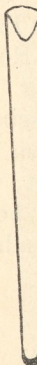
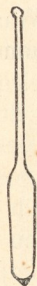


seits bis in den verjüngten Teil der Glasbirne hineinreicht. Das so beschickte Mikroazotometer kann in diesem Zustande wochenlang bereit stehen bleiben; die Füllung mit Kalilauge genügt für 12 Bestimmungen.

### 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*).

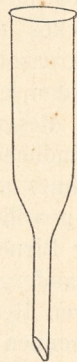
Die gesamte Länge des Verbrennungsrohres beträgt demnach 28—30 cm. Vor der ersten Verwendung schiebt man durch das Rohr bis zur Kapillare ein Bäschchen Seidenasbest und auf dieses eine in das Rohr streng hineinpassende, 2 $\frac{1}{2}$  cm lange Spirale von Kupferdrahtnetz (*O*) bis zum Asbestpfropfen. 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 ausgeschützt 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.

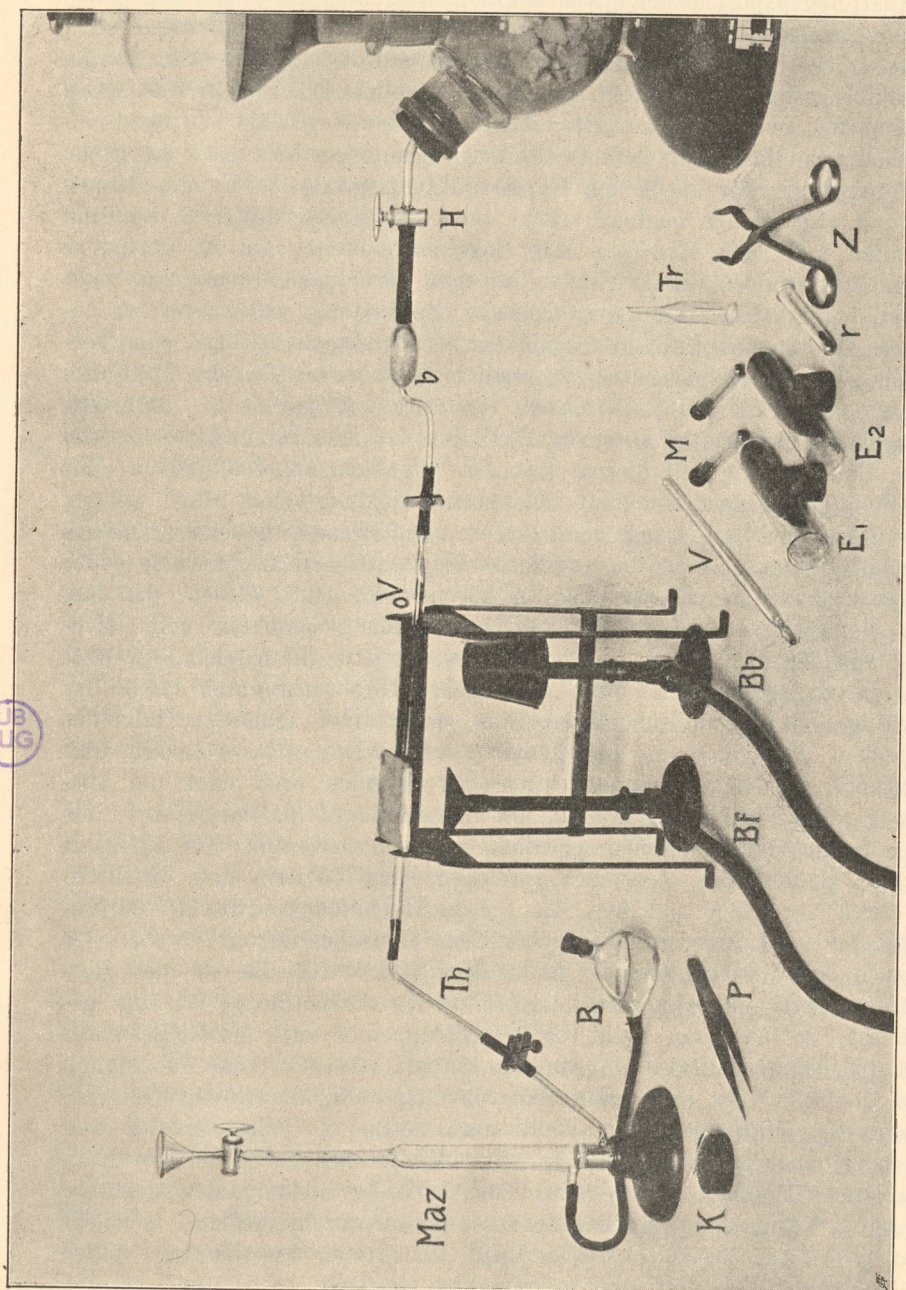


Fülltrichter.

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.



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 Bijouretrohr; V Verbrennungsrohr, darin o oxydierte Kupferspirale; Th winkelig gebogenes Thermometerrohr; Maz Mikroazotometer; B Kalibrie; P, Z Pinzette, Tiegelsange; K Kupferblock mit Aluminiumhaken und Wägetaschen; Bf Flachbrenner, fix; Bb beweglicher Brenner; r reduzierte Kupferspirale in kl. Eprouvette; Tr Fülltrichter; M Mischröhren; 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

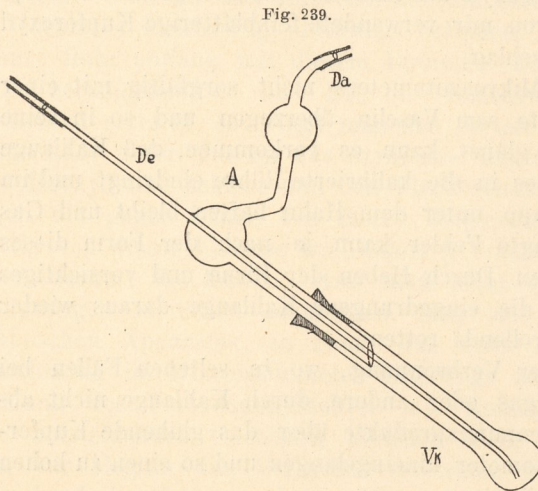


Fig. 293.

Da Ansatz zur Destillationsröhre.

Resistenzglas-Eprouvetten gewöhnlicher Dimension durch Anblasen einer kleinen kugeligen Erweiterung an ihren Enden hergestellt worden sind. Nach Zufügen von etwa  $\frac{1}{2}$ —1 cm<sup>3</sup> 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 Prinzip 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.