

Kohlendioxydes, die Zuleitung bis zum Verbrennungsrohr und nach letzterem die Aufsammlung und Messung des gewonnenen Stickstoffvolumens im Präzisions - Mikroazotometer besprochen werden. Darauf folgt zum Schlusse die Beschreibung der Ausführung einer Analyse.

### Der Kippsche Apparat zur Entwicklung des Kohlendioxyds.

Da das bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung benötigte Kohlendioxyd besonders rein, d. h. ein Gas sein muß, welches bis auf einen kaum sichtbaren Rest (Mikroblasen) durch 50 proz. Kalilauge absorbiert wird, ist im Kippschen Apparate sowohl bei der Füllung als auch später bei seiner Benutzung besondere Aufmerksamkeit zu schenken. (Abb. 18, siehe S. 96.)

Um schon im Anfange der Inbetriebsetzung die Luftbestandteile möglichst rasch aus dem Apparate entfernen zu können, bringt man an das innere Ende des Glashahnes, der mittels Kautschukpfropfens in die Tubulatur der mittleren Kugel befestigt wird, ein hakenförmig gebogenes Glasrohr *h* mit einem kurzen Schlauchstück an, so daß die Gase beim Ausströmen vom höchsten Punkt der mittleren Kugel zuerst entfernt werden. Die mittlere Kugel des Apparates füllt man ganz voll mit mittelgroßen Stücken von weißem Marmor, die zuvor sorgfältig mit etwas Salzsäure angeätzt und unter der Wasserleitung gewaschen worden sind. Als Trennung gegenüber der unteren Kugel des Apparates sind Glasscherben, kurzgeschnittene Glasstäbe und Ähnliches gegenüber einer Leder- oder Kautschukscheibe zu bevorzugen. Reine rauchende Salzsäure mit dem gleichen Volumen Leitungswasser verdünnt, wird zur Füllung des Apparates von der oberen Kugel aus so weit eingefüllt, daß außer der unteren Kugel noch etwa die Hälfte oder ein Drittel der oberen Kugel davon erfüllt wird. Öffnet man nun den Hahn  $H_1$ , so entweicht Luft aus der mittleren Kugel und die Entwicklung von Kohlendioxyd kommt durch das Nachrücken der Säure in Gang. Das Gas, welches nun von dem Apparate zu erhalten ist, entspricht noch bei weitem nicht den hohen Anforderungen, die bei der Stickstoffbestimmung gemacht werden müssen; denn die Salzsäure enthält noch eine große Menge von Luftbestandteilen gelöst, welche sich dem entwickelten Kohlendioxyd beimengen. Daher

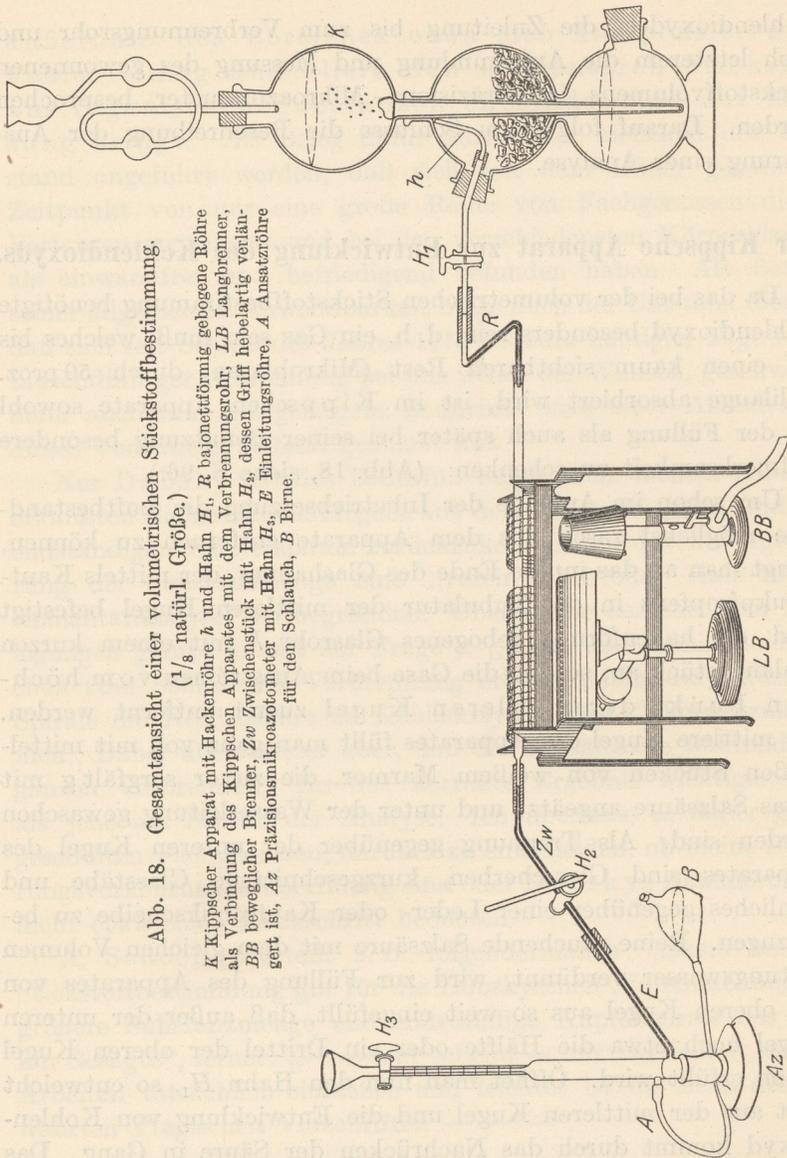


Abb. 18. Gesamtansicht einer volumetrischen Stickstoffbestimmung.

( $\frac{1}{8}$  natürl. Größe.)

*K* Kippscher Apparat mit Hackenröhre *h* und Hahn *H*<sub>1</sub>, *R* baionettförmig gebogene Röhre als Verbindung des Kippschen Apparates mit dem Verbrennungsrohr, *LB* Langbrenner, *BB* beweglicher Brenner, *Zw* Zwischenstück mit Hahn *H*<sub>2</sub>, dessen Griff hebelartig verläuft, *Az* Präzisionsmikrozotometer mit Hahn *H*<sub>3</sub>, *E* Einleitungsrohr, *A* Ansatzröhre für den Schlauch, *B* Birne.

läßt man 2 oder 3 haselnußgroße Marmorstücke von der oberen Kugel aus hineinfallen, die in dem Schafte steckenbleiben und reichlich Kohlendioxyd entwickeln. Durch dieses werden die in der Salzsäure gelösten Anteile der Luft namentlich dann vollständig entfernt, wenn man durch wiederholtes Öffnen und Schließen

des Hahnes immer neue Mengen derselben in die obere Kugel steigen läßt. Vollkommen neu hergerichtete Kippsche Apparate, welche in der geschilderten Weise behandelt worden sind, geben in der Regel ein Gas, welches noch nicht den höchsten Anforderungen entspricht; es ist daher am besten, sie 2 oder 3 Tage unbenutzt stehen zu lassen, um nach dieser Zeit durch neuerliches Hineinwerfen eines haselnußgroßen Marmorstückes von der oberen Öffnung aus die Entlüftung zu wiederholen. Neue Apparate enthalten offenbar große Mengen von Luftbestandteilen sowohl an ihren inneren Glasoberflächen wie insbesondere in der Substanz der verwendeten Kautschukpfropfen adsorbiert, die erst nach tagelanger Umspülung mit einer Kohlendioxydatmosphäre abgegeben werden. Erst nach Ablauf dieser Zeit wird man finden, daß das Kohlendioxyd fast vollständig von der Kalilauge absorbiert wird, d. h. die eintretenden Blasen verschwinden bis auf einen kaum noch sichtbaren Rest. Bei Apparaten, welche schon in Benutzung gestanden haben und nach völliger Reinigung sofort wieder gefüllt und in Betrieb gesetzt werden, ist diese Wartezeit von mehreren Tagen nicht erforderlich. Wenn man den Durchmesser dieser Mikroblasen schätzungsweise auf ein zehntel Millimeter veranschlagt, so ergibt eine einfache Rechnung, daß erst 2000 solcher Blasen das Volumen 0,001 ccm ausmachen. Unter der Voraussetzung eines Durchmessers von 0,2 mm ergeben erst 250 Blasen das Volumen von 0,001 ccm. Ist die Säure des Apparates nach längerem Gebrauch schwach geworden, so empfiehlt es sich, den Apparat derart zu entleeren, daß keine Luft in die mittlere Kugel eintritt. Dies geschieht entweder durch Aushebern der oberen Kugel des Apparates, nachdem man die Säure hat hochsteigen lassen, oder durch Ablassen der Säure aus einem Glashahn, der in der Tubulatur der unteren Kugel steckt. Die abgelassene Säure ersetzt man durch Zugießen der gleichen Menge konzentrierter reiner Salzsäure, zu deren Verdünnung der zurückgebliebene Rest der unwirksam gewordenen dient. Ihr hoher Gehalt an Chlorcalcium bietet den großen Vorteil, daß der Absorptionskoeffizient dieses Gemisches für die Bestandteile der Luft gegenüber dem einer mit reinem Wasser verdünnten Säure wesentlich herabgesetzt ist.

Die Zuleitung des Kohlendioxyds zum Verbrennungsrohr erfolgt durch ein gläsernes Verbindungsstück, welches aus einer

Thermometerröhre *R* besteht, an deren einem Ende eine Glasröhre von der gleichen Dimension angesetzt ist wie die der Röhre am Hahn des Kippschen Apparates und an dessen anderes Ende wegen der leichteren Handlichkeit und geringeren Zerbrechlichkeit des Ganzen mittels eines gut sitzenden Kautschukschlauches eine sich verjüngende Thermometercapillare angesteckt wird. Letztere besorgt den Anschluß an das Verbrennungsrohr, indem sie in die Bohrung des darin steckenden Kautschukpfropfens hineingeschoben wird. Die Thermometerröhre selbst ist je nach dem verfügbaren Platz entweder bajonettförmig gebogen, so daß der Kippsche Apparat nicht nur vom Experimentator und vom Tischrande weiter nach rückwärts, sondern auch weiter seitlich zu stehen kommt; oder die Thermometerröhre wird zweimal rechtwinkelig nach derselben Seite hin gebogen, so daß der Kippsche Apparat unmittelbar hinter dem Verbrennungsgestell Platz findet, d. h. die ganze Aufstellung erfordert dann noch weniger an Tischlänge als die früher genannte. Der erweiterte Glasansatz der Thermometerröhre wird mit einem gut passenden, innen mit Glycerin befeuchteten Kautschukschlauch an den horizontal verlaufenden Glashahn des Kippschen Apparates so angefügt, daß sich Glas an Glas in unmittelbarer Berührung befindet und mit mehreren Lagen eines starken Papierstreifens umwickelt und festgebunden, um Knickungen des Schlauchstückes zu vermeiden. Das andere Ende der Thermometerröhre, an welches die konisch verjüngte Capillare angesteckt ist, stattet man, um nachträgliche Verbiegungen des Verbrennungsrohres zu vermeiden, mit einer an ein umgekehrtes V erinnernden Stütze aus Draht aus, die ihr eine bleibende Höhenlage von 21 cm über der Tischplatte sichert.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie vom 25. November 1921 Nr. 94, Seite 586, beschreibt Schöller einen Mikro-Kippapparat, der nach seiner Schilderung außerordentlich Gutes leisten soll. Ich war bis heute leider nicht in der Lage, einen solchen in Anwendung zu ziehen, möchte aber darauf hinweisen. Aus diesem Grunde glaubte ich, die Verwendung des ursprünglichen Kippschen Apparates für die Zwecke des Mikro-Dumas ausführlich schildern zu sollen, weil seine Verbreitung gegenwärtig in den Laboratorien eine allgemeine ist.

Auf einen seltenen, aber ungemein störenden Einfluß möchte ich hier hinweisen. Schläuche, durch die Ammoniakgas geleitet

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.