steigen läßt, durch kurzes Lüften der Hahnspindel den Überdruck wieder abläßt und nun bei geöffnetem Hahn das Kohlendioxyd 4 bis 5 Minuten lang in lebhaftem Strom durch das Verbrennungsrohr schickt. Bei Kippschen Apparaten, die schon einmal gut entlüftet waren und mit einer Luftabschlußvorrichtung versehen sind, erhält man in der Regel nach dieser Behandlung feinste Mikroblasen. Gelingt es nach dieser Vorbehandlung nicht, Mikroblasen zu erzielen, so muß eine vollkommene Entlüftung des Kippschen Apparates vorgenommen werden, wie dies auf S. 57 beschrieben wurde.

### Die Verbrennung.

Ergeben sich nach dem Durchspülen mit Kohlendioxyd vorschriftsmäßige Mikroblasen, sperrt man den Hahn des Kippschen

Apparates ab, öffnet vollkommen den Hahn am Verbindungsstück und heizt den Langbrenner unter der langen Drahtnetzrolle an. Der Langbrenner soll 4 cm von der Drahtnetzrolle entfernt sein, die entleuchtete Flamme die Drahtnetzrolle berühren, so daß die untere Hälfte ins Glühen kommt. Durch das Erhitzen wird die Kohlensäure aus dem Rohr verdrängt. Man beobachtet genau die aufsteigenden Blasen im Azotometer. Bei einem gut vorbehandelten Verbrennungsrohr, vor allem aber bei Anwendung der Evakuierung (s. S. 63) wird man das Größerwerden der Mikroblasen kaum wahrnehmen. Ist das Rohr zum Glühen gebracht, verlangsamt sich allmählich das Tempo der Gasblasen bis es schließlich fast erlahmt. Man hebt jetzt die Birne des Azotometers hoch, öffnet kurz den Hahn des Azotometers, läßt den angesammelten Gasrest und mitgerissenen Schmutz durch die Hahnbohrung in den Trichter. Dann schließt man den Hahn (bei hochgestellter Birne) und legt die Birne auf den Tisch.

Nun beginnt man mit der eigentlichen Verbrennung indem man einige Zentimeter neben der Mündung des Rohres (Gummistopfen) mit dem Bunsenbrenner anheizt. Der Flamme gibt man einen schwachen Kegel, welcher mit der Spitze die Drahtnetzrolle beinahe erreicht. Durch das Heizen dieses Rohranteiles wird neuerlich ein Gasstrom hervorgerufen, den man zunächst nicht beachtet. Man heizt nur 1 bis 2 Minuten lang an dieser Stelle, um den Gummistopfen nicht zu erhitzen und rückt dann mit der Flamme weiter gegen den Langbrenner. So glüht man zunächst die feinkörnige Kupferoxydschicht durch, bis man der pulverigen Kupferoxydfüllung, welche die Substanz enthält, auf einige Zentimeter nahekommmt. Dort verbleibt man mit dem Brenner so lange, bis die Gasentwicklung erlahmt und *höchstens in 10 bis 15 Sekunden eine Blase aufsteigt*.

Bei der nun folgenden Verbrennung der Substanz richtet man sich mit dem Vorrücken des Brenners genau nach der jeweiligen Gasentwicklung. *Die Gasgeschwindigkeit darf das Tempo von einer Blase in 2 bis 3 Sekunden nicht überschreiten*. Diese Vorschrift Pregls muß genau eingehalten werden, denn sie bildet den wesentlichsten Punkt für die richtige Durchführung der Bestimmung. Das jeweilige Vorrücken mit dem Brenner geschieht jetzt nur um wenige Millimeter und immer erst dann, wenn das Tempo der Gasblasen sich sehr verlangsamt hat, z. B. eine Blase in 5 bis 10 Sekunden. Ist man mit dem Brenner über die Substanzschicht hinaus, beim feinkörnigen Kupferoxyd angelangt, so nimmt die Gasgeschwindigkeit rasch ab. Nun kann man wieder in Abständen von 1 bis 2 cm mit dem Brenner vorrücken. Nach dem völligen Erlahmen des Gasstromes stellt sich

ein kleiner Unterdruck ein, der sich durch Zurücksteigen des Quecksilbers im Einleitungsrohr des Azotometers anzeigt. Ist man mit dem beweglichen Brenner beim Langbrenner angelangt, so ist die Verbrennung beendet.

**Ausspülen des Rohres.** Den zweiten Teil der Bestimmung bildet das Ausspülen des Rohres. Man schließt zunächst vollkommen den Hahn des Verbindungsstückes, öffnet dann den Hahn des Kippschen Apparates und reguliert den Hahn des Verbindungsstückes vorsichtig so ein, daß *höchstens eine Blase in 2 bis 3 Sekunden* in das Azotometer gelangt. Diese Einstellung des Hahnes kann man sich erleichtern, wenn man beim Öffnen das Quecksilber im Einleitungsrohr des Azotometers beobachtet. Sobald sich dieses langsam in Bewegung setzt, verbleibt man mit der Hahnspindel an Ort und Stelle. Ist der Gasstrom zu langsam, klopft man mit einem Holzstück vorsichtig auf den verlängerten Griff der Hahnspindel und bringt ihn auf das gewünschte Tempo. Während des Ausspülens glüht man das Rohr mit dem beweglichen Brenner nochmals durch, wobei man in größeren Abständen (2 bis 3 cm) mit der Flamme weiterrückt und nur bei der Substanzschicht etwas länger verweilt. Nach dem Durchglühen dreht man den Bunsenbrenner ab. Inzwischen sind die Stickstoffblasen bereits kleiner geworden; jetzt kann man auch den Langbrenner etwas zurückdrehen und die Gasgeschwindigkeit etwas erhöhen: Eine Blase in einer Sekunde. Sobald die aufsteigenden Blasen Mikroblasen geworden sind, ist die Ausspülung des Rohres beendet.

Zum Abschluß der Bestimmung nimmt man zuerst die Birne des Azotometers und hängt sie in die unter dem Trichter befindliche Gabel. Dann zieht man das Verbindungsstück vom Azotometer ab und schließt den Hahn des Verbindungsstückes. Nach dem Abdrehen des Langbrenners läßt man das Verbrennungsrohr unter dem Druck des Kippschen Apparates erkalten.

**Abschluß der Bestimmung.** Das Azotometer stellt man an einen temperaturkonstanten Ort (nicht in die Sonne) und legt ein Thermometer dazu. Nach 20 Minuten ist der Temperaturausgleich beendet. Zeigen sich am Meniskus der Lauge Blasen, so müssen diese noch vorher entfernt werden. In der Regel gelingt dies, wenn man mit der einen Hand die Birne hoch hält und mit der anderen den Nagel des Mittelfingers fest gegen den Schlauch schnellt. Sind die Blasen sehr widerstandsfähig, so verschließt man das Zuleitungsrohr des Azotometers, klemmt mit dem Finger den zur Birne führenden Schlauch in der Mitte ab und schlägt einige Male auf den unteren, zum Azotometer führenden Teil des Schlauches.

Es kann auch vorkommen, daß während der Analyse zu große Gasblasen an der Verjüngung des Azotometers steckenbleiben und die folgenden Blasen aufnehmen, so daß ein Teil des Stickstoffvolumens nicht gemessen werden kann. Um diesen abgesonderten Teil mit dem im Meßbereiche befindlichen Volumen zu vereinigen, geht man folgendermaßen vor: Man füllt den Trichter des Azotometers mit 50%iger Lauge, senkt die Birne bis auf die Höhe des Quecksilbers und öffnet dann kurz den Hahn unter dem Trichter. Durch die rasch herabsinkende Lauge wird das Gasvolumen im Meßbereiche nach unten gezogen und vereinigt sich mit dem zweiten Gasvolumen. Hebt man nun die Birne wieder hoch, so wird das Gasvolumen mit der Lauge in den Meßbereich gezogen. Sobald dies der Fall ist, schließt man sofort den Hahn und kann nun das Volumen zur Ablesung bringen. Es ist nicht nötig, daß das Gas die Hahnspindel erreicht. Die Ablesung kann auch zwischen zwei Skalenstrichen erfolgen.

Solche Verstopfungen können auch behoben werden, wenn man das Zuleitungsrohr des Azotometers verschließt und bei hochgehobener Birne das Azotometer mit dem Trichter rasch hin und her schwenkt, wobei man den Fuß des Azotometers als Drehpunkt nimmt. Die Lauge im Trichter hat man vorher so weit als möglich entfernt. Durch das Schwenken wird die untere Gasblase sehr langsam, aber stetig nach oben gezogen. Diese Methode ist sehr langwierig, führt jedoch immer ohne Gefahr zum Ziele.

**Ablesung.** Ehe man das Stickstoffvolumen abliest, überzeugt man sich, daß unter dem Hahn der Meßbereich frei von Lauge ist. Sollte sich etwas Lauge vorfinden, hebt man die Birne bis über den Trichter, öffnet sehr vorsichtig etwas den Hahn und läßt die Lauge in die Bohrung des Hahnes eintreten, worauf man diesen sofort verschließt.

Zur Ablesung des Gasvolumens hält man das Azotometer beim Trichter, bringt den Meniskus in Augenhöhe, senkt die Birne bis das Niveau der Lauge im Azotometer und in der Birne sich auf gleicher Höhe befindet und liest dann am freihängenden Azotometer ab. Um Fehlresultaten vorzubeugen, empfiehlt es sich, zunächst nur die Zehntel- und Hundertstel-Kubikzentimeter abzulesen und erst dann mit Hilfe der Lupe die Tausendstel zu schätzen. Die Schätzung der Tausendstel gelingt ohne weiteres auch ohne Lupe. Nach der Ablesung notiert man den Barometerstand und die Temperatur.

**Berechnung.** Zur Berechnung des Stickstoffgehaltes muß das abgelesene Volumen zunächst nach dem zu jedem Mikro-Azotometer gelieferten Eichungsschein korrigiert werden. Der

Eichungsschein gibt die Korrektur des Volumens nur für Zehntel- und Hundertstel-Kubikzentimeter an. Man notiert das auf den Eichungsschein angegebene Volumen und addiert die jeweiligen Tausendstel-Kubikzentimeter dazu. Von diesen korrigierten Volumen zieht man nun 2% für die raumbeschränkende Wirkung der Lauge ab, das Restvolumen wird der Berechnung der Analyse zugrundegelegt.

Man entnimmt aus der Gasreduktionstabelle in Küsters Logarithmischen Rechnungstabeln den Logarithmus des Gewichtes von einem Kubikzentimeter Stickstoff bei der gemessenen Temperatur und den gemessenen Druck, addiert dazu den Logarithmus des Volumens Stickstoff und  $1 - \text{Log. Substanz- einwaage}$ .

Die Wasserdampftension wird nicht berücksichtigt, da ein über 50%iger Lauge gemessenes Gas praktisch als trocken angenommen wird.

Beispiel einer Berechnung:

4,326 mg Substanz ergaben bei der Ablesung ein Volumen von 0,636 ccm Stickstoff bei 23° C und 749 mm Druck. Aus der Korrekturtabelle des Azotometers ergibt sich z. B. für ein Volumen von 0,63 ccm das richtige Volumen von 0,627. Das korrigierte Volumen ist sonach  $0,627 + 0,006 = 0,633$ ; von diesem korrigierten Volumen werden 2% abgezogen.

0,633	
1266	
<u>0,620 ccm Stickstoff.</u>	
log. (aus Tab. VII) 23° C, 749 mm ...	05557
log. 0,620 .....	79239
1 — log. Einwaage .....	36391
	<u>21187</u> 16,28% N.

Nach Abzug der 2 Volumprocente vom Stickstoffvolumen für die raumbeschränkende Wirkung der Lauge ergibt die Berechnung der Analyse in der Regel Resultate, die mit den theoretischen Werten innerhalb 0,2% übereinstimmen; Werte innerhalb 0,1% sind sehr häufig. An dieser Stelle sei bemerkt, daß bei ausgezeichnet entlüfteten Apparaturen, welche kleinste Mikroblasen geben und deren vorbehandeltes Verbrennungsrohr (eventuell Vakuum) eine Vergrößerung der Mikroblasen beim Erhitzen kaum zuläßt, die Stickstoffwerte zu nieder ausfallen, wenn man die vorgeschriebenen 2% in Abzug bringt. Unter diesen Versuchsbedingungen kommt man dem theoretischen Werte nahe, wenn man vom abgelesenen Volumen nur 1% in Abzug bringt.

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß bei der Preglschen Apparatur durch das deutliche Größerwerden der Mikroblasen beim Erhitzen eine Fehlerquelle gegeben ist, welche durch den Abzug von 2% für die raumbeschränkende Wirkung der Lauge kompensiert wird. Nach Untersuchungen von O. R. Trautz<sup>1)</sup> ist die richtige Korrektur für das Volumen 0,8%.

### Erfahrungen aus der Praxis.

Die Durchführung der Mikro-Dumas-Bestimmung bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Fehlergebnisse können hervorgerufen werden durch Nichteinhalten des vorgeschriebenen Gastempos, durch Undichtheit in den Schläuchen oder feine Risse im Verbrennungsrohr. Auch Verunreinigungen der beweglichen Rohrfüllung (Kupferoxyd) können Fehlergebnisse bedingen. In solchen Fällen kocht man das Kupferoxyd mit Essigsäure aus und glüht es später gründlich in einer Nickelschale. Bei guter Instandhaltung der Apparatur und Einhaltung der Arbeitsvorschrift sind jedoch solche Vorkommnisse sehr selten.

Sollten sich trotz Einhaltung aller Bedingungen erhöhte Stickstoffwerte ergeben, so empfiehlt es sich, beim Ausspülen des Verbrennungsrohres mit Kohlendioxyd das Vakuum anzuwenden (s. S. 63).

*Die korrekte Durchführung der Mikro-Dumas-Bestimmung bietet noch keine Gewähr für die Richtigkeit der Ergebnisse.* Die Methode versagt gelegentlich bei schwer verbrennbaren Stoffen. Es kann dann zu einer unvollkommenen Verbrennung der Substanz bzw. zur Bildung fast unverbrennbarer stickstoffhaltiger Kohle kommen, wodurch zu niedere Stickstoffwerte bedingt sind.

Zur richtigen Durchführung solcher Analysen wird der Zusatz von Kaliumchlorat empfohlen, welches nach der Einwaage dem Kupferoxyd-Substanzgemisch beigemischt wird. Durch die Sauerstoffentwicklung soll der Verbrennungsvorgang quantitativ verlaufen. *Wie praktische Erfahrungen zeigen, darf man nach Zusatz von Sauerstoff abgebenden Substanzen auf korrekt ausfallende, ständig reproduzierbare Stickstoffwerte nicht rechnen.*

Was den Zusatz von Kaliumchlorat anlangt, so ist zu bedenken, daß diese Substanz schon längst zerfallen ist, ehe es zum Glühen des Rohres und somit zur Verbrennung der stickstoffhaltigen Kohle kommt. Wesentlich besser wäre der Zusatz von reinstem feingepulverten Kaliumbichromat oder Bleichromat, welche erst bei Weißglut zerfallen, jedoch bei Gegenwart organischer

---

<sup>1)</sup> l. c.

Substanzen leicht Sauerstoff abgeben. Praktisch zeigt sich, daß keines der Präparate geeignet ist, die Schwierigkeiten bei der Dumas-Bestimmung zu beheben.

Bei Anwendung geringer Mengen von Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat ist die völlige Verbrennung der Substanz nicht gewährleistet; die Werte werden höchstens um einige Zehntelprozente erhöht. Gibt man ausreichende Mengen dieser Präparate zu, so erhält man bedeutend erhöhte Stickstoffwerte, welche jedoch bei den einzelnen Analysen um mehrere Prozente schwanken. Da Substanzen, die sich mit Kupferoxyd allein richtig verbrennen lassen, bei Zusatz von Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat erhöhte Stickstoffwerte ergeben, ist anzunehmen, daß entweder eine quantitative Zurückhaltung des Sauerstoffes im Bereiche der glühenden Kupferschicht nicht erfolgt oder bei schwer verbrennbaren Stoffen, die den Sauerstoff verbrauchen (vor allem bei Anwendung von Bichromat) sich reichlich Kohlenoxyd bildet, welches durch die Kupferoxydschicht nicht mehr vollkommen oxydiert wird und in das Azotometer gelangt. Auf den Zusatz von Sauerstoff abgebenden Substanzen wird man besser verzichten.

In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, die Resultate nach der Dumasmethode durch eine Bestimmung nach Kjeldahl zu überprüfen.

## Mikro-Stickstoffbestimmung, Prinzip Kjeldahl, nach F. Pregl.

Die Mikro-Kjeldahl-Bestimmung weist gegenüber der Makromethode keine wesentlichen Abweichungen auf. Die gewogene Substanz bzw. gemessene Flüssigkeit wird mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure so lange gekocht, bis das organische Material vollkommen zerstört ist. Der Stickstoff wird in Form von Ammoniumsulfat gebunden. Nach Alkalisieren der Lösung wird das Ammoniak mit Wasserdampf übergetrieben und in vorgelegter  $n/100$ -Säure aufgefangen.

Die ersten Versuche der Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl auf mikroanalytischem Wege wurden von F. Pilch<sup>1)</sup> durchgeführt. F. Pregl hat die Methode von neuem aufgegriffen und ausgearbeitet. Parnas und Wagner<sup>2)</sup> haben die Apparatur

<sup>1)</sup> Monatshefte 32, 26 (1911).

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 125, 253 (1921).