

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:

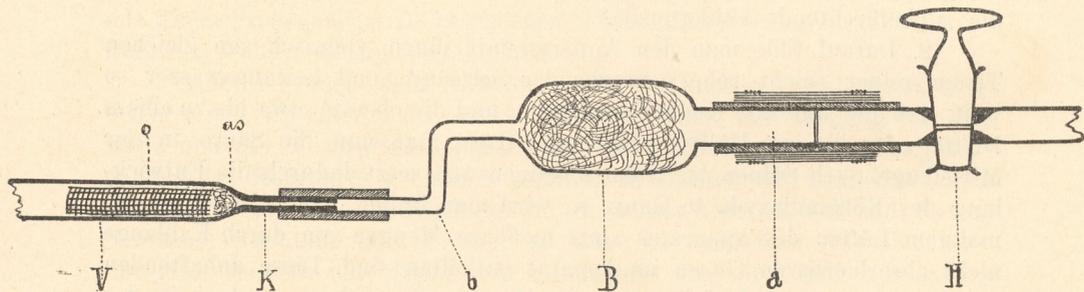
1. Fülle man die Mittelkugel des Apparates ganz voll mit klein geschlagenen Marmorstücken, die vorher sorgfältig unter der Wasserleitung gewaschen und zum Zwecke ihrer Reinigung mit etwas Salzsäure angeätzt worden sind. Man begnüge sich nicht, die Kugel des Apparates etwa nur halbvoll mit Marmorstücken 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 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 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 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.