

c) So erklärt sich die beobachtete Tatsache, daß, wenn man alles auf das sorgfältigste zusammengestellt hat und bei der Ausführung der Analyse richtig vorgeht, ganze Serien von hintereinander ausgeführten Verbrennungen vorzügliche Resultate liefern, d. h. noch kleinere Abweichungen als 0·2% zeigten, während ein andermal reihenweise Mißerfolge zu verzeichnen waren, bis der ursächliche Fehler aufgefunden und behoben wurde. Bei der alten Methode war es ja auch nicht anders.

Daraus ergibt sich aber die unter allen Umständen zu beobachtende Regel, daß man vor Beginn einer jeden Serie von Verbrennungen mit der Analyse einer absolut reinen Substanz zu beginnen hat, um zu prüfen, ob sämtliche erforderlichen Bedingungen getroffen und ob der schädliche Einfluß der wichtigsten Quelle von Versuchsfehlern, das ist der Experimentator selbst, durch entsprechende Übung und Umsicht auf das notwendige Minimum herabgedrückt ist. Zu diesem Zwecke verwende ich je nach der Substanz, die verbrannt werden soll, entweder Naphtalin (bei nur C, H und O enthaltenden) oder Leuzin (bei N-, S- und halogenhaltigen) und pflege die Reihe der durchgeführten Verbrennungen unbekannter Körper wieder mit einer Probeanalyse zu beschließen. Diese „Blockierung“ erteilt den gefundenen Zahlen vollste Verlässlichkeit.

Daher ist auch dem Anfänger, der sich dieses Verfahren zu eigen machen will, zu raten, sich zuerst mit der Wage, der Wägung der Substanz und der Absorptionsapparate und der Bestimmung des Absorptionsganges des Kalirohres gründlich vertraut zu machen und schließlich, ohne vor den anfänglichen Schwierigkeiten zurückzuschrecken, ein und dieselbe Substanz, Naphtalin oder Leuzin, so lange zu verbrennen, bis nicht etwa nur eine, sondern eine Reihe von mindestens vier oder fünf aufeinanderfolgenden Analysen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen stimmen. Der Aufwand an Sorgfalt, Geduld, Ausdauer und Umsicht, der dabei notwendig war, wird reichlich durch die späteren Erfolge an anderen reinen Substanzen entschädigt.

## 2. Die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung (Mikro-Dumas).

Den ersten Versuchen in dieser Richtung lag das ursprüngliche *Dumassche* Prinzip zugrunde, wobei in einer einerseits geschlossenen Verbrennungsröhre durch Erhitzen von Magnesit Kohlendioxyd erzeugt wird. Ohne das Verfahren näher beschreiben zu wollen, sei hier bemerkt, daß mit demselben bei einer überaus großen Anzahl von Körpern höchst befriedigende Resultate erreicht wurden. Nur beim Glycyl-alanin ergab diese Methode um zirka 1·5% zu niedrige Stickstoffwerte. Die sorgfältigen Bemühungen, die Ursache dieses Defizits zu ermitteln, ergaben, daß bei fortwährender Entwicklung von Kohlendioxyd durch dauerndes Erhitzen des Magnesits mit einem in diesem besonderen Falle notwendigen dritten Brenner erst die richtigen Zahlen erhalten werden konnten. Da aber die Anwendung eines dritten Brenners nicht meinen Voraussetzungen für die

Ausbildung einer einfachen Methode entsprach, entschloß ich mich, statt dieser Kohlendioxydquelle einen *Kippschen* Apparat zu verwenden, mit dem es möglich war, von allen bisher untersuchten Substanzen richtige Stickstoffwerte zu ermitteln.

### Der Kippsche Apparat zur Entwicklung des Kohlendioxyds.

Diesem ist sowohl bei der Füllung wie später bei der Benützung eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken, denn von ihm hängt hauptsächlich das Gelingen der Analyse ab. Im Laufe der Zeit haben sich folgende Gesichtspunkte als wichtig herausgestellt:

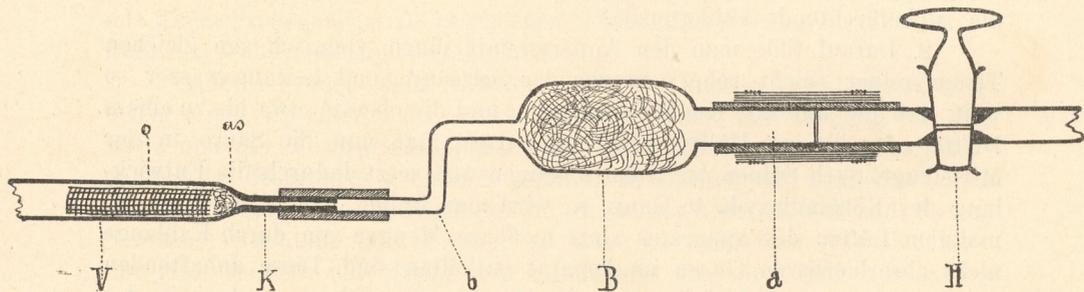
1. Fülle man die Mittelkugel des Apparates ganz voll mit klein geschlagenen Marmorstücken, die vorher sorgfältig unter der Wasserleitung gewaschen und zum Zwecke ihrer Reinigung mit etwas Salzsäure angeätzt worden sind. Man begnüge sich nicht, die Kugel des Apparates etwa nur halbvoll mit Marmorstücken anzufüllen, denn je weniger man davon hineinbringt, desto größer ist der übrig bleibende Luftraum und um so größer die zu befürchtende Fehlerquelle.

2. Darauf fülle man den Apparat mit einem Gemisch von gleichen Teilen reiner (nicht roher) rauchender Salzsäure und Leitungswasser so weit, daß die unterste Kugel davon ganz, und die oberste etwa bis zu einem Drittel oder bis zur Hälfte erfüllt wird. Läßt man nun die Säure in der Mittelkugel nach Öffnen des Hahnes steigen und setzt dadurch die Entwicklung des Kohlendioxyds in Gang, so wird man finden, daß bei noch so oftmaligem Lüften des Apparates stets meßbare Mengen von durch Kalilauge nicht absorbierbaren Gasen im Apparat enthalten sind. Diese anhaftenden Anteile von Luft sind nicht etwa im Marmor zu suchen, sondern in der verdünnten Salzsäure, welche die Bestandteile der Luft gelöst enthält. Daher muß man die Salzsäure sorgfältig nach Zusammenstellung des Apparates dadurch entlüften, daß man von der oberen Kugel aus ein haselnußgroßes Marmorstück hineinfallen läßt, welches dabei reichlich Kohlendioxyd entwickelt und dadurch die letzten Anteile von Luft aus der Salzsäure entfernt. Wenn man später durch wiederholtes, 5—10maliges Öffnen und Schließen des Hahnes die Kohlendioxydentwicklung stürmisch vor sich gehen läßt, so hat der Apparat jene Eigenschaften erhalten, welche für das Gelingen der Analyse erforderlich sind. Läßt man nämlich aus einem so vorbereiteten Apparat in das mit 50%iger Kalilauge gefüllte Mikroazotometer Blase für Blase eintreten, so verschwinden diese in der Lauge bis auf einen eben kaum noch sichtbaren Rest; wenn man ihren Durchmesser schätzungsweise auf  $\frac{1}{10}$  mm veranschlagt, so ergibt eine einfache Rechnung, daß viele Tausende solcher Blasen erforderlich sind, um das Volumen von  $0.01 \text{ cm}^3 = 10 \text{ mm}^3$ , also die letzte am Mikroazotometer überhaupt ablesbare Größe zu geben.

Größere Schwierigkeiten und Mißerfolge bereitete die Zuleitung dieses Gases zu dem Verbrennungsrohr. Anfänglich verwendete ich dazu einen

Kautschukschlauch, der mit einem Quetschhahn zum Zwecke der feineren Regulierung versehen war. Es stellte sich dabei heraus, daß, wenn dieser Schlauch tagelang unter Kohlensäuredruck gestanden hat, man damit ganz richtige Werte bei der Stickstoffbestimmung zu erhalten vermochte, während neue Schläuche im Anfang ihres Gebrauches unerwartet große Gas-mengen abgaben und daher ständig ein Zuviel an Stickstoff bei den Analysen ergaben. Aus diesem Grunde verwende ich den Kautschuk dazu, um die fest aneinander gebrachten Glasteile luftdicht zu verbinden. Zwischen dem Hahn (*H*) des *Kippschen* Apparates und dem Verbrennungsrohr verwende ich ein gläsernes Verbindungsstück (Fig. 288), welches einerseits aus dem Glasrohr (*a*) besteht von der gleichen Dimension wie der Hahn des *Kippschen* Apparates und andererseits aus einem entsprechend bajonettförmig gebogenen Glasrohr (*b*) von dem Durchmesser des hinteren Endes der Verbrennungsröhre (*V*). Der zwischen beiden befindliche Anteil (*B*) ist birnförmig

Fig. 288.



Verbindung zwischen *Kippschem* Apparat und dem Verbrennungsrohr.  
*H* Hahn des *Kippschen* Apparates. *a* Ansatzstück gleicher Dimension. *B* birnförmige Erweiterung, gefüllt mit Glaswolle und Natriumbikarbonat. *b* Bajonettrohrchen. *K* Kapillares Ende des Verbrennungsrohres. *as* Seidenasbest gestopft. *o* oxydierte Kupferspirale.

aufgeblasen, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, und hernach mit Glaswolle gefüllt. Auf diese Glaswolle wird von dem weiteren Röhrenende aus eine Suspension von Natriumbikarbonat abfiltriert und die letzten flüssigen Anteile durch scharfes Ansaugen mit der Pumpe entfernt. Man erhält dadurch im birnförmigen Zwischenstück einen feuchten Niederschlag von Natriumkarbonat auf der Glaswolle, welcher das Hinüberdringen von Salzsäurenebeln aus dem *Kippschen* Apparat verhindert. Dieses Glasstück wird nun an den Glashahn des *Kippschen* Apparates mit einem entsprechend dimensionierten stärkeren, zuvor innen mit Glycerin befeuchteten Kautschukschlauch angesteckt, so daß Glas an Glas in unmittelbarer Berührung sich befinden und zweckmäßigerweise mit mehreren Lagen eines stärkeren Papierstreifens umwickelt und fest gebunden. Durch diese Maßnahme sichert man die horizontale Richtung des bajonettförmigen Endes und durch Drehen dieses Stückes gegenüber dem Hahn kann man diesem Ende eine ver-

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:

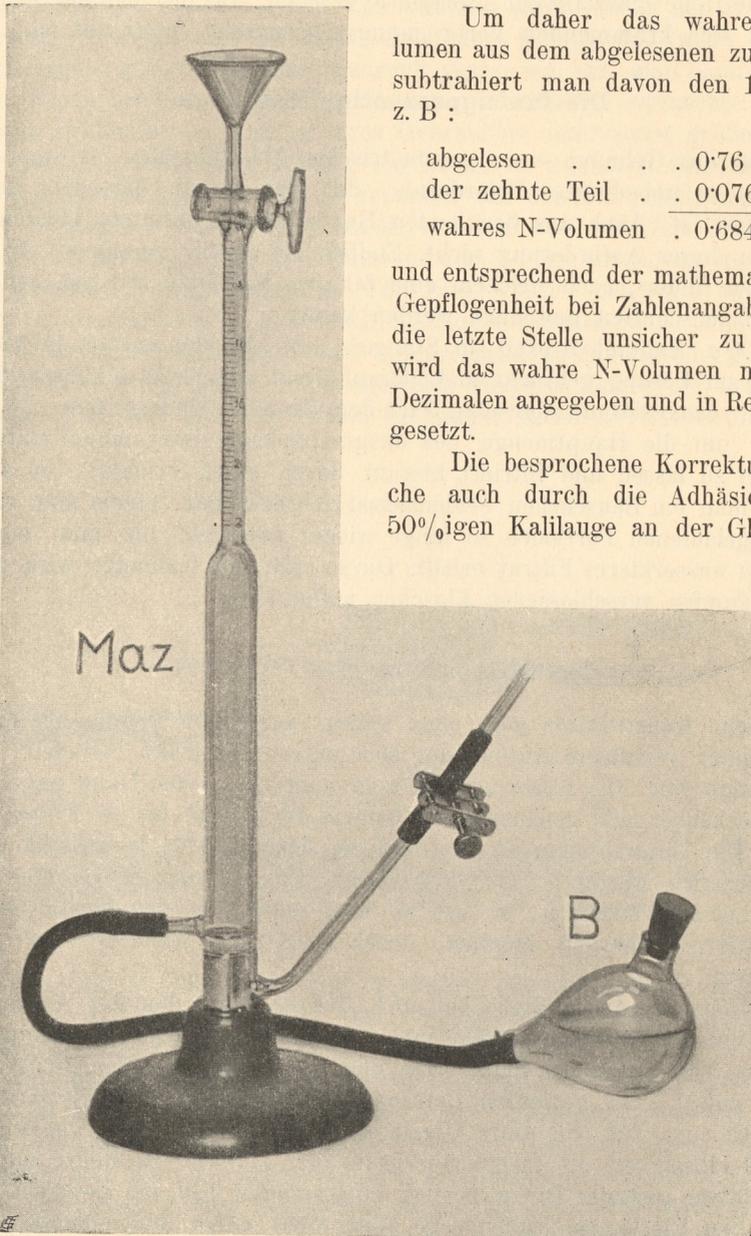
200 g Kaliumhydroxyd in Stangen (von *Merck*) werden in 198 cm<sup>3</sup> Wasser zur Lösung gebracht und hierauf 2 cm<sup>3</sup> einer heißen konzentrierten Baryumhydroxydlösung zugesetzt. Nach dem Umschütteln lasse man  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Baryumkarbonats sich absetzen zu lassen und filtrierte 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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  $1 \text{ cm}^3$  Inhalt und einer Länge von einmal  $37 \text{ mm}$  und das andere Mal von  $43 \text{ mm}$  nahezu die gleiche Korrektur bedingen.<sup>1)</sup> 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-

<sup>1)</sup> 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 $\text{mm}^2$ . . . . .	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 $\text{cm}^3$	0·9000 $\text{cm}^3$	0·89631 $\text{cm}^3$
Ein Körper mit dem wahren Gehalte von $9·00\%$ N wird in den drei Apparaten folgende Werte ergeben. . . . .	9·04%	9·00%	8·96%

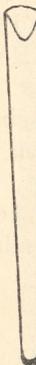
Man sieht also, daß die Differenz dieser Werte für den praktischen Chemiker gleich Null gesetzt werden muß. Überdies ist es gegenwärtig der Firma *Eger* in Graz gelungen, die Apparate so zu konstruieren, daß alle Instrumente das Volumen von  $1 \text{ cm}^3$  in einer Länge der Meßröhre von nahezu genau  $40 \text{ mm}$  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-

stanz gemischt werden soll, verwende ich ein feinblättriges, durch Aus-sieben von Kupferhammerschlag gewonnenes Präparat. Dieses hat unbedingte große Vorzüge gegenüber dem feinpulverigen Kupferoxyd des Handels, erstens weil es den Durchtritt der Gase auch ohne Rinne stets gestattet und zweitens, weil es eine geringere Menge von Luft an seiner Oberfläche absorbiert erhält wie jenes.

Vor jeder Analyse bringt man in das Verbrennungsrohr, nachdem es zuvor nur mit einem an einem Eisendraht aufgewickelten Wattebüschchen ausgeschüttelt worden, auf die darin befindliche Kupferdrahtnetzrolle eine Schicht von 2 cm groben Kupferoxyds, hierauf eine Schicht feinen Kupferoxyds von  $\frac{1}{2}$ —1 cm Länge, das durch Schöpfen mit dem offenen Ende des Rohres aus den großen Eprovetten, in welchen man sich die beiden Sorten des geglühten Kupferoxyds bereit hält, eingebracht wird. Nun setzt man den Fülltrichter (Fig. 291) aufs Rohr, der durch Ausziehen einer gewöhnlichen Eprovette bis auf einen Durchmesser von 5 mm hergestellt wird, und bringt in das Mischröhrchen durch Schöpfen soviel von feinem Kupferoxyd ein, daß es eine Höhe von etwa 5—8 mm darin einnimmt. Nach dem Aufsetzen des Korkes wird sorgfältig bis zur gleichmäßigen Verteilung geschüttelt und unter Drehen und fortwährendem Klopfen der Kork entfernt. Den Inhalt des Mischröhrchens lasse man nun durch den Fülltrichter in die Verbrennungsröhre hineingleiten, schöpfe mit dem offenen Mischröhrchen etwa die Hälfte der früher genommenen Menge Kupferoxyd, verschließe es neuerlich mit dem Kork und bringe alle im Innern des Röhrchens etwa noch anhaftenden Substanzteilchen durch Schütteln in innige Mischung mit dem Kupferoxyd, welches ebenso durch den Fülltrichter neuerlich in das Verbrennungsrohr eingebracht wird. Diesen Vorgang wiederholt man noch ein drittes Mal, worauf man sicher sein kann, daß alle bei der Differenzwägung bestimmte Substanz in das Verbrennungsrohr hineingelangt ist. Bei der beschriebenen Art der Füllung wird die nun im Verbrennungsrohr befindliche Schicht von feinem Kupferoxyd eine Länge von etwa 3—4 cm haben. Durch Schöpfen von grobem Kupferoxyd mit der Verbrennungsröhre füllt man eine Schicht von etwa 7 cm ein und bringt darauf eine 2—2 $\frac{1}{2}$  cm lange, ins Rohr leicht passende reduzierte Kupferdrahtnetzrolle ein. Das mit einer Tigelzange (*Z*) gehaltene Kupferdrahtnetzröllchen (*r*) wird in einem Bunsenbrenner zum gleichmäßigen Glühen erhitzt und in ein Reagenzglaschen fallen gelassen, in dem sich 3 Tropfen Methylalkohol oder Äthylalkohol befinden. Ein so behandeltes Röllchen kann für mindestens 10 Bestimmungen Verwendung finden, bevor es wieder reduziert werden muß. Vor völligem Auskühlen des Röllchens entfernt man es aus dem Reagenzglaschen, um die letzte Spur von anhaftendem Alkohol, die beim Versuch die Tension der Kalilauge zu ändern fähig wäre, abdunsten zu lassen und bringt es hierauf auf das grobe Kupferoxyd im Verbrennungsrohr. Nun verschließt man dieses mit dem zum Mikro-

Fig. 291.



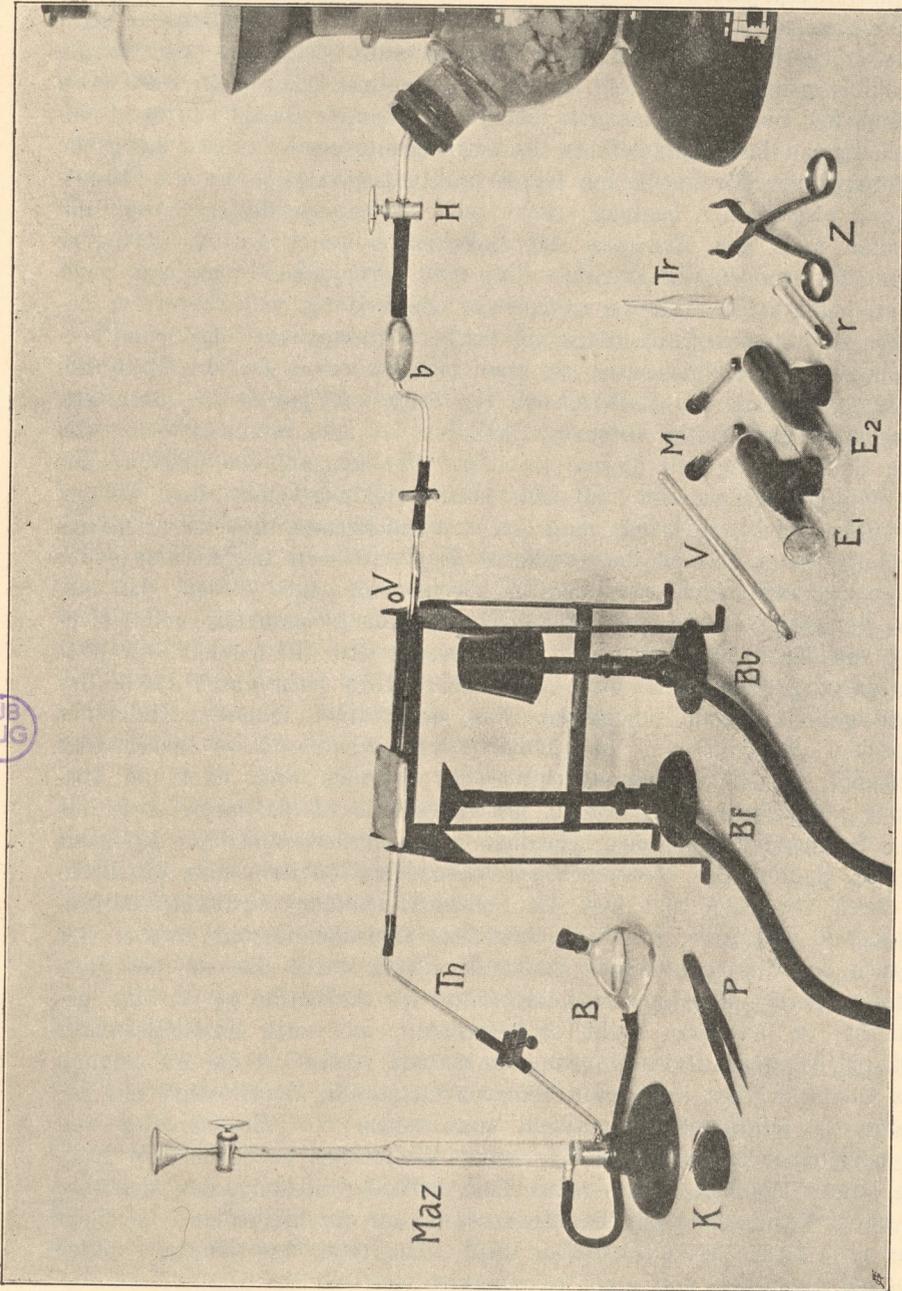
Fülltrichter.

azotometer passenden, winklig gebogenen Thermometerrohr (*Th*) mittelst eines mit Glycerin oder Wasser befeuchteten Kautschukschlauches und steckt das kapillar ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres so an das bajonettförmige Ende (*b*) des Zwischenstückes am *Kippschen* Apparat, daß innerhalb dieser Schlauchverbindung Glas an Glas fest sitzen.<sup>1)</sup> Das Verbrennungsrohr (*V*) lagert man derart auf das Verbrennungsgestell, daß die eine, dem eintretenden Gasstrom näher gelegene Seitenwand desselben mit dem an das grobe Kupferoxyd anschließenden Ende der oxydierten Spirale (*O*), die andere Seitenwand ungefähr mit dem freien Ende der reduzierten Kupferspirale (*z*) zusammenfällt. Nun öffnet man den Hahn des *Kippschen* Apparates und läßt erst einen energischen Strom von Kohlensäure durchstreichen. Nach fünf Minuten verbindet man das im Verbrennungsrohr stehende, winklig gebogene Termometerrohr mit Hilfe eines mit Glycerin innen ausgewischten, 3 *cm* langen Kautschukschlauchstückes mit dem ebenfalls winklig aufgebogenen Gaseinleitungsrohr des Mikroazotometers (*Maz*), nachdem man zuvor durch Öffnen des Hahnes an demselben die Kalilauge sich hat in die Birne völlig entleeren lassen. In dieser Zeit hat man auch die letzten in dem ganzen System befindlichen Gasreste mit Kohlensäure ausgespült. Nach Drosselung<sup>2)</sup> des Hahnes am *Kippschen* Apparat und Heben der Kalibirne füllt man diese in gewöhnlicher Weise wieder mit Kalilauge und läßt nach dem Senken der Birne (*B*) Blase für Blase langsam eintreten. Wie schon früher auseinandergesetzt, soll nun jede Blase bis auf einen eben kaum noch sichtbaren Rest in der Lauge verschwinden. Hierauf kann mit der Verbrennung begonnen werden. Ist dies jedoch innerhalb dieser Zeit nicht zu erzielen, so fährt man mit der Durchleitung von Kohlendioxyd weiter fort, bis der erwähnte Zustand erreicht ist, oder bemüht sich, die anderweitigen Gründe dieses Mißerfolges festzustellen und zu beseitigen. Hat man es erreicht, daß die eintretenden Kohlendioxydblase bis auf einen kaum sichtbaren Rest in der 50%igen Lauge verschwinden, so drosselt man, um mit der Verbrennung beginnen zu können, den Hahn des *Kippschen* Apparates fast vollständig und stellt die Flamme des Flachbrenners (*Bf*) unter die reduzierte Kupferspirale und das angrenzende grobe Kupferoxyd, welchen Teil der Röhre man zweckmäßigerweise durch ein am Verbrennungsgestell angebrachtes Drahtnetz vor zu starker Erhitzung schützt. Überdies bedeckt man diese Teile der Röhre von oben her mit einer 7 *cm* langen und 5 *cm* breiten Platte aus Asbestpappe oder Eternit. Beginnt man mit der Erwärmung des Rohres noch bei geöffnetem Mikroazotometer, wie wir anfänglich verfahren, so kann man bei neuen Röhren allerdings richtige Resultate erhalten. Da aber in öfter gebrauchte Röhren leicht Anteile der zu verbrennenden Substanz auch im vorderen Abschnitt des rauh gewor-

<sup>1)</sup> Auf die Verwendung der in der Abbildung ersichtlichen Quetschhähne verzichte ich in letzter Zeit vollkommen.

<sup>2)</sup> Ist der Durchmesser der Verbrennungsröhre größer als 8 *mm*, so schließe man den Hahn vollständig.

Fig. 292.



M i k r o - D u m a s w ä h r e n d d e r A u s f ü h r u n g ( $\frac{1}{6}$  nat. Größe).

H Hahn des Kippischen Apparates; b Zwischenstück mit Bijonetrohr; V Verbrennungsrohr; V oxydierte Kupferspirale; Th winkelig gebogenes Thermometerrohr; Maz Mikroazotometer; B Kalibrie; P Pinzette, Tiegelzange; K Kupferblock mit Aluminiumhaken und Wäggläsern; Bf Flachbrenner; fix; Bb beweglicher Brenner; r reduzierte Kupferspirale in kl. Eprouvette; Tr Fülltrichter; M Mischröhrchen; E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> zwei dickwandige große Eprouvetten mit beiden Kupferoxydsorten.

Die Anwendung der beiden auf der Abbildung ersichtlichen Quetschhähne hat sich als überflüssig erwiesen.

denen Rohres haften bleiben, fallen darin die Bestimmungen oft zu niedrig aus, und es ist daher notwendig, die Erhitzung dieses Röhrenabschnittes in

die Austreibungsperiode des Stickstoffes einzubeziehen, wie es hier angegeben ist. Die etwa noch am Kupferoxyd absorbierte Luft fällt dann praktisch nicht mehr ins Gewicht. Ist der vordere Rohrabchnitt nach etwa einer Minute ins Glühen gekommen, so stellt man den zweiten mit Schornstein versehenen gewöhnlichen Bunsenbrenner (*Bb*), dessen Flamme eben nicht leuchtend eingestellt ist, an das äußerste Ende des Verbrennungsgestelles unter das grobe Kupferoxyd vor der oxydierten Kupferdrahtnetzspirale. Sobald die Gasentwicklung abzunehmen beginnt, rückt man um einige Millimeter vor und je näher man der Mischung der Substanz kommt, um so geringere Stellungsänderungen des Brenners darf man vornehmen, wenn man nicht Gefahr laufen will, eine zu stürmische Entbindung von Gasen zu bewirken. Es hat sich als Erfahrungstatsache herausgestellt, daß eine Verbrennung dann richtig geleitet ist, wenn sich im weiten Teil des Mikroazotometers während des Entweichens von Stickstoff jeweils 3, höchstens 5 Gasblasen gleichzeitig unterwegs befinden. Ist man in dieser Weise das ganze Rohr entlang mit diesem Brenner (*Bb*) bis an den Flachbrenner (*Bf*) herangekommen und hat die Gasentwicklung einen fast völligen Stillstand erreicht, so bringt man den ersteren Brenner in seine ursprüngliche Lage unter das an das oxydierte Kupferrollchen angrenzende grobe Kupferoxyd und schiebt nun den Flachbrenner so gegen diesen, daß nun auch die ganze Länge des feinen Kupferoxyds gleichmäßig und gleichzeitig von dieser Flamme ins Glühen gebracht wird. Es handelt sich jetzt eben darum, die letzten, etwa noch nicht völlig verbrannten Reste der endgültigen Oxydation zuzuführen. Nun erst öffnet man den Hahn des *Kippschen* Apparates, so zwar, daß etwa höchstens 5—8 Blasen sich gleichzeitig im Mikroazotometer unterwegs befinden und setzt die Ausspülung des Verbrennungsrohres mit Kohlendioxyd so lange fort, bis die aufsteigenden Gasblasen plötzlich klein werden und die Kleinheit wie vor Beginn des Versuches erreichen. Nun entfernt man die Brenner durch Vorziehen und löst die Schlauchverbindung zwischen Mikroazotometer und dem winklig gebogenen Thermometerrohr, wobei der Schlauch am Mikroazotometer zu bleiben hat. Wenn die bei der Herichtung dieses Meßapparates eingefüllte Quecksilbermenge richtig gewählt ist, so hat man nicht zu befürchten, daß auch bei tiefgestellter Kalikugel äußere Luft in den Apparat eintritt, daher ist die Anbringung eines Quetschhahnes an diesem Schlauchstück völlig überflüssig. Das abgenommene Mikroazotometer stellt man neben ein Thermometer und liest nach einer halben, längstens einer Minute bei hochgehobener Kalikugel und Gleichheit der Niveaus bei vertikaler Stellung der Meßröhre und unter Vermeidung der Parallaxe sowohl im durchfallenden, vielleicht sogar noch besser im auffallenden Licht den Stand des tiefsten Punktes des Laugenmeniskus mit einer Genauigkeit von  $0.01\text{ cm}^3$  ab.

Die Zeitdauer einer derartigen Stickstoffbestimmung betreffend, ist zu bemerken, daß, wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, für die Entlüftung des Verbrennungsrohres ungefähr 4—5 Minuten, für die Verbren-

nung der Substanz einschließlich der nachfolgenden Ausspülung des Rohres mit Kohlendioxyd 5—8 Minuten erforderlich sind, so daß man für die Zeitdauer einer Stickstoffbestimmung samt Berechnung des Resultates rund  $\frac{1}{4}$  Stunde veranschlagen kann.

Aus den vielhundertfachen Erfahrungen, die ich im Laufe des verflossenen Jahres gemacht habe, möchte ich hier über einige Fehlerquellen, welche das Resultat in schädlicher Weise zu beeinflussen imstande sind, besonders hingewiesen haben.

Man findet zu hohe Stickstoffwerte:

1. wenn der *Kippsche* Apparat nicht völlig entlüftet ist;
2. wenn aus dem Verbindungsstück zwischen *Kippschem* Apparat und Verbrennungsröhre sowie auch aus letzterer die Luft nicht hinreichend durch Kohlendioxyd verdrängt worden ist; dabei sei besonders darauf hingewiesen, daß das feine Kupferoxyd des Handels eine viel größere Absorption für Gase zeigt, als das von mir verwendete feinblättrige Kupferoxyd aus gesiebtem Kupferhammerschlag;
3. wenn der Hahn des Mikroazotometers nicht sorgfältig mit einer dünnen gleichmäßigen Schichte von Vaseline überzogen und so in seine Hülse eingedrückt ist, daß er glänzt, kann es vorkommen, daß Kalilauge aus dem Trichter des Apparates in die kalibrierte Röhre eindringt und im verjüngten Teil derselben knapp unter dem Hahn haften bleibt und Gas verdrängt. Der dadurch bedingte Fehler kann je nach der Form dieses Teiles bis zu  $0.04 \text{ cm}^3$  betragen. Durch Heben der Birne und vorsichtiges Öffnen des Hahnes läßt sich die eingedrungene Kalilauge daraus wieder verdrängen und die Analyse vollends retten;
4. bei zu rasch geleiteter Verbrennung, wo in seltenen Fällen bei manchen Körpern Kohlenoxydgas oder andere, durch Kalilauge nicht absorbierbare gasförmige Verbrennungsprodukte über das glühende Kupferoxyd hinweg in das Mikroazotometer hineingelangen und so einen zu hohen Stickstoffgehalt vortäuschen können.

Der gefundene Stickstoffwert kann fälschlich zu niedrig ausfallen:

1. wenn der durch die Verbrennung vollständig entbundene Stickstoff am Ende der Verbrennung durch die nachgeschickte Kohlensäure nicht vollständig ausgetrieben wird;
2. bei unvollständiger Verbrennung der Substanz infolge nicht hinreichenden und gleichmäßigen Glühens des Rohres;
3. in ganz seltenen Fällen, wenn es zur Bildung schwerst verbrennlicher Stickstoffkohle kommt. In solchen Fällen kann folgender Kunstgriff Abhilfe schaffen: bei der Füllung des Rohres lasse man auf die oxydierte Kupferspirale zuerst einen Kristall Kaliumchlorat fallen<sup>1)</sup> und füllt es darauf in der früher angegebenen Weise. Nach vollzogener Verbrennung und bevor man mit Kohlendioxyd die Stickstoffreste aus dem Rohr entfernt, entwickelt man mit Hilfe eines dritten Brenners aus dem Kaliumchlorat Sauerstoff,

<sup>1)</sup> Siehe darüber *Holdermann* und *Scholl*. Ber. 43. S. 343.

wodurch alles während der Verbrennung reduzierte Kupfer sowie die abgechiedene Kohle völlig oxydiert werden. Bei vorsichtiger Ausführung besteht keinerlei Gefahr, daß elementarer Sauerstoff in das Mikroazotometer gelangt, weil die glühende reduzierte Kupferspirale, an der man ein querschnittweises Fortschreiten der Oxydation mit freiem Auge wahrnehmen kann, diesen Übertritt völlig sicher verhindert.

### 3. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl).<sup>1)</sup>

Die für die Bestimmung zu verwendende Substanz wird ebenso, wie schon bei *Mikro-Dumas* beschrieben, in Wägegläschen (Fig. 290) gewogen und in Verbrennungskölbchen (Fig. 293, *Vk*) eingebracht, welche aus

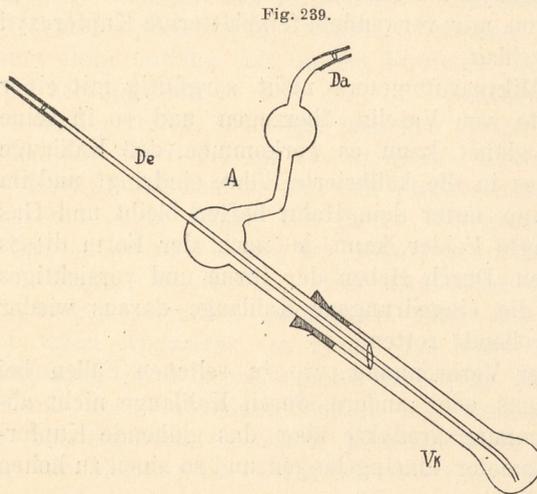


Fig. 293.

Da Ansatz zur Destillationsröhre.

Resistenzglas-Eprovetten gewöhnlicher Dimension durch Anblasen einer kleinen kugeligen Erweiterung an ihren Enden hergestellt worden sind. Nach Zufügen von etwa  $\frac{1}{2}$ —1  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure und nach Einbringen von entsprechenden Zusatzmitteln je nach Bedarf (ich gebe gewöhnlich eine Messerspitze Kaliumsulfat und ebensoviel Kupfersulfat hinzu) wird über einer kleinen Flamme der kugelige Anteil des Kolbens zur Erhitzung gebracht. Dazu bedient man sich mit größtem Vorteil des Verbrennungsgestelles, wie wir es bei der Kohlenstoffbestimmung und bei *Mikro-Dumas* verwendet haben, indem man darauf ein entsprechend gebogenes Drahtnetz legt und einen Drahtbügel unter die eine obere Schiene einklemmt, durch welchen die Verbrennungskölbchen in entsprechender Schiefelage erhalten werden. Als Heizquelle bedient man sich der beiden äußersten Flammenspitzen eines Flachbrenners, so daß man mit größter Bequemlichkeit auf einem Verbrennungsgestell mit Hilfe von zwei Flachbrennern gleichzeitig 4 Proben erhitzen kann. In der Regel geht die Zersetzung in überraschend kurzer Zeit vonstatten. Wie bekannt ist es auch oft geradezu notwendig, um den

<sup>1)</sup> Der Erste, der meines Wissens quantitative Stickstoffbestimmungen nach dem Prinzipie von *Kjeldahl* ausgeführt hat, war *Fritz Pilch*: Monatshefte f. Chemie. 32 (1911). S. 26. Sein Verfahren und die dabei verwendeten Hilfsmittel unterscheiden sich so vielfach von den hier zu beschreibenden, daß ich mich mit der Anführung begnügen darf.