

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,

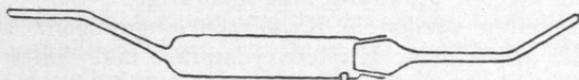


Abb. 19.

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	
0,620 ccm Stickstoff.	
log. (aus Tab. VII) 23° C, 749 mm ...	05557
log. 0,620 .....	79239
1 — log. Einwaage .....	36391
	21187 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. Fehlresultate 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 Fehlresultate 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).